

Impacto do padrão de substituição na distorção do anel porfirínico e na rotação aril-porfirina em porfirinas *meso*-substituídas: Resultados DFT.

Isabelle N. Peixoto (PG)*, Clarissa Gomes de C. Maia (IC), Wallace D. Fragoso (PQ), Elizete Ventura (PQ), Silmar A. do Monte (PQ), Júlio S. Rebouças (PQ) *isabellenp@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58051-970 João Pessoa – PB (Brasil).

Palavras Chave: porfirina, DFT, modelos biomiméticos, distorção.

Introdução

A abundância na natureza, as reatividades diferenciadas e a diversidade de funções biológicas das porfirinas têm motivado uma variedade de estudos nesta classe de compostos. *Meso*-tetraarilporfirinas são comumente empregadas como modelos biomiméticos de várias hemoproteínas, tais como hemoglobina, citocromos P450 e peroxidases.¹ Deformações estruturais do anel porfirínico são, em geral, acompanhadas por profundas modificações nas propriedades físico-químicas e biológicas de metaloporfirinas e hemoproteínas. A rotação do anel arila em torno do anel porfirínico é controlada pelo tipo de substituição no grupo arila, por exemplo, *orto* substituintes conduzem a atropoisomerismo, enquanto substituintes simples em *meta* e *para* não impedem a livre rotação aril-porfirina à temperatura ambiente. O mecanismo de restrição da rotação do grupo arila sugerido é *via* um estado de transição em que o núcleo da porfirina é deformado de modo a minimizar as interações estéricas entre os substituintes *orto* (mesmo que hidrogênicos) do grupo arila e aqueles das posições β -pirrólicas da porfirina.

Neste estudo verificou-se o impacto que o padrão de substituição nas posições *meso* do anel porfirínico e as características eletrônicas do anel arila exercem sobre a distorção do macrociclo e sobre a rotação aril-porfirina.

Resultados e Discussão

Uma vez que os derivados das *meso*-tetrafenilporfirinas e das *meso*-*N*-piridilporfirinas incluem os modelos biomiméticos mais relevantes, optou-se por estudar um grupo de porfirinas contendo o anel 3-metilfenil (neutro, doador de elétrons) e outro grupo contendo o anel *N*-metilpiridinium-3-il (catiônico, retirador de elétrons) (Fig. 1). O padrão de substituição *meso* resultou em 5 compostos: 5-aril-, 5,15-diaril-, 5,10-diaril-, 5,10,15-trisaril- e 5,10,15,20-tetraarilporfirinas (Fig. 1). As barreiras rotacionais do grupo arila da posição 10 e aqueles das posições 5 ou 15 na trisarilporfirina foram calculadas de maneira independente, uma vez que estes dois conjuntos não são relacionados por simetria.

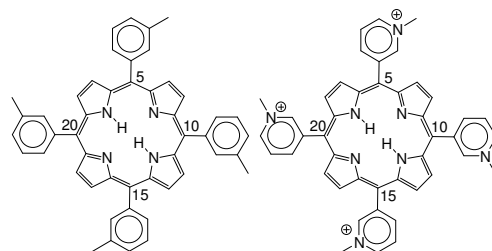


Figura 1. Duas das dez porfirinas investigadas.

Todas as estruturas e energias foram obtidas a nível DFT/B3LYP/6-31G* e os estados de transição (TS) foram confirmados através do cálculo de frequência, incluindo correções do ponto zero de energia (ZPE). A geometria de cada TS foi analisada pela metodologia de “Normal Structure Decomposition”. Os modos de deformação de cada TS e as respectivas barreiras rotacionais foram submetidas à análise de componentes principais.

Em todos os casos, a deformação preferencial e que mais contribui para as deformações fora do plano no TS é do tipo “ruffle” (B_{1u}). Esta preferência, no entanto, não é influenciada pelo caráter eletrônico do substituinte nem pelo padrão de substituição. Os modos de deformação em “hélice” (A_{1u}) e “sela” (B_{2u}) contribuem menos para a deformação global do TS e não se correlacionam com o padrão de substituição, mas são controlados pelo caráter eletrônico do grupo arila e respondem pela variação da barreira de rotação. A dependência da barreira rotacional com o padrão de substituição é invertida quando se altera o caráter eletrônico do grupo arila.

Conclusões

A barreira de rotação não pode ser descrita pelo mecanismo usual que considera apenas o grau de deformação global do anel porfirínico no TS. Embora a deformação global aumente com o número de substituintes *meso*, o ajuste fino dos modos de deformação no TS da rotação é também associado ao caráter eletrônico do grupo arila que precisa ser considerado.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPB

¹T.P Wijesekera, D. Dolphin. Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations (Ed. R.A. Sheldon), Marcel Dekker:New York, 1994, pp. 193-239.