Síntese, espectroscopia eletrônica e comportamento eletroquímico da mono(4-piridil)-tris(pentafluorfenil)-porfirinato de cobalto II

Sérgio Dovidauskas¹ (PQ)*, Emmanuel Z. Moreira² (PG), Cláudio R. Neri² (PQ), Sofia Nikolaou³ (PQ), Yassuko Iamamoto² (PQ) – sdovidanskas@ial.sp.gov.br

1. Instituto Adolfo Lutz – Laboratório I de Ribeirão Preto (SP); 2. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Depto. de Química – USP; 3. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP.

Palavras Chave: cobaltoporfirina, eletroquímica, espectroscopia eletrônica.

Introdução

Dentre os diversos estudos envolvendo as cobaltoporfirinas, podem ser destacados aqueles utilizando-as como catalisadores para a redução de dioxigênio. Não obstante, a participação de tais compostos em sensores vem sendo abordada, principalmente a partir do final do século passado; mais recentemente, têm sido consideradas como candidatas viáveis à estruturação de sistemas moleculares para armazenamento e operação de informações¹. Aqui, a síntese, o espectro eletrônico e o comportamento eletroquímico da mono(4-piridil)-tris(pentafluorfenil)-porfirinato de cobalto II (Co^{II}MPyTPFFP) são descritos. O interesse nesta cobaltoporfirina está relacionado ao seu possível uso como “building block” em nanoestruturas pela interação com outras unidades através do nitrogênio de seu único resíduo piridínico.

Resultados e Discussão

Co^{II}MPyTPFFP foi obtida pelo método do acetato a partir da porfirina base livre² e de acetato de cobalto II, sendo purificada por extrações com diclorometano (DCM). O espectro eletrônico em dimetilsulfóxido (DMSO) apresenta a banda Soret simétrica ($\lambda_{\text{máx}} = 414\text{nm}$, $\log \epsilon = 5,1$), e duas bandas Q sobrepostas, resultando em um $\lambda_{\text{máx}} = 529\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4,0$). Em acetonitrila (ACTN), as bandas Q aparecem sobrepostas ($\lambda_{\text{máx}} = 527\text{nm}$), mas a banda Soret ($\lambda_{\text{máx}} = 406\text{nm}$) apresenta um ombro em maior energia. Em DCM, o espectro de Co^{II}MPyTPFFP não é usual: as bandas Q aparecem sobrepostas em 548nm, mas a banda Soret apresenta-se decomposta em duas ($\lambda_{\text{máx}}$'s = 406 e 433nm); em adição, a banda N na região UV ($\lambda_{\text{máx}} = 323\text{nm}$) é claramente detectada, além de existir absorção na região 600-700nm. Estes dados sugerem que em solventes menos coordenantes é provável a co-existência das espécies [(Co^{III})⁺(MPyTPFFP)] e Co^{II}MPyTPFFP. A voltametria cíclica de Co^{II}MPyTPFFP em DMSO (perclorato de tetrabutilamônio 0,1mol.dm⁻³ como eletrólito suporte), exibiu três processos quase-reversíveis: (i) uma oxidação ($E_0' = +0,37\text{V}$), atribuída à reação Co^{II}↔Co^{III}, (ii) uma 1ª redução ($E_0' = -0,60\text{V}$), atribuída à reação Co^{II}↔Co^I; (iii) uma 2ª redução ($E_0' = -1,57\text{V}$),

atribuída à formação de porfirina radical π -ânion. Em ACTN, nas mesmas condições, não é possível observar a oxidação de Co^{II}MPyTPFFP devido ao caráter menos coordenante do solvente (observam-se as reduções em E_0 's iguais a -0,50 e -1,49V). Já em DCM, apenas é possível observar a redução Co^{II}↔Co^I ($E_0' = -0,56\text{V}$). Comparando-se este processo nos três solventes, observa-se que os potenciais de pico anódico deslocam-se para valores menos negativos na ordem DCM (-0,49V)→ACTN (-0,46V)→DMSO (-0,42V), refletindo a estabilização do ânion tetracoordenado [Co^IMPyTPFFP]⁻ (sem ligantes axiais) em função da polaridade do solvente; por outro lado, os potenciais de pico catódico deslocam-se para valores mais negativos na ordem ACTN (-0,54 V)→DCM (-0,63 V)→DMSO (-0,78 V). Nestes casos, o poder coordenante do DMSO estabiliza a forma penta-coordenada de [Co^{II}MPyTPFFP]DMSO (DMSO como ligante axial), enquanto a ACTN, de relativamente baixo poder de coordenação, não estabiliza na mesma extensão a Co^{II}MPyTPFFP, prevalecendo aqui a facilidade em solvatar o ânion [Co^{II}MPyTPFFP]⁻; finalmente, em DCM o potencial de pico catódico reflete um compromisso entre uma estabilidade conferida pela interação entre o eletrólito e a cobaltoporfirina (evidenciada por espectroscopia eletrônica) e a dificuldade do DCM em solvatar o ânion formado.

Conclusões

Co^{II}MPyTPFFP é um interessante “building block” metaloporfirínico para sistemas nanoestruturados: ao lado de um aumento da acidez de Lewis do íon Co^{II} central devido ao caráter elétron-acceptor dos 3 grupos pentafluorfenil periféricos, a espécie exibe um comportamento redox que influencia fortemente a estereoquímica em torno do mesmo íon central.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, Capes, e ao Prof. Roberto S. da Silva pelo uso do potenciostato para a realização das medidas eletroquímicas

¹ Lysenko, A. B.Z.; Thamyongkit, P.; Schimidt, I.; Diers, J. R.; Bocian, D. F. e Lindsey, J. S. *J. Porph. Phthaloc.* **2006**, *10*, 22.

² Moreira, E. Z.; Nikolaou, S. e Iamamoto, Y. *Anais do 15º Encontro Regional de Química (SBQ)*, **2005**.