

# Comportamento eletrônico e eletroquímico da cobaltotetrafenilporfirina e seus adutos com pirazina, 4,4'-bipiridina e 4,4'-bipiridilacetileno.

Márcia Regina Cordeiro\*<sup>1</sup> (PQ), Tássia Joi Martins<sup>2</sup> (PG), Wania da Conceição Moreira<sup>2</sup> (PQ)

\*marcia.unifal@gmail.com

(1) Universidade Federal de Alfenas – Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700, Centro – Alfenas-MG CEP 37130-000

(2) Universidade Federal de São Carlos – Rod. Washington Luis, km 235 – São Carlos-SP CEP 13565-905

Palavras Chave: Cobaltotetrafenilporfirina, eletroquímica, ligantes.

## Introdução

Compostos macrocíclicos tetrapirrólicos, tais como ftalocianinas e porfirinas, têm recebido especial destaque por suas aplicações como sensores, agentes na terapia fotodinâmica do câncer, catalisadores, dispositivos semicondutores, etc. Além disso, há um crescente interesse na formação de arranjos mistos destes complexos, visando ampliar suas propriedades eletrônicas e de semicondução. Para tal, os comportamentos eletroquímico e eletrônico de cada unidade devem ser extensivamente estudados.



Figura 1. [CoTPP].

Neste trabalho, serão apresentados os resultados eletroquímicos e eletrônicos de quatro compostos: cobaltotetrafenilporfirina [CoTPP] (1) (Figura 1), [CoTPP(py<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (2), [CoTPP(bipy)<sub>2</sub>] (3) e [CoTPP(bpac)<sub>2</sub>] (4) (py<sub>2</sub> = pirazina; bipy = 4,4'-bipiridina; bpac = 4,4'-bipiridilacetileno).

## Resultados e Discussão

A síntese dos adutos foi feita pelo método de Hanack<sup>1</sup> e o bpac pelo método descrito por Tanner<sup>2</sup>.

Na tabela 1 são apresentados os máximos de absorção e os coeficientes de extinção molar para cada complexo. Pode-se observar as bandas típicas do anel TPP, permitidas pelas regras de seleção, referentes às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Tabela 1. Máximos de absorção e coeficientes de extinção molar para as espécies 1, 2, 3 e 4.

	$\lambda$ (nm) / $\xi$	$\lambda$ (nm) / $\xi$	$\lambda$ (nm) / $\xi$
1	412 / $2,5 \times 10^5$	524 / $1,1 \times 10^4$	587 / $1,5 \times 10^3$
2	415 / $4,1 \times 10^5$	520 / $1,4 \times 10^4$	588 / $2,5 \times 10^3$
3	414 / $4,9 \times 10^5$	521 / $2,5 \times 10^4$	588 / $4,7 \times 10^3$
4	417 / $1,3 \times 10^5$ 434 / $1,2 \times 10^5$	515 / $7,5 \times 10^3$ 550 / $1,1 \times 10^4$	587 / $5,3 \times 10^3$

A coordenação com os ligantes axiais afeta de modo distinto as transições eletrônicas do anel TPP. Os complexos 2 e 3 apresentam propriedades semelhantes. Entretanto, o complexo 4 apresentou deslocamento batocrômico de 5 nm e novas absorções em 434 e 550 nm. Estas bandas podem estar relacionadas ao desdobramento do nível

eletrônico e formação do éxciton. Não se observou variação significativa nos valores de  $\epsilon$ .

Na tabela 2 são apresentados os pares redox dos processos de oxidação/redução dos complexos 1, 2, 3 e 4. Estes correspondem a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> oxidação do anel TPP (A e B) assim como o processo redox  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  (C). O par 0,62/0,51 V (C'), observado em 1, pode estar relacionado à oxidação do cobalto, em uma molécula de CoTPP ligada a CO, cuja coordenação pode mudar o ambiente químico do centro metálico. O mesmo efeito pode ser observado nos outros complexos.

Tabela 2. Potenciais de pico para a oxidação/redução dos complexos 1, 2, 3 e 4.

	1	2	3	4
A	1,31/ 1,23	1,43/1,34	1,51/1,36	1,22/1,37
			1,42/?	
B	0,97/ 0,88	1,08/0,86	1,15/1,05	1,04/1,04
			1,01/?	
C	0,81/ 0,71		0,81/?	0,83/?
C'	0,62/ 0,51	0,67/0,55	?/0,29	?/0,36
		0,39/?	?/0,004	
	-0,15/0,11	-0,06/0,02	0,09/-0,18	

Os valores de  $E_p$  para o anel TPP são extremamente sensíveis a presença de outros ligantes. A formação dos adutos da CoTPP levou ao deslocamento nos potenciais de pico enquanto observou-se ainda, o desaparecimento de alguns processos na faixa de potencial investigada.

## Conclusões

A formação dos adutos altera os níveis energéticos do anel TPP e as modificações foram dependentes do tamanho do ligante coordenado. Os processos redox do complexo 1 foram mais afetados pela coordenação axial. Os ligantes py<sub>2</sub> e bipy tornam os processos redox do anel TPP mais energéticos, enquanto que para o bpac observa-se a maior facilidade de oxidação/redução.

## Agradecimentos

FAPESP, FAPEMIG e CNPq.

<sup>1</sup> Schneider, O.; Hanack, M.; *Chem. Beris.*; **1983**; *116*, 2088.

<sup>2</sup> Tanner, M.; Ludi, A. *Chimia*; **34**; **1980**; 23-24.