

Síntese e caracterização espectroscópica de adutos mistos envolvendo a *meso*-tetrakis(4-hidroxifenil) porfirina e ácido esquárico

Vanessa End de Oliveira*¹ (PG), Renata Diniz¹ (PQ), Maria Irene Yoshida² (PQ), Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹ (PQ)

*vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br

¹Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Departamento de Química, Juiz de Fora - MG – CEP: 36036-900.

²Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Departamento de Química, Belo Horizonte - MG – CEP: 31270-901.

Palavras Chave: Porfirina, Oxocarbonos, Espectroscopia.

Introdução

Porfirinas e seus derivados são espécies com propriedades espectroscópicas muito interessantes, tais como bandas de absorção intensas e bem definidas na região do visível, além das suas propriedades ópticas no estado excitado¹.

A *meso*-tetrakis(4-hidroxifenil)porfirina (TKP) **1** é uma importante porfirina empregada em fotossensibilizadores; apresentam versatilidade sintética, estabilidade térmica, deslocalização eletrônica acentuada e peculiares propriedades fotoquímicas².

A utilização de oxocarbonos (em especial do ácido esquárico - **2**) juntamente com esta porfirina acrescenta várias informações acerca de ambas as classes uma vez que estes dois compostos apresentam propriedades características e particularidades do ponto de vista espectroscópico.

O objetivo deste trabalho é obter informações espectroscópicas de uma nova classe de adutos conseguida a partir do trabalho em conjunto de porfirinas e oxocarbonos, além de acrescentar novas informações a cada classe em especial.

Resultados e Discussão

A porfirina utilizada neste trabalho é a *meso*-tetrakis(4-hidroxifenil) porfirina (TKP) **1** e o oxocarbono empregado para obtenção dos adutos é o ácido esquárico **2**, representados respectivamente na Figura 1. A síntese da porfirina (TKP) foi desenvolvida seguindo modificações de método da literatura¹.

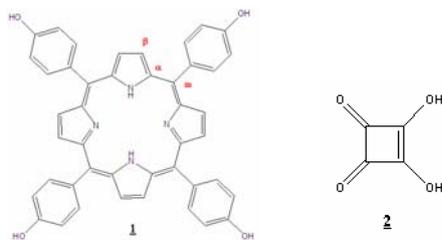
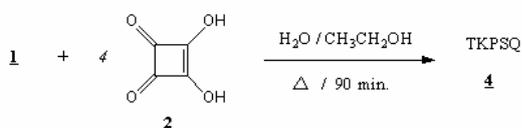
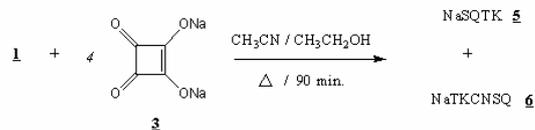


Figura 1. Representação molecular da *meso*-tetrakis(4-hidroxifenil) porfirina (TKP) **1** e do oxocarbono ácido esquárico **2**.

Foram sintetizados 3 compostos a partir dos Esquemas 1 e 2. Estes foram caracterizados por espectroscopia vibracional (IV e Raman) e eletrônica UV-vis; TG, análise elementar; para o ligante utilizou-se ainda a técnica de RMN-¹H e C13.



Esquema 1. Representação esquemática da rota sintética utilizada para obtenção do composto **4**.



Esquema 2. Representação esquemática da rota sintética utilizada para obtenção dos compostos **5** e **6**.

A modificação da síntese representada no Esquema 1 foi necessária devido a formação de vários subprodutos diminuindo, assim, o rendimento do produto de interesse. Os respectivos produtos foram purificados por coluna cromatográfica utilizando acetato de etila/metanol (98%/2%).

Os compostos apresentam elevada estabilidade térmica, demonstrada pela análise térmica com início de decomposição em temperaturas próximas a 300 °C. O composto TKPSQ (**4**) obtido na síntese Esquema 1: 1TKP.1H₂SQ.4H₂O; Rendimento: 14%. CHN: C-65,22 (66,66); H-4,73 (4,66); N-6,42 (6,48). O composto NaSQTk (**5**) obtido na síntese Esquema 2: 3TKP.2H₂SQ. 2Na₂SQ; Rendimento: 44%. CHN: C-69,50 (70,08); H-3,53 (3,81); N-6,67 (6,63). O composto NaTKCNSQ (**6**) obtido na síntese Esquema 2: 1TKP. 2Na₂SQ.1CH₃CN.2CH₃CH₂OH; Rendimento: 54%. CHN: C-64,53 (61,76); H-3,98 (4,02); N-6,47 (6,21).

Através da análise do espectro UV-vis não se observa alteração nas 5 bandas características das porfirinas, somente uma pequena elevação no valor das absorvidades molares de algumas bandas.

Os espectros vibracionais dos compostos obtidos são semelhantes ao do precursor, principalmente nos modos atribuídos ao esqueleto porfirínico³: em 730 cm⁻¹ [δ(NC_αC_β)+δ(C_αC_m)+ν(NC_α)]; 1075 cm⁻¹ [δ(C_βH)+ν(C_βC_β)]; 1605 cm⁻¹ [ν(C=C) vibrações de núcleo aromático] além de uma banda larga atribuída a δ(OH) característica da TKP. Observa-se ainda a presença de bandas fortemente ativas na Raman e inativas no IV, tal como a banda em 1540 cm⁻¹ [ν(C_βC_β)+ν(C_αC_m)+δ(C_βH)] sugerindo a manutenção da elevada simetria característica do precursor nos respectivos produtos.

Conclusões

Foram sintetizados 3 compostos inéditos formados a partir da TKP e do ácido esquárico. A caracterização mostrou que os compostos mantêm a elevada simetria característica de seus precursores evidenciada tanto através de seus espectros eletrônicos quanto vibracionais. Os compostos se organizam provavelmente através de fortes ligações de hidrogênio mantendo a macromolécula estabilizada.

Agradecimentos

CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig.

Referências Bibliográficas:

- Shi, Y.; Zheng, W.; Li, Z.; Wang, X.; Wang, D.; Qiu, Shilun.; Li, X., *Optic. Mat.* **2006**, *28*, 1178. Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335. ² Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335. Guo, H.; Jiang, J.; Shi, Y.; Wang, Y.; Liu, J.; Dong, S., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 10185. ³ Li, X.Y.; Czernuszewicz, R.S.; Kincaid, J.R.; Su, Y.O.; Spiro, T.G., *J. Phys. Chem.*, *94*, **1**, 1990.