

Efeito do solvente e do contra-íon no potencial redox Mn(III)/Mn(II) para a série de porfirinas Mn(III)(Br_xT4CMPP)Cl (com x = 0, 2, 4, 6 ou 8).

Dayse CarvalhoDa-Silva*¹ (PG), Camila Soares Monteiro¹ (IC), Paulo Jorge Sanches Barbeira¹ (PQ), Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho¹ (PQ), Júlio Santos Rebouças² (PQ), Ynara Marina Idemori¹ (PQ).
daysecsm@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química – ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais

² Departamento de Química – CCEN – Universidade Federal da Paraíba.

Palavras Chave: Porfirinas β-bromadas, eletroquímica, Mn-porfirinas.

Introdução

As porfirinas são compostos eletroativos que sofrem múltiplos processos redox, dependentes da janela de potencial do solvente utilizado, do tipo do macrociclo e/ou do tipo de ligante axialmente coordenado.¹

Nessa perspectiva, para conseguirmos um novo complexo, a ser usado como catalisador em reações de oxidação de substratos orgânicos, torna-se relevante que os potenciais redox centrados no íon metálico sejam determinados. Nosso trabalho tem o objetivo de avaliar a relação entre o número de substituintes bromo e o potencial de redução Mn(III)/Mn(II) para a série de porfirinas Mn(III)(Br_xT4CMPP)Cl (com x = 0, 2, 4, 6 ou 8)² derivadas da 5,10,15,20-tetraquis(4-carbometoifenil)porfirina, H₂T4CMPP.

Resultados e Discussão

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em dimetilsulfóxido (DMSO), *N,N*-dimetilformamida (DMF) ou diclorometano (DCM) usando 0,1 mol/L de tetrafluoroborato de tetra-*n*-butilamônio (eletrólito) e 0,5 mmol/L da Mn(III)(Br_xT4CMPP)Cl. O potencial de meia-onda ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$) para o processo de transferência de um elétron correspondente à redução Mn(III)/Mn(II) desta série de Mn-porfirinas está na Figura 1.

O aumento do potencial de redução Mn(III)/Mn(II) ao longo da série pode ser explicado pelo efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de bromo nas posições β-pirrólicas do macrociclo. A introdução de átomos de bromo diminui a densidade eletrônica no anel porfirínico e no centro metálico.

O deslocamento anódico do potencial de redução de Mn(III)/Mn(II), nos solventes coordenantes DMSO e DMF, apresenta uma relação não linear com o número de átomos de bromo (Figura 1), em contraposição ao comportamento em DCM. Isso sugere a presença de uma diferente distribuição de espécies contendo ou não solvente e/ou cloreto na esfera de coordenação da porfirina de manganês ao

longo da série Mn(III)(Br_xT4CMPP)Cl com x = 0 até 8.

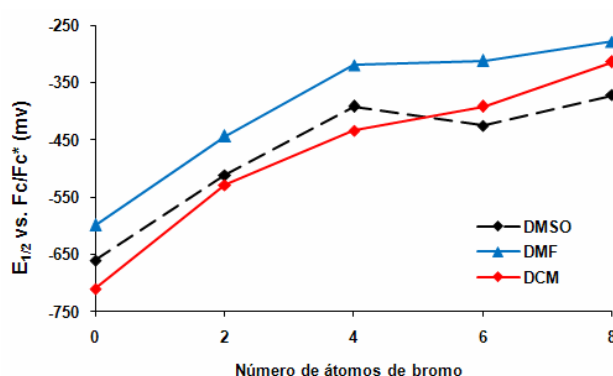


Figura 1. Relação entre o potencial de redução ($E_{1/2}$) de Mn(III)/Mn(II) versus o número de átomos de bromo no macrociclo da série Mn(III)(Br_xT4CMPP)Cl (com x = 0, 2, 4, 6 ou 8), em DMSO, DMF e DCM.

A fim de forçar a biscoordenação do íon cloreto em toda a série de porfirinas, os mesmos experimentos em DMSO foram realizados usando 0,1 mol/L de tetracloreto de tetra-*n*-butilamônio como eletrólito. Com isso, uma relação linear entre o potencial de redução ($E_{1/2}$) de Mn(III)/Mn(II) e o número de átomos de bromo foi observada.

Conclusões

Novos estudos de coordenação axial dessa série de porfirinas com DMSO estão sendo realizados em solvente não coordenante, a fim de se determinar as espécies (mono- e/ou bis-coordenada) que são formadas na presença desse solvente-ligante (DMSO).

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, UFMG, UFPB.

¹ Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E. J. *Solid. State Electrochem.* 2003, 7, 254.

² da Silva, D. C. *et al. J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 1932.