

Triazeno-Porfirinas: Uma Nova classe de materiais

Bernardo A. Iglesias (PG)^{1*}, Koiti Araki (PQ)¹, Henrique E. Toma (PQ)¹, Manfredo Hörner (PQ)²
Iglesias@iq.usp.br

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes 748, CEP 05508-900, Cidade Universitária, São Paulo, SP.

²Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, Av. Roraima 1000, CEP 97110-970, Santa Maria, RS.

Palavras Chave: Porfirinas, Triazenos, Química Supramolecular.

Introdução

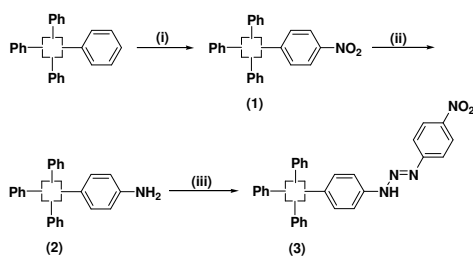
As porfirinas têm sido usadas, de um modo geral, como blocos de construção dos mais variados sistemas, desde os mais simples até outros mais organizados e complexos¹; fato atribuído diretamente as suas propriedades fotoquímicas, catalíticas e electrocatalíticas, aliadas a facilidade de modificação de sua estrutura por meio da incorporação de diversos grupos substituintes às posições *meso*-, *meso*-aril- e β - do anel porfirínico².

Triazenos são moléculas do tipo R–N=N–NH–R (R = aromáticos). O triazeno apresenta equilíbrio ácido-base e pode atuar como ligante de íons de metais de transição, além de apresentar reconhecida atividade biológica. Neste trabalho serão descritos a síntese e caracterização da mono-triazenoporfirina por métodos espectroscópicos e eletroquímicos.

Resultados e Discussão

A triazeno-porfirina foi sintetizada em três etapas: **1ª**) Mono-nitração da **TPP**; **2ª**) Redução do grupo **NO₂** ligado à fenila terminal e **3ª**) Síntese da Mono-triazeno-porfirina por acoplamento entre um sal de diazônio e a amina primária terminal.

A **[MNPP]** (**1**) foi sintetizada através da reação de **TPP** com NaNO₂ em meio ácido, mediante ataque eletrofílico dos íons nitrônio (NO₂⁺) na posição *para* dos anéis fenila, seguida da reação de redução com SnCl₂·2H₂O, em HCl gerando **[MAPP]** (**2**), e posterior acoplamento do sal de diazônio da 4-nitroanilina, em meio ácido, gerando a **[MTriazPP]** (**3**) como mostrado na **Figura 1**.



(i) 6 equiv. NaNO₂, TFA, 3 min.; (ii) 18 equiv. SnCl₂·2H₂O, HCl, refluxo, 2 hs; (iii) 15 equiv. NaNO₂, HCl, NaOH 1M;

Figura 1. Síntese da mono-triazeno-porfirina (**3**).

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A triazeno-porfirina foi caracterizada por espectroscopia UV-vis e de fluorescência, infravermelho, ¹H-RMN e espectrometria de massas. Os espectros de massas da **[MTriazPP]** é mostrada na **Figura 2**. O pico em *m/z* 149 corresponde ao cátion 4-nitrofenildiazônio, enquanto o pico em *m/z* 615 corresponde ao fragmento da **TPP** protonada.

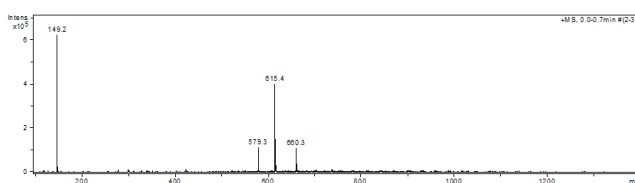


Figura 2. Espectros de massas da mono-triazeno-porfirina, no modo positivo.

Logo, pode-se concluir que a triazeno-porfirina é relativamente instável em fase gasosa, sofrendo fragmentação principalmente da ligação fenil-triazeno, gerando o fragmento de **[TPP-H⁺]** e o respectivo sal de diazônio.

Conclusões

Os resultados de caracterização foram consistentes com a estrutura proposta. As propriedades ácido-base, e os espectros de absorção e de fluorescência foram consistentes com a presença da porfirina ligada ao grupo triazeno, indicando que a rota sintética foi adequada para a obtenção de uma nova classe de materiais porfirínicos, com possíveis aplicações como sensores amperiométricos.

Agradecimentos



¹ Smith, K.; *et al.*; *The Porphyrin Handbook*; Academic Press, **2000**, Vol.1.

² Ostrowski, S.; *et al.*; *Tetrahedron*; **2004**, *60*, 11951-11957.