SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METALOPORFIFINAS *BIS*-FUNCIONAIS

Maísa da Cunha (PROVIC/UEPG), Maryelle Andrea Gobatto de Carvalho (PG), Jacqueline Aparecida Marques (Orientadora), e-mail: jmarques@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química; Química Orgânica

Palavras-chave: Metalporfirinas, caracterização espectroscópica, DSSCs.

Resumo

Neste trabalho efetuou-se a síntese e caracterização da metaloporfirína *bis*-funcional, para que seja utilizada para aplicação em célula fotovoltaica. Os dois primeiros derivados, precursores porfirínicos, sintetizados foram: 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) e a 5,10,15-tris-nitrofenil-20-fenilporfirina (TNTPP). A partir da TNTPP, fez-se a síntese da metaloporfirína [5,10,15-*tris*-(4-nitrofenil)-20-fenilporfirina)]cobalto(II) (CoTNTPP). Os derivados obtidos foram caracterizados por espctroscopia de na região do ultravioleta-visível, UV-Vis, e a metaloporfirina o pode ser submetida aos testes nas células solares sensibilizada por corantes (DSSCs).

Introdução

As porfirinas estão presentes em diversos organismos e possuem funções essenciais. Diversas são as aplicações, destacam-se: o uso em reações de catálise, na terapia fotodinâmica (TFD), e nas células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs). Apresentam um macrociclo central, formado por quatro anéis pirrólicos unidos por carbonos metino (CH) e podem apresentar grupos substituintes ao redor (posições β e *meso*) desse anel; quando possuem um metal coordenado no centro são chamadas metaloporfirínas, sem o metal coordenado são chamadas de base livre.

As porfirinas possuem um sistema eletrônico altamente conjugado formado por 22 elétrons π, com as transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$), as quais se encontram na faixa do visível e ultravioleta próximo, com bandas características de absorção na faixa de 350-700 nm. Milgrom (1997) menciona uma banda de intensa absorção em um comprimento de onda próximo de 400 nm, a banda *Soret*, e outras bandas na região entre 600 nm e 800 nm, as bandas Q. Pode-se observar (NASCIMENTO; BORGES; MARQUES, 2012) um espectro de absorção de UV-Vis da TNTPP, precusor da metaloporfirína de interesse nesse trabalho. O espectro absorção em diclorometano possui bandas típicas: banda *Soret* com comprimentos de onda máximo (λ_{max}) em 422 nm e absortividade molar (ε ordem 10^5); e outras quatro bandas Q, com λ_{max} em 516 nm, 551 nm, 589 nm e 646 nm. As porfirinas têm grande facilidade para ligarem-se a íons metálicos, formando quelatos. O procedimento mais comum de síntese de metaloporfirínas é a partir de uma porfirina base livre e excesso do sal do metal desejado, conforme descrito por Prakash et al. (2015), para a síntese da metaloporfirina de cobalto(II) descrita no presente trabalho.

Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando-se placas cromatográficas comerciais de alumínio impregnadas de sílica gel adsorvida da Merck (Sílica gel 60 F254 0,2 mm). Na purificação por cromatografia em coluna utilizou-se sílica gel 60 (70-230 mesh). A absorção óptica no UV-Vis foi obtida em um espectrofotômetro Cary 100 da Varian, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e 2 faces polidas. A TPP foi sintetizada pelo método Alder-Longo (1967). O Rf foi de 0,79 em clorofórmio como eluente. Para a síntese da TNTPP , usou-se a rota adaptada (NASCIMENTO; BORGES; MARQUES, 2012) de Luguya e colaboradores (2004). O Rf foi de 0,44 em clorofórmio como eluente. Para a metalação utilizou-se neste trabalho um procedimento adaptado pelo grupo (GSCECOM) do método descrito por Prakash et al. (2015). Em um balão de fundo redondo adicionou-se clorofórmio ($CHCl_3$), metanol, a TNTPP e $Co(OAc)_2.4H_2O$. Colocou-se a mistura sob agitação magnética e refluxo a uma temperatura de 55-60 ºC. A reação foi monitorada por CCD o eluente uma mistura de hexano:$CHCl_3$ na proporção 1:2 até que não visualizou-se mais a TNTPP. Removeu-se o solvente no rotoevaporador, dissolveu-se o sólido resultante em $CHCl_3$, transferiu-se para um funil de separação e lavou-se a fase orgânica com água destilada para remover o excesso de sal. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e o solvente foi removido em rotoevaporador. O Rf foi de 0,89 em diclorometano como eluente. A purificação do composto foi por cromatografia em coluna de sílica gel. A caracterização do produto final purificado foi por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Usou-se diclorometano como solvente e prepararam-se soluções do composto em diferentes concentrações.

Resultados e Discussão

O sólido seco obtido na síntese da TPP apresentou coloração púrpura. Obteve-se um rendimento de 19% da TPP. O rendimento descrito na literatura é 20% (ADLER-LONGO et al., 1967). Para a síntese da TNTPP, de acordo com descrito por Nascimento, Borges e Marques (2012) optou-se pela não utilização de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso ou argônio, como se tem em Luguya e colaboradores (2004). Obteve-se 0,209 g da TNTPP bruta como um sólido de coloração púrpura com Rf bem distinto da TPP. A etapa posterior consistiu em fazer a síntese da metaporfirina de cobalto (II) à partir da TNTPP bruta (sem purificação). Para se obter a metaloporfirína usou-se o método foi adaptado pelo nosso grupo de pesquisa (GSCECOM) do método descrito por Prakash et al. (2015). Foi obtido um sólido de coloração violeta, e apresentou coloração avermelhada quando solubilizado. Obteve-se 0,0210 g de CoTNTPP após purificação por cromatografia em coluna. A partir das caracterizações através das medidas por espectroscopia de UV-Vis em CH_2Cl_2, observou-se duas bandas típicas de metaloporfirínas: a banda Soret e uma banda Q. Para determinação da absortividade molar (ε) das bandas utilizou-se a lei de Lambert-Beer. As medidas (Figura 2) foram realizadas triplicata e os valores estão apresentados na tabela 1.

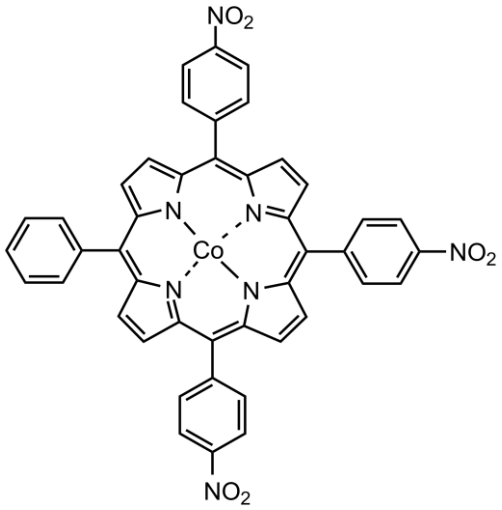
Tabela 1: Valores de absortividade molar (ε) dos comprimentos de onda máximo (λ_{max}) das bandas de absorção da CoTNTPP

	Banda *Soret*		R^2	Banda Q		R^2
Medida	λ_{max} (nm)	ε (L cm^{-1} mol^{-1})		λ_{max} (nm)	ε (L cm^{-1} mol^{-1})	

Leitura 1	415	$1,4.10^5$	0,9949		530	$1,1.10^4$	0,9942
Leitura 2	416	$1,2.10^5$	0,9949		530	$1,0.10^4$	0,9891
Leitura 3	415	$1,3.10^5$	0,9989		530	$1,2.10^4$	0,9981

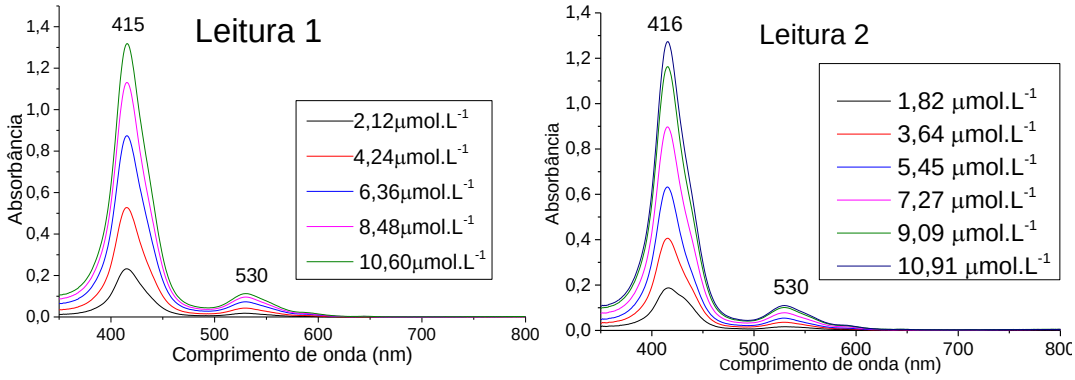
Pode-se observar que os R^2 das curvas foram satisfatórios, e as absortividades molares estão dentro dos valores esperados da ordem de 10^5 e 10^4. Comparando-se os espectros de absorção da CoTNTPP obtidos nesse trabalho, com o espectro da TNTPP da literatura (NASCIMENTO; BORGES; MARQUES, 2012), pode-se concluir que a reação foi efetiva, visto que há um deslocamento no pico máximo de absorção da banda *Soret*, típico de metaloporfirínas, segundo Soares (2005). No trabalho de Mota (2016) a banda *Soret* possui $\lambda_{máx}$:416 nm, valor próximo ao encontrado que foi de $\lambda_{máx}$:415 nm. No lugar de quadro bandas Q da TNTPP (absorção na região de menor energia), para CoTNTPP (Figura 1) há a presença de apenas uma banda Q conforme descrito em Mota (2016), no qual há porfirina metalada com cobalto, o espectro de UV-Vis possui (CH_2Cl_2) $\lambda_{máx}$: 529 nm. Portanto se pode concluir que a TNTPP sofreu reação e a porfirina encontra-se metalada. Desse modo a metaloporfirina sintetizada pode ser utilizada para os estudos nas células solares sensibilizada por corantes (DSSCs).

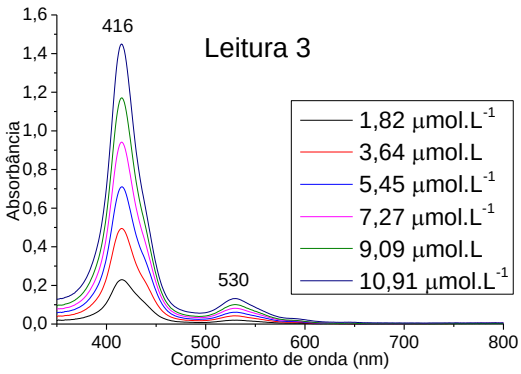
Figura 1: Estrutura da metaloporfirina [5,10,15-*tris*-(4-nitrofenil)-20-fenilporfirina)]cobalto(II).



Fonte: A autora.

Figura 2: Espectros de UV-Vis da CoTNTPP em diclorometano em diferentes concentrações.





Fonte: A autora.

Conclusões

As análises dos espectros de UV-Vis e das absortividades molares se mostraram de acordo com a literatura. A síntese da metaloporfirína de cobalto (II) bis-funcional foi concluída, já o cobalto (II) apresenta-se bastante promissor para o uso em dispositivos fotovoltaicos e, portanto, na sequência a CoTNTPP será testada e avaliada nas células solares sensibilizada por corantes (DSSCs) com a colaboração do Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza (UEPG/DEQUIM).

Agradecimentos

A UEPG; ao Grupo de Síntese e Caracterização Espestroscópica de Compostos Orgânicos e Materiais (GSCECOM); ao Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza (UEPG/DEQUIM); e aos órgãos de fomento: SETI-FUNDO PARANÁ e Capes/PROAP pelo apoio financeiro.

Referências

ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. R.; GOLDMACHER, J.; ASOOUR, J.; KORSAKOFF, L. A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin. **Journal of Organic Chemistry**. 32 (2), 476-476, 1967.

LUGUYA, R.; JAQUINOD, L.; FRONCZEK, F. R.; VICENTE, M. G. H.; SMITH, K. M. Synthesis and reactions of meso-(p-nitrophenyl)porphyrins. **Tetrahedron**. 60 (12), 2757-2763, 2004.

MILGROM. L. R. **The colours of life**: An introduction to chemistry of porphyrins and related compounds. New York: Oxford University Press, 1997.

MOTA, J. P. F. **Macromoléculas derivados do cardanol hidrogenado: sítese e propriedades líquido cristalinas.** 2016,110 f. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências,Universidade Federal do Ceará, Ceará, Fortaleza.

NASCIMENTO, E. M. S., BORGES, C. P. F., MARQUES, J. A. Estudos visando a síntese de porfirinas aquossolúveis. **Publicatio UEPG. Ciências Exatas e da Terra. Ciências Agrárias e Engenharias (Impresso).** 18, 29-37, 2012.

PRAKASH, K.; KUMAR, R.;MUNIAPPAN, S. Mono- and tri-β-substituted unsymmetrical metalloporphyrins: synthesis, structural, spectral and electrochemical properties. **RSC Advances**. 5, 66824-66832, 2015.

SOARES, D. **Estudo da Interação entre Porfirinas e Eumelaninas Sintética**. 2005, 120 f., Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.