

# Estudo Espectroscópico de Compostos Oxocarboporfirínicos Derivados da meso-(p-hidroxifenil)porfirina, Ácido Esquárico e da Base de Schiff "Salen"

Carolina Neves C. Cardoso (IC), Renata Braga Soares (IC), Vanessa End de Oliveira\* (PG), Luiz Fernando Cappa de Oliveira (PQ)

\*vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br

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

Palavras Chave: Porfirina, Oxocarbonos, Salen, 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 excitado<sup>1</sup>. A meso-(p-hidroxifenil)porfirina (TKP) **1** (Figura 1) é uma importante porfirina empregada em terapia fotodinâmica; apresenta versatilidade sintética, estabilidade térmica, deslocalização eletrônica acentuada e particulares propriedades fotoquímicas<sup>2</sup>. A utilização de oxocarbonos (em especial do ácido esquárico SQ - **2**) juntamente com a base de Schiff, N,N-bis(salicilaldeído) etilendiamina (Salen) **3** e sistemas porfirínicos acrescenta várias informações sobre a família que constituem, por se tratar de compostos com propriedades espectroscópicas muito características.

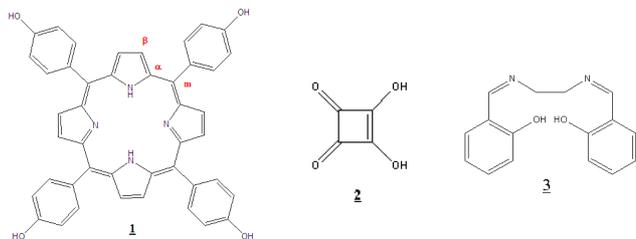


Figura 1. Representação molecular da H<sub>2</sub>TKP **1**, ácido esquárico - SQ **2** e Salen **3**.

O ligante Salen pode estabelecer, ainda, uma ponte para a transmissão dos efeitos eletrônicos entre os diferentes sistemas aromáticos, favorecendo a planaridade do sistema, conferindo, dentre outros, propriedades mesogênicas<sup>3</sup>. Neste trabalho apresentamos a síntese e a caracterização espectroscópica de derivados porfirínicos, oxocarbônicos com a base de Schiff Salen.

## Resultados e Discussões

Os compostos apresentados neste trabalho foram sintetizados pelo método de difusão líquida, utilizando como reagentes o ácido esquárico (SQ), Salen e TKP. Os compostos foram caracterizados por espectroscopias vibracional e eletrônica, análise elemental (CHN) e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Foram obtidos dois novos ligantes codificados como NiKSNQ1 e NiKSNQ2. A análise elemental sugere que o derivado NiKSNQ2 apresenta 1SQ:6Salen:2NiTKP:4H<sub>2</sub>O; e para o composto NiKSNQ1 foram calculados 6SQ: 1Salen: 1NiTKP: 15Ni.6H<sub>2</sub>O.10DMF.

Através da análise do espectro UV-Vis é possível observar que banda Soret, característica das porfirinas, não sofre alteração em relação ao ligante precursor, indicando que a porfirina não apresenta torções no plano molecular (banda em 419 nm). A formação do complexo não alterou as energias atribuídas às transições π→π\* centradas no anel fenílico (320 nm) e no grupo (C=N) em 258 nm do ligante Salen.

A análise vibracional chama a atenção para uma banda presente no espectro Raman da NiKSNQ1 em 1812 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo ν(C=O) do SQ (característico do ligante livre), que não é observada para NiKSNQ2; tal característica sugere uma possível coordenação da carbonila no

segundo composto. As vibrações do grupo fenil e esquarato - ν(C=C) - ocorrem próximas a 1608 e 1504 cm<sup>-1</sup>; no espectro de IV de ambos os compostos notam-se bandas próximas a 1509 cm<sup>-1</sup> atribuídas à deformação do grupo (CH<sub>2</sub>) do ligante Salen. A banda em 1637 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo acoplado de estiramento C=O e C=C do SQ, encontra-se deslocada 9 cm<sup>-1</sup> em relação ao precursor, sugerindo que o SQ esteja efetivamente coordenado ao metal para o complexo NiKSNQ2. O derivado NiKSNQ1 não apresenta variação da banda referente ao modo de deformação da porfirina no plano (416 cm<sup>-1</sup>) em relação à porfirina TKP metalada com níquel<sup>2</sup>. Alteração neste modo, em particular, sugere que a ligação e torção do sistema, o que, neste caso não ocorre para os adutos em estudo. Segundo Marcondes, as bandas observadas entre 447 e 781 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao ν(M-N) e sugerem a formação do complexo salen/metal, bandas estas ausentes para os compostos sintetizados.

Através da análise dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H observa-se em campo forte (-3.27 e -3.50 ppm, respectivamente para NiKSNQ1 e 2) a presença de prótons pirrólicos que confirmam a não-quelação do sistema porfirínico como sugerido pelas técnicas citadas anteriormente. No espectro de RMN de <sup>13</sup>C para o NiKSNQ1 observa-se um simpleto em 200 ppm da carbonila do SQ em campo mais fraco que o encontrado para o ligante livre, ou seja, menos blindado devido à coordenação com o metal.

As estruturas provavelmente se organizam através de ligações de hidrogênio, com o metal coordenado ao SQ através de suas carbonilas (para ambos os derivados). Pode-se ainda sugerir a interação dos átomos de nitrogênio do Salen com as hidroxilas da TKP para os dois derivados, uma vez que esta interação estabiliza o macrosistema e permite a formação do complexo.

## Conclusões

Foram sintetizados 2 compostos inéditos formados a partir da TKP, SQ e Salen. A caracterização através de espectros eletrônicos e vibracionais mostrou que não houve alteração da planaridade do sistema eletrônico do macrosistema. Os dados de RMN mostraram que a coordenação ocorre na forma de não-quelato porfirina/metal (simpleto em campo forte). Os dados espectroscópicos mostraram, ainda, a coordenação SQ/metal para os compostos que se estabilizam através de ligações de hidrogênio.

## 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.
- 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.
- ESTEVES-SOUZA, Andressa; ECHEVARRIA, Aurea; SANT'ANNA, Carlos Mauricio R. and NASCIMENTO, Maria da Graça. **Estudo experimental e teórico da redução de bases de Schiff derivadas da 3,3-difenilpropilamina**. *Quím. Nova* [online]. 2004, vol.27, n.1, pp. 72-75. ISSN 0100-4042.