

# Síntese e Estudo Espectroscópico de Adutos Oxocarboporfirínicos Derivados da meso-piridilporfirina e do Ácido Esquárico

Vanessa End de Oliveira<sup>\*1</sup> (PG), Renata Diniz<sup>1</sup> (PQ), Maria Irene Yoshida<sup>2</sup> (PQ), Luiz Fernando Cappa de Oliveira<sup>1</sup> (PQ)

<sup>\*</sup>vanessaenddeoliveira@yahoo.com.br

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

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

Palavras Chave: Porphirina, Oxocarbonos, Espectroscopia, oxocarboporfirínicos.

## Introdução

Porfirinas pertencem a uma classe de compostos que exibem interessantes propriedades espectroscópicas, dentre estas, se salientam os característicos perfis eletrônicos com bandas definidas na região do visível, além das suas excepcionais propriedades ópticas<sup>1</sup>.

A meso-piridilporfirina (TPyP) **1** é uma importante porfirina empregada em fotossensibilizadores; apresenta versatilidade sintética, estabilidade térmica, excelente deslocalização eletrônica fornecendo interessantes propriedades fotoquímicas<sup>2,3</sup>.

A utilização de oxocarbonos (em especial do ácido esquárico SQ - **2**) juntamente com esta porfirina gera uma nova classe de compostos nomeados de derivados oxocarboporfirínicos. O estudo em questão acrescenta várias informações sobre ambas as classes uma vez que estas mesmo apresentando dimensões extremamente distintas demonstram propriedades características e particularidades do ponto de vista espectroscópico.

Neste trabalho, objetiva-se obter informações espectroscópicas de uma nova classe de adutos preparada a partir da reação em conjunto de porfirinas e oxocarbonos com alguns metais da primeira série de transição.

## Resultados e Discussão

A porfirina utilizada neste trabalho é a meso-piridilporfirina (TPyP) **1** e o oxocarbono empregado para obtenção dos adutos é o ácido esquárico **2**, representados respectivamente na Figura 1. As sínteses das metaloporfirinas de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> foram desenvolvidas seguindo modificações de método da literatura<sup>3</sup>.

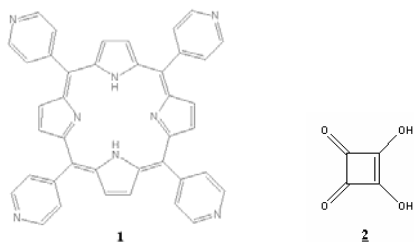


Figura 1. Representação molecular da meso-piridilporfirina (TPyP) **1** e do oxocarbono ácido esquárico SQ - **2**.

Foram sintetizados 8 compostos, sendo 4 novos derivados oxocarboporfirínicos, caracterizados por espectroscopia vibracional (IV e Raman) e eletrônica UV-vis; análises elementar e térmica; RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Os adutos foram sintetizados a partir de suas respectivas metaloporfirinas através de refluxo dos precursores durante 4 dias. Os respectivos produtos foram purificados por recristalização utilizando acetato de etila/metanol (9:2).

Os compostos apresentam elevada estabilidade térmica, demonstrada pela análise térmica com início de decomposição em temperaturas próximas a 300 °C. Através da análise do espectro UV-vis observa-se que o aduto CoPyPSQ apresenta espectro mais diferenciado (com apenas uma banda bem definida em 545 nm) em relação aos precursores (que apresenta 3 bandas alargadas), aliás, o valor de

absortividade molar é 10 vezes maior que o da banda em 516 nm – a mais intensa. As bandas Q para os adutos

de cobalto e níquel mostraram transições com valores energéticos muito próximos (545/586 nm para CoTPyPSQ e 515/541 nm para NiTPyPSQ. As porfirinas CoPyPSQ e ZnPyPSQ apresentaram expressivos deslocamentos nos valores de comprimento de onda (de 416 para 432 nm e de 416 para 427 nm, respectivamente). Provavelmente os planos porfirínicos encontram-se distorcidos, no caso do aduto com cobalto isto ocorre, provavelmente, devido a uma forte interação metal/esquarato. Para o aduto com zinco o deslocamento é o mesmo de sua metaloporfirina (ZnTPyP) e, portanto, associado a quebração do anel.

Os espectros vibracionais dos compostos obtidos são semelhantes ao do precursor, principalmente nos modos atribuídos ao esqueleto porfirínico<sup>3</sup>: em 730 cm<sup>-1</sup> [ $\delta(\text{NC}_\alpha\text{C}_\beta) + \delta(\text{C}_\alpha\text{C}_m) + \nu(\text{NC}_\alpha)$ ]; 1075 cm<sup>-1</sup> [ $\delta(\text{C}_\beta\text{H}) + \nu(\text{C}_\beta\text{C}_\beta)$ ]; 1605 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  vibrações de núcleo aromático] além de uma banda larga atribuída a  $\delta(\text{OH})$  característica do SQ. Observa-se ainda a presença de bandas fortemente ativas na Raman e inativas no IV, tal como a banda em 1540 cm<sup>-1</sup> [ $\nu(\text{C}_\beta\text{C}_\beta) + \nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m) + \delta(\text{C}_\beta\text{H})$ ] sugerindo a manutenção da elevada simetria característica do precursor nos respectivos produtos. Observa-se um alargamento de todo espectro para todas estas porfirinas (M-TPyPSQ e M-TTPSQ), promovido por fortes ligações de hidrogênio oriundas da inserção do novo ligante o oxocarbono ácido esquárico. A região entre 1700 e 1300 cm<sup>-1</sup> referente aos vários modos acoplados do esquarato e da porfirina são os mais influenciados pelas interações de hidrogênio.

Os dados de RMN de <sup>13</sup>C sugerem uma alteração na blindagem efetiva sobre os átomos de carbono porfirínicos e do SQ (tais sinais ocorrem em campo mais alto, portanto, maior blindagem). Esta blindagem pode ser justificada pela coordenação do oxocarbono ao respectivo metal, uma vez que o SQ é aceptor de elétrons e estaria promovendo um direcionamento da densidade eletrônica da periferia para o centro do macrociclo. Tal fato pode explicar um deslocamento de ca. 5 ppm do carbono do grupo CO do ácido para campo forte, devido à proximidade deste ao centro da porfirina (sofrendo efeitos de blindagem da corrente do macrosistema).

## Conclusões

Foram sintetizados 4 compostos inéditos formados a partir da TPyP 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 apresentam o metal coordenado ao SQ em suas posições axiais (em uma geometria do tipo bipirâmide de base quadrada); organizam-se provavelmente através de fortes ligações de hidrogênio, mantendo assim a macromolécula estabilizada.

## Agradecimentos

CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig.

Referências Bibliográficas:

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., *Coord. Chem. Rev.*, 77, 1998, 347. Kalyanasundaram, K.; *Inorg. Chem.* 23, 1984, 2453.

<sup>3</sup> Fleischer, E.B.; *Inorg. Chem.*, 3, 1962, 493.