

## Síntese e caracterização da 5,10,15,20-meso-tetrapiridil porfirina de Európio (Eu-TPyP).

Alexandre Carreira da Cruz Sousa<sup>1</sup> (PG), Tércio de Freitas Paula<sup>1\*</sup> (PQ), Jackson Rodrigues de Sousa<sup>1</sup> (PQ), Francisco Audísio Dias Filho<sup>1</sup> (PQ).

, Grupo de Bioinorgânica, <sup>1</sup>Laboratório de Materiais Inorgânicos – LAMI, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará – CEP 60455-900 – Fortaleza – Ceará – CE. (audisio@ufc.br)

Palavras Chave: Porfirinas, Európio, Luminescência.

### Introdução

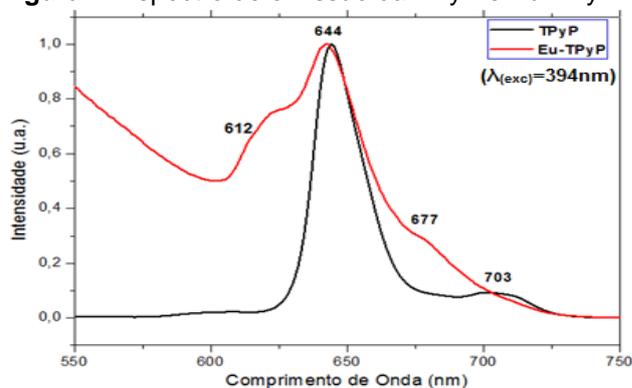
As porfirinas possuem uma estrutura macrocíclica constituída pela união de quatro grupos pirróis ligados entre si por átomos de carbono, de modo que os átomos de nitrogênio de cada grupo pirrol ficam voltados para o centro da estrutura macrocíclica. Sabe-se que as propriedades luminescentes dos lantanídeos são fortemente intensificadas quando seus íons se associam a um complexo porfirínico<sup>1</sup>, devido a fácil possibilidade de transferência de carga do anel macrocíclico, quando excitado, para o íon lantanídeo complexado ao centro do anel porfirínico, fenômeno esse denominado de Efeito Antena<sup>2</sup>. No presente trabalho, utilizou-se a 5,10,15,20-meso-tetrapiridil porfirina (TPyP) como composto de partida para a síntese do complexo európio-porfirina.

### Resultados e Discussão

O trabalho foi dividido em duas etapas, síntese e caracterização. No que se refere à síntese, testaram-se três diferentes composições, avaliando a influência dos compostos trietilamina (N(et)<sub>3</sub>) e pirrol na metalação. Partiu-se de uma mistura reacional preparada pela dissolução de TPyP e acetato de európio hidratado (Eu(Ac)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O), em solução 1:1 (v/v) de N,N-dimetilformamida (DMF) e ácido acético (HAc) previamente aquecidos (aproximadamente 120°C) e mantidos sob agitação. Os sistemas foram mantidos sob refluxo por 96 horas. Após completa dissolução da TPyP, adicionou-se lentamente acetato de európio hidratado, obedecendo a proporção estequiométrica de 1mol da TPyP para 2,5mol do metal (síntese I). Em seguida adicionou-se trietilamina até o pH do sistema se elevar até 6 (síntese II). Após adição da trietilamina, adicionou-se pirrol (síntese III). Em seguida, resfriou-se o sistema, precipitou-se os compostos obtidos com adição de água gelada, filtrou-se e lavou-se abundantemente, armazenando-os em dessecador. Caracterizou-se os compostos obtidos por meio de Análise Termogravimétrica (TG), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IR), Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia de

Ressonância Nuclear Paramagnética (EPR) e Luminescência. Analisando os espectros de emissão normalizados ilustrados na figura 1, pode-se observar o surgimento de uma banda de emissão em 612nm característica da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> do európio sugerindo que a metalação ocorreu.

Figura 1. Espectro de emissão da TPyP e Eu-TPyP.



Outra evidência da metalação reside na diferença de percentual de resíduo observado nas curvas TG dos compostos sintetizados (30 a 80%) comparados com o percentual de 1% para a porfirina livre. Essa diferença é atribuída ao Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado. A banda observada nos espectros de IR em 470cm<sup>-1</sup>, corroboram com a possibilidade de metalação já que essa região tem sido relacionada com o estiramento nitrogênio-metal. Outro resultado importante quanto à metalação reside na presença de 12 hiperfinas nos espectros de EPR. O surgimento das hiperfinas tem sido atribuído à metalação.

### Conclusões

A banda de emissão por volta de 612nm é fator que sugere fortemente a presença de európio nos compostos sintetizados. Essa observação aliada ao alto resíduo gerado na TG, ao surgimento da banda N-Metal no IR e às 12 hiperfinas no EPR, induz à suposição de que houve complexação de átomos de Eu na TPyP.

### Agradecimentos

Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Bulach, V.; Sguerra, F.; Hosseini, M. W. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, v.256, p.1468-1478.

<sup>2</sup> Kim, E. J. et al.. *Chem.Com.* **2012**, v.48, p.5611-3