

Estudo teórico (semi-empírico) e espectroscópico das interações entre porfirinas tetrassubstituídas e ciclodextrinas.

George R. S. Andrade¹ (IC), Thiago dos S. Rezende¹ (IC), L. S. Barreto (PQ) Luis E. Almeida¹ (PQ), Nivan B. da Costa Jr¹.(PQ), Iara de F. Gimenez¹ (PQ)

¹ TECMAT, Grupo de Tecnologia de Materiais, Departamento de Química, DQI, Universidade Federal de Sergipe, CEP 49100-000, São Cristóvão - SE, Brasil. *Email: gimenez@ufs.br

Palavras Chave: β -Ciclodextrina, Porfirinas tetrassubstituídas, Complexos de inclusão, Cálculos computacionais, Estudo espectroscópico.

Introdução

Porfirinas tetrarutenadas são compostos supramoleculares originados pela associação da química do rutênio com a química das porfirinas, produzindo materiais com interesses catalíticos, electrocatalíticos e fotoquímicos ⁽¹⁾. As ciclodextrinas (CD's), oligossacarídeos cíclicos naturais, apresentam sítios hidrofóbicos (cavidade) e hidrofílicos (parte externa), em solução aquosa, devido a presença e disposição de grupos OH na sua estrutura. Esta propriedade possibilita a formação dos complexos de inclusão, onde uma molécula hidrofóbica convidada ocupa a cavidade das CD's, sendo algumas das suas propriedades alteradas, tais como a solubilidade e propriedades espectroscópicas ⁽²⁾. As interações entre porfirinas e CD's são descritas em diversos trabalhos a fim de minimizar a ocorrência de agregação e para estudos da variação de propriedades espectroscópicas.

Os objetivos deste estudo foram verificar a possibilidade de formação e prever as estruturas de complexos de inclusão de porfirinas tetrassubstituídas e β -CD's, estudando-se posteriormente as propriedades espectroscópicas.

Resultados e Discussão

No estudo espectroscópico, determinou-se a absorvidade molar (ϵ) da porfirina em meio aquoso, cujos valores obtidos para log e foram 5,18; 5,58; 5,68 em 243, 290 e 415 nm, respectivamente. Por espectroscopia de absorção no UV-vis verificou-se que a adição de β -CD em meio aquoso contendo a porfirina proporciona uma progressiva diminuição da intensidade da banda situada em 290 nm e um aumento da banda de Soret em resposta à formação do complexo de inclusão.

Cálculos semi-empírico PM6 (*Parametric Method* δ), para as estruturas do de $H_2(3-TRPyP)$ e do seu complexo com duas 2β -CD's (Fig. 01b) mostram que: (i) a planaridade do anel porfirínico é afetada com a inclusão das CD's; (ii) há uma alta penetração do grupo rutenado na cavidade da CDs. As energias do estado excitado singlete calculadas utilizando a metodologia INDO/CI-S, foram utilizadas para

construção do espectro eletrônico teórico. Nota-se que a curva teórica possui um perfil semelhante ao espectro experimental, porém apresenta um deslocamento das bandas para o azul (Fig.02), provavelmente devido ao método de cálculo não considerar a presença do solvente.

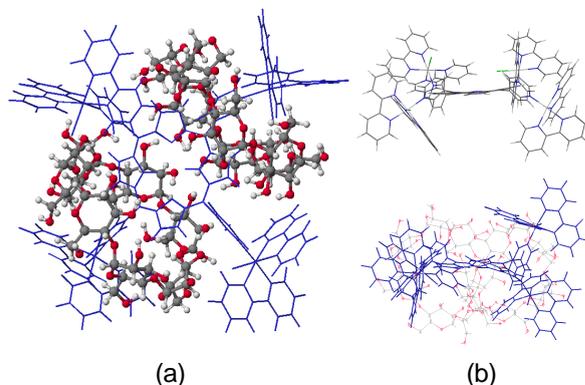


Figura 01. Complexos $H_2(3-TRPyP) - \beta$ -CD's: (a) representação estrutural dos complexos otimizados; (b) plano do anel porfirínico.

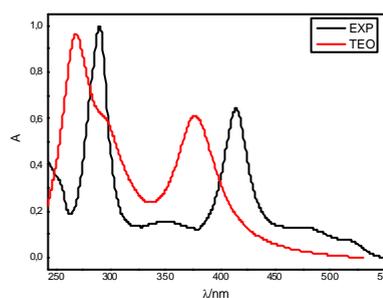


Figura 02. Espectros de absorção experimental e teórico de $H_2(3-TRPyP)/2\beta$ -CD's.

Conclusões

As mudanças espectroscópicas verificadas experimentalmente sugerem a formação de complexos de inclusão, cujas estruturas foram propostas por meio de simulação computacional.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, Prof. Dr. K. Araki (IQ/USP) e Prof. Dr. H. E. Toma (IQ/USP) por terem cedido gentilmente as porfirinas.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ I. Mayer, A. L. B. Formiga, F. M. Engelmann, H. Winnischofer, P. V. Oliveira, D. M. Tomazella, N. Eberlin, H. E. Toma, K. Araki, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2692-2642.

² J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1743-1753.