

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. REAÇÃO DE ALQUILAÇÃO

Para que a porfirina base livre H₂(TBMPP) pudesse ser obtida, inicialmente foi necessária a síntese do 3-metóxi-4-butóxi benzaldeído.

A reação de alquilação é do tipo S_N2, onde, inicialmente (etapa 1), em uma reação ácido-base de *Brønsted-Lowry*, os elétrons não compartilhados do íon carbonato **21** atacam o hidrogênio da hidroxila presente na molécula de vanilina **22**, formando o nucleófilo **23**. Este íon ataca o carbono α (etapa 2) do brometo de *n*-butila **24**, deslocando o átomo de bromo, na forma de íon brometo, dando origem ao 3-metóxi-4-butóxi benzaldeído **25** (Figura 20).

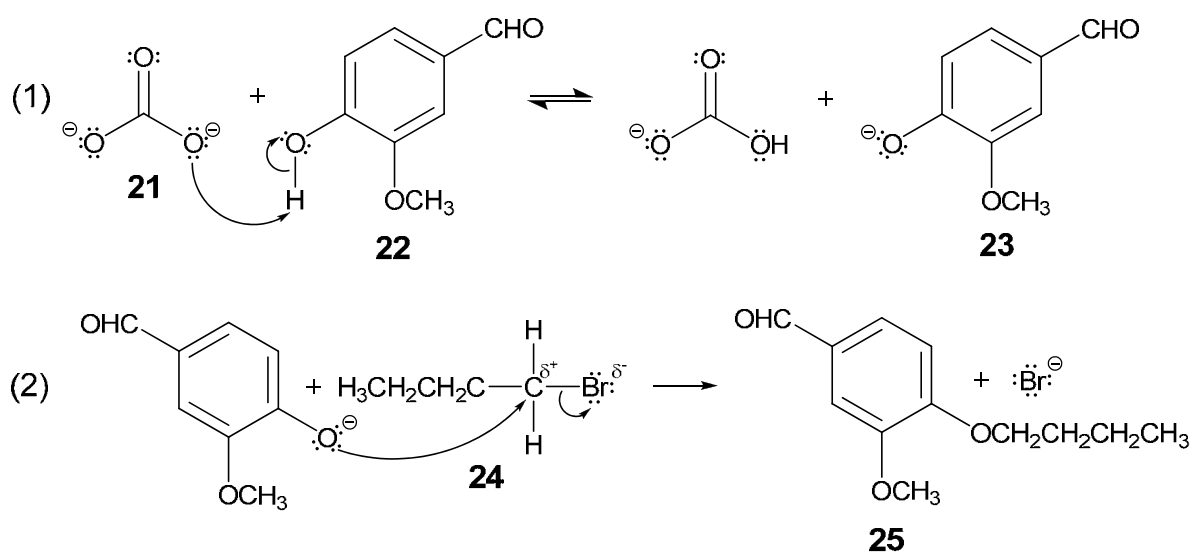
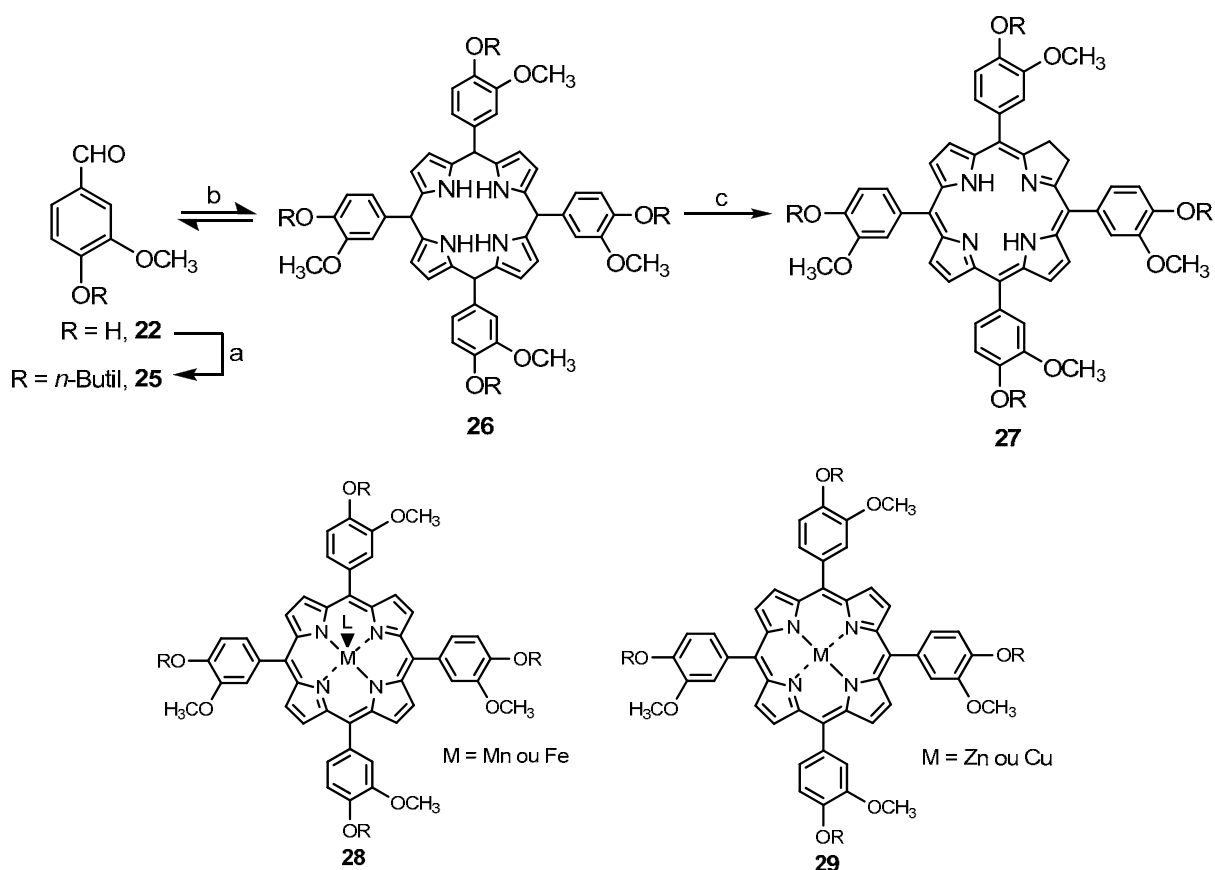


FIGURA 20 – MECANISMO DE ALQUILAÇÃO DA VANILINA

4.2. SÍNTESE DA H₂(TBMPP)

Para a síntese da H₂(TBMPP) **27**, foi escolhido o método *Adler-Longo*, pois este método é mais simples, experimentalmente, e rápido que os métodos de *Gonsalves* e de *Lindsey*. A reação ocorre em cerca de 30 minutos, com concomitante oxidação do porfirinogênio **26**, já que a reação é realizada em recipiente aberto, tendo o O₂ atmosférico como oxidante (Figura 21).



reagentes e condições: (a) K₂CO₃, *n*-BuBr, acetona, refluxo; (b) pirrol, ácido propiônico, refluxo; (c) oxigênio (sistema aberto).

FIGURA 21 - SÍNTESE DA H₂(TBMPP) E ESTRUTURAS DAS METALOPORFIRINAS

4.3. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) DA PORFIRINA BASE LIVRE

Coefficiente de absorvidade molar (ϵ) é a medida da interação da luz com um cromóforo. Este coeficiente se refere ao máximo de absorção de uma banda que aparece em um espectro eletrônico. Mas, à temperatura ambiente, não ocorrem apenas transições eletrônicas, diversas transições vibracionais contribuem para a formação da banda de absorção. Portanto, o coeficiente de absorvidade molar é uma quantidade adiabática.

Preparou-se uma solução estoque da porfirina utilizando-se DMF como solvente. Esta solução foi diluída e submetida à análise em célula espectrofotométrica de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico. A partir dos dados de absorbância obtidos, calculou-se o ϵ da porfirina em determinados comprimentos de onda, utilizando-se a Lei de *Beer-Lambert*, apresentada a seguir:

$$A = \epsilon bc \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

A = absorbância

ϵ = absorvidade molar [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c = concentração da solução [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

b = caminho óptico [cm]

O coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para a banda *Soret* da $H_2(TBMPP)$ foi determinado em *N,N*-Dimetilformamida (DMF), que é o solvente mais adequado para a referida porfirina, apresentando o valor de $3,78 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.4. METALAÇÃO DA $H_2(TBMPP)$

A porfirina base livre $H_2(TBMPP)$, sintetizada no laboratório, foi metalada com os sais doadores de metais (excesso de 10 vezes) no solvente *N,N*-Dimetilformamida (DMF), conforme o método *Adler-Longo*. O processo de metalação foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis e cromatografia em camada delgada.

Os sais utilizados foram cloreto de manganês (II) ($MnCl_2$), cloreto de ferro (II) ($FeCl_2$), acetato de cobre (II) [$(CH_3CO_2)_2Cu$] e acetato de zinco [$(CH_3CO_2)_2Zn$].

Um dos problemas encontrados nas reações de metalação foi escolher um solvente adequado que solubilizasse, tanto a $H_2(TBMPP)$, quanto os sais utilizados.

Inicialmente, foram realizados testes de solubilidade da $H_2(TBMPP)$ em vários solventes, a $25^\circ C$, conforme indicado na Tabela 4.

TABELA 4 – TESTES DE SOLUBILIDADE DA $H_2(TBMPP)$

Solvente	Solubilidade
DMC	Solúvel
ACN	Pouco solúvel
DMF	Solúvel
DMSO	Solúvel
Tolueno	Solúvel
Etanol	Pouco solúvel
Metanol	Pouco solúvel
Ácido Acético	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel
Água destilada	Pouco solúvel
Acetona	Solúvel

continua

TABELA 4 – TESTES DE SOLUBILIDADE DA H₂(TBMPP)

Solvente	Solubilidade
Solvente	Solubilidade
THF	Solúvel
Acetato de etila	Solúvel

finaliza

O solvente escolhido foi a DMF, pois se verificou que os sais de ferro, manganês, cobre e zinco, escolhidos para este projeto, possuíam solubilidade satisfatória em DMF na temperatura de reação (150 °C).

A purificação das metaloporfirinas obtidas foi efetuada por diferentes processos, conforme o sal utilizado na metalação, e serão discutidos mais adiante.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PORFIRINAS E SEUS DERIVADOS METÁLICOS

Depois de sintetizadas, foi necessário que se confirmasse obtenção da porfirina H₂(TBMPP) e das metaloporfirinas. Para isso, vários métodos espectroscópicos, tais como o UV-Vis, RMN de H¹ e de C¹³, IV, EPR, espectroscopia de massa e outros, podem ser utilizados. Neste trabalho, foi utilizado o UV-Vis, IV, RMN e RPE para a caracterização da H₂(TBMPP) e das metaloporfirinas Cu(TBMPP), Zn(TBMPP), Fe(TBMPP) e Mn(TBMPP).

4.5.1. Caracterização da H₂(TBMPP) por UV-Vis

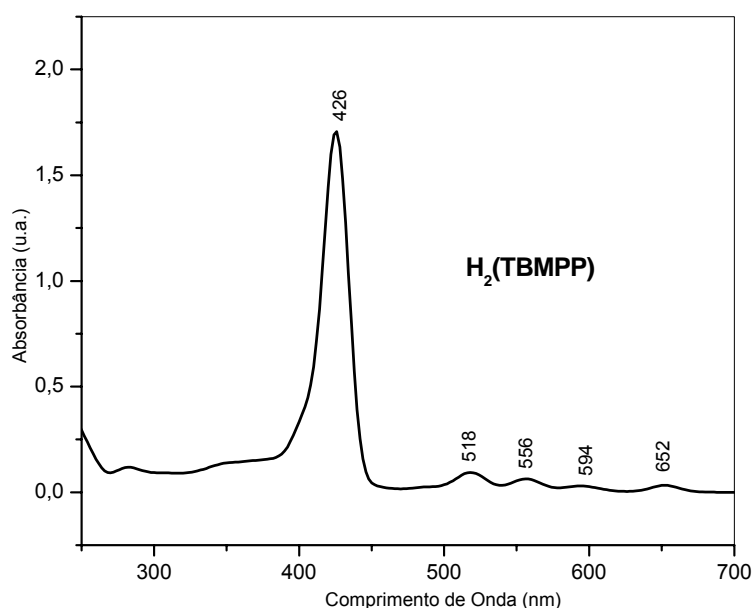
Após a síntese e purificação, a base livre H₂(TBMPP) foi submetida à análise por UV-Vis. Na Tabela 5, a seguir, são apresentados os comprimentos de onda de absorção das bandas da H₂(TBMPP) observadas.

TABELA 5 - PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DA H₂(TBMPP)

Características	Soret	IV	III	II	I
Comprimento de onda (nm)	426	518	556	594	652

Pode-se identificar a banda *Soret* em 426 nm e as quatro bandas Q (IV, III, II e I) em 518, 556, 594 e 652 nm, respectivamente. A análise dos picos de absorção mostra que a banda *Soret* e as bandas Q estão dentro da faixa de absorção encontradas na literatura, entre 410 e 450 nm para a banda *Soret* e entre 500 e 650 nm para as bandas Q.

Na Figura 22 é apresentado o espectro de absorção da H₂(TBMPP), referenciado, anteriormente, na Tabela 5.

FIGURA 22 - ESPECTRO DE UV-VIS DA H₂(TBMPP)

Como os picos de absorção estão em conformidade com a literatura, pode-se confirmar que se trata de uma porfirina. Além da espectroscopia de UV-Vis, foram também realizadas análises por IV e RMN para a H₂(TBMPP).

4.5.2. Caracterização da H₂(TBMPP) por IV

Alguns grupos presentes na porfirina fornecem bandas características que nos permitem identificar o composto estudado. Esta identificação é possível pela observação do espectro obtido e sua comparação com tabelas de informações estruturais fornecidas por livros de métodos espectroscópicos. A confirmação de alguns grupos estruturais já é suficiente para caracterizar a molécula por espectroscopia de IV.

As porfirinas H₂(TBMPP), Fe(TBMPP), Zn(TBMPP), Mn(TBMPP) foram caracterizadas levando em consideração as absorções características de alquil-aril-éter, benzeno tri-substituído e pirrol.

Na Tabela 2, apresentada anteriormente na página 35, são fornecidas as principais frequências de absorção correspondentes aos grupos de átomos da porfirina H₂(TBMPP).

A Figura 23 fornece o espectro de IV da H₂(TBMPP). A análise deste espectro permite uma caracterização da referida porfirina, através da observação de alguns picos de absorção característicos. A Tabela 6, a seguir, ilustra os picos mais importantes para a caracterização da H₂(TBMPP).

TABELA 6 - PRINCIPAIS DEFORMAÇÕES DA H₂(TBMPP)

Valor de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições das bandas
712	δ C – H (benzeno)
1226	δ _{as} C – O – C (alquil-aril-éter)
1205	δ _s C – O – C (alquil-aril-éter)
1555	δ _s N – H (pirrólico)
3289	v _s e v _{as} N – H (pirrólico)
1111	v C – N

δ = deformação angular; v = deformação axial; as = assimétrica; s = simétrica

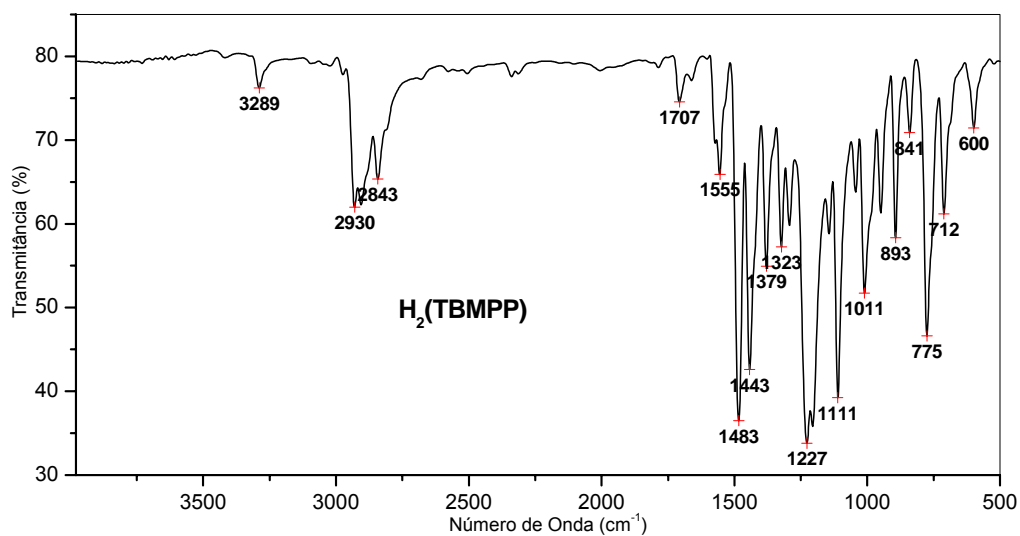


FIGURA 23 - ESPECTRO DE IV DA $H_2(TBMPP)$

4.5.3. Caracterização da $H_2(TBMPP)$ por RMN

A análise de RMN de 1H e ^{13}C das porfirinas mostram sinais nos espectros que se espalham por aproximadamente 15 ppm e 240 ppm, respectivamente.

A Figura 24 apresenta o espectro de RMN de H da porfirina $H_2(TBMPP)$.

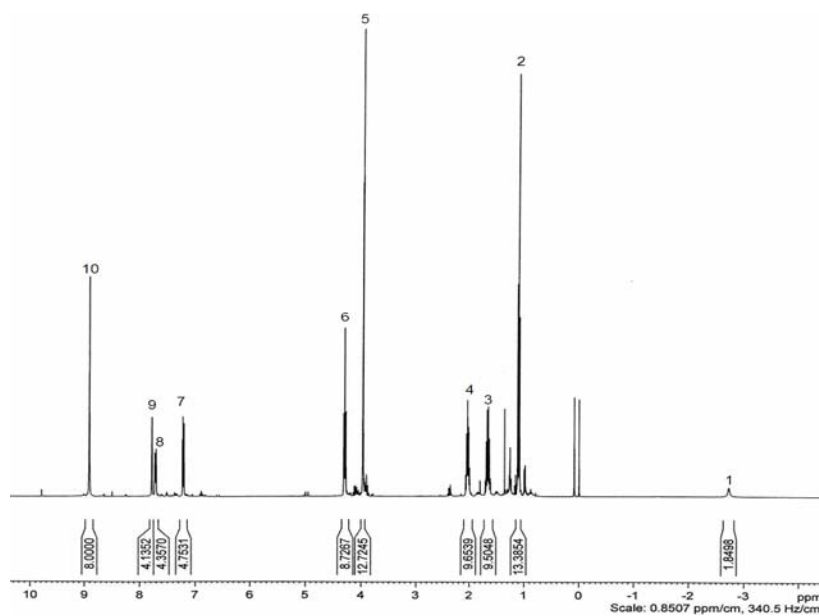


FIGURA 24 – ESPECTRO DE RMN DE 1H DA $H_2(TBMPP)$

A partir da análise do espectro anterior, podemos, com consulta em bibliografia específica, atribuir os sinais observados aos seguintes hidrogênios, representados na Tabela 7:

TABELA 7 – ATRIBUIÇÕES AOS SINAIS DE RMN DE ^1H DA $\text{H}_2(\text{TBMPP})$

Sinal	Atribuição
1	H pirrólico
2	CH_3 butóxi
3	$\text{CH}_2 \gamma$ butóxi
4	$\text{CH}_2 \beta$ butóxi
5	CH_3 metóxi
6	$\text{CH}_2 \alpha$ butóxi
7	H anel benzênico
8	H anel benzênico
9	H anel benzênico
10	H pirrólico

A Figura 25 apresenta os sinais de ^{13}C da $\text{H}_2(\text{TBMPP})$ e a seguir, na Tabela 8, são mostradas as atribuições dos sinais de RMN de ^{13}C da $\text{H}_2(\text{TBMPP})$.

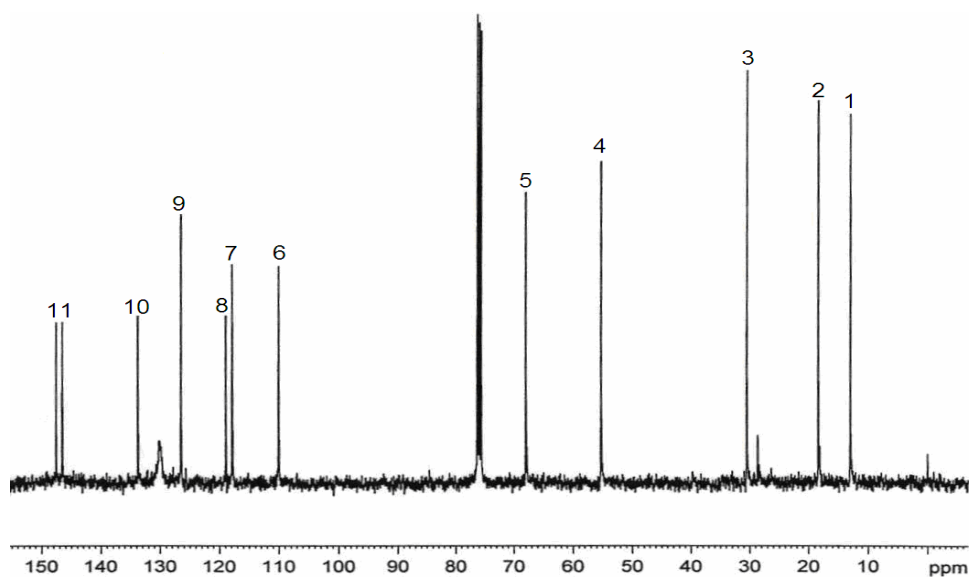


FIGURA 25 - RMN DE ^{13}C DA $\text{H}_2(\text{TBMPP})$

TABELA 8 – ATRIBUIÇÕES AOS SINAIS DE RMN DE ^{13}C DA $\text{H}_2(\text{TBMPP})$

Sinal	Atribuição
1	C_ϵ butóxi
2	C_δ butóxi
3	C_β butóxi
4	C metóxi
5	C_α butóxi
6 a 9	C anel benzênico
10	C_2 pirrólico

A análise dos espectros de RMN confirma que o composto obtido apresenta sinais de ^1H e de ^{13}C característicos de porfirinas.

4.5.4. Caracterização das metaloporfirinas sintetizadas UV-Vis

Quando a porfirina é metalada, ocorre um deslocamento da banda *Soret* (B) para uma região de maior energia e as bandas Q são reduzidas a duas, Q(1,0) e Q(0,0), entre 500 e 700 nm, denominadas também de α e β .

A Tabela 9, a seguir, fornece as principais bandas de absorção eletrônica das porfirinas Cu(TBMPP), Fe(TBMPP), Mn(TBMPP) e Zn(TBMPP).

TABELA 9 - BANDAS DE ABSORÇÃO DAS METALOPORFIRINAS DE COBRE, FERRO, MANGANÊS E ZINCO

Metaloporfirina	<i>Soret</i> (nm)	β (nm)	α (nm)
Cu(TBMPP)	424	542	658
Fe(TBMPP)	426	514	574
Mn(TBMPP)	486	588	624
Zn(TBMPP)	426	548	582

A análise da Tabela 9 permite a comparação dos valores encontrados com aqueles descritos na literatura. Observa-se que todas as metaloporfirinas tiveram suas bandas Q reduzidas a duas, mas apenas a Mn(TBMPP) apresentou deslocamento significativo da banda *Soret*. Em todas as análises foi utilizado DMF

como solvente. A seguir, as Figuras 26, 27, 28 e 29, apresentam os espectros UV-Vis obtidos das metaloporfirinas após purificação.

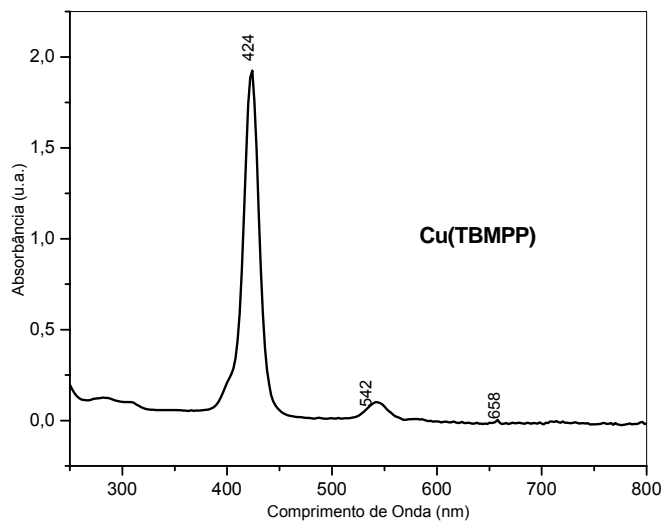


FIGURA 26 - ESPECTRO DE UV-VIS DA Cu(TBMPP)

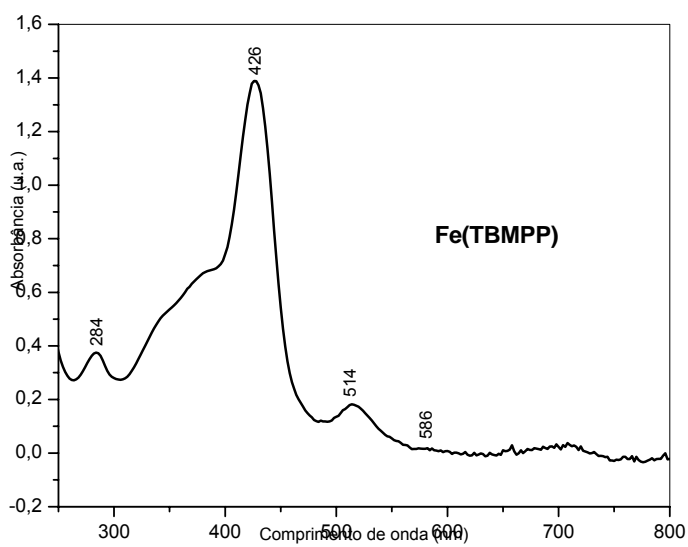


FIGURA 27 - ESPECTRO DE UV-VIS DA Fe(TBMPP)

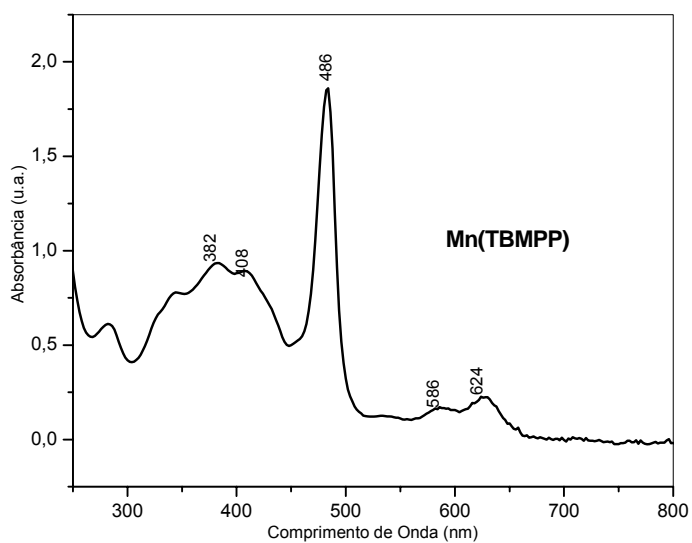


FIGURA 28 - ESPECTRO DE UV-VIS DA Mn(TBMPP)

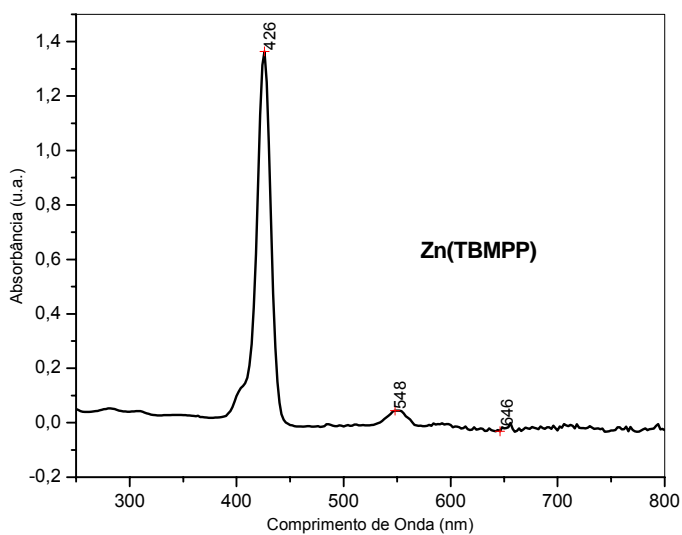


FIGURA 29 - ESPECTRO DE UV-VIS DA Zn(TBMPP)

A análise dos espectros de UV-Vis permite-nos confirmar que houve metalização da $H_2(TBMPP)$ com os respectivos metais, pois se observa duas bandas

entre 500 e 700 nm e a banda *Soret* na região dos 420 nm. Tanto as bandas Q como a banda *Soret* são explicadas como sendo de origem predominante $\pi \rightarrow \pi^*$. As frequências das bandas *Soret* e Q das metaloporfirinas variam muito pouco para uma grande variedade de metais.

A partir dos espectros apresentados, concluiu-se que as porfirinas são monoméricas, não tem ligantes axiais de campo forte (N,O) e apresentam-se puras.

4.5.5. Caracterização das metaloporfirinas por IV

As metaloporfirinas apresentam os picos de absorção característicos muito semelhantes com os picos da porfirina base livre. As Tabelas 10, 11, 12 e 13, a seguir, apresentam os principais picos de absorção das metaloporfirinas e as deformações correspondentes.

TABELA 10 - PRINCIPAIS PICOS DE IV DA Fe(TBMPP)

Tipo de vibração	Grupo correspondente	Região de absorção (cm ⁻¹)
δ	C – H (aromático)	721
δ_{as}	C – O – C	1258
δ_s	C – O – C	1001
ν	C – N (pirrólico)	1138
ν_{as}	C _(sp³) – H	2930
ν_s	C _(sp³) – H	2868
ν	C _(sp²) – H (aromático)	802

TABELA 11 - PRINCIPAIS PICOS DE IV DA Mn(TBMPP)

Tipo de vibração	Grupo correspondente	Região de absorção (cm ⁻¹)
δ	C – H (aromático)	718
δ_{as}	C – O – C	1260
δ_s	C – O – C	1011
ν	C – N (pirrólico)	1138
ν_{as}	C _(sp³) – H	2930
ν_s	C _(sp³) – H	2868
ν	C _(sp²) – H (aromático)	802

TABELA 12 - PRINCIPAIS PICOS DE IV DA Zn(TBMPP)

Tipo de vibração	Grupo correspondente	Região de absorção (cm ⁻¹)
δ	C – H (aromático)	675
δ_{as}	C – O – C	1215
δ_s	C – O – C	980
ν	C – N (pirrólico)	1096
ν_{as}	C _(sp³) – H	2886
ν_s	C _(sp³) – H	2824
ν	C _(sp²) – H (aromático)	754

TABELA 13 – PRINCIPAIS PICOS DE IV DA Cu(TBMPP)

Tipo de vibração	Grupo correspondente	Região de absorção (cm ⁻¹)
δ	C – H (aromático)	718
δ_{as}	C – O – C	1258
δ_s	C – O – C	1005
ν	C – N (pirrólico)	1138
ν_{as}	C _(sp³) – H	2930
ν_s	C _(sp³) – H	2868
ν	C _(sp²) – H (aromático)	800

Na Tabela 10, anteriormente apresentada, estão representados os picos de absorção da Fe(TBMPP).

Na Tabela 11, anteriormente apresentada, estão representados os picos de absorção da Mn(TBMPP).

Na Tabela 12, anteriormente apresentada, fornece os picos de absorção da Zn(TBMPP).

Finalizando, Na Tabela 13, anteriormente apresentada, estão representados os picos de absorção da Cu(TBMPP).

A seguir, as Figuras 30, 31, 32 e 33 mostram os espectros de IV obtidos da Fe(TBMPP), Mn(TBMPP), Zn(TBMPP) e Cu(TBMPP), respectivamente.

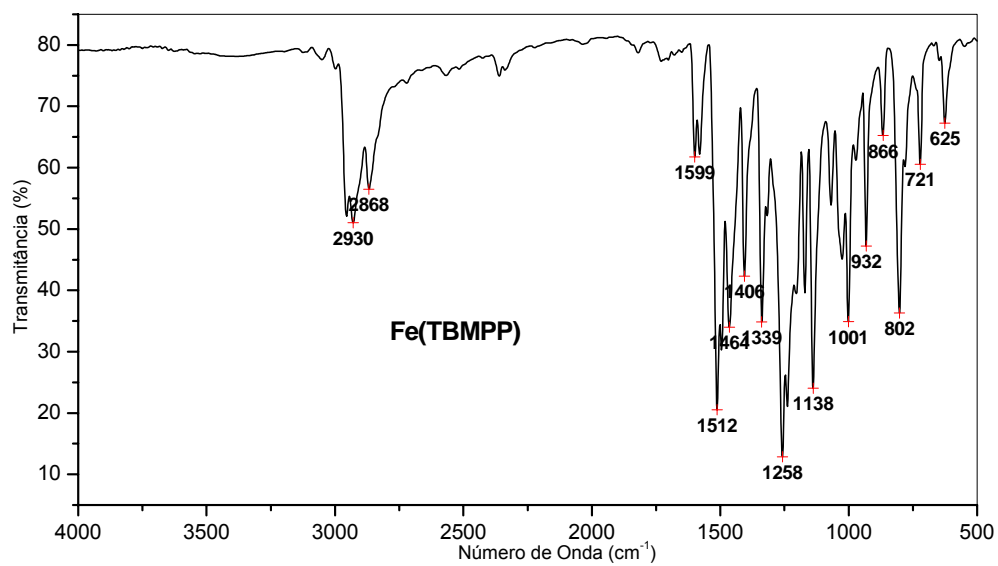


FIGURA 30 - ESPECTRO DE IV DA Fe(TBMPP)

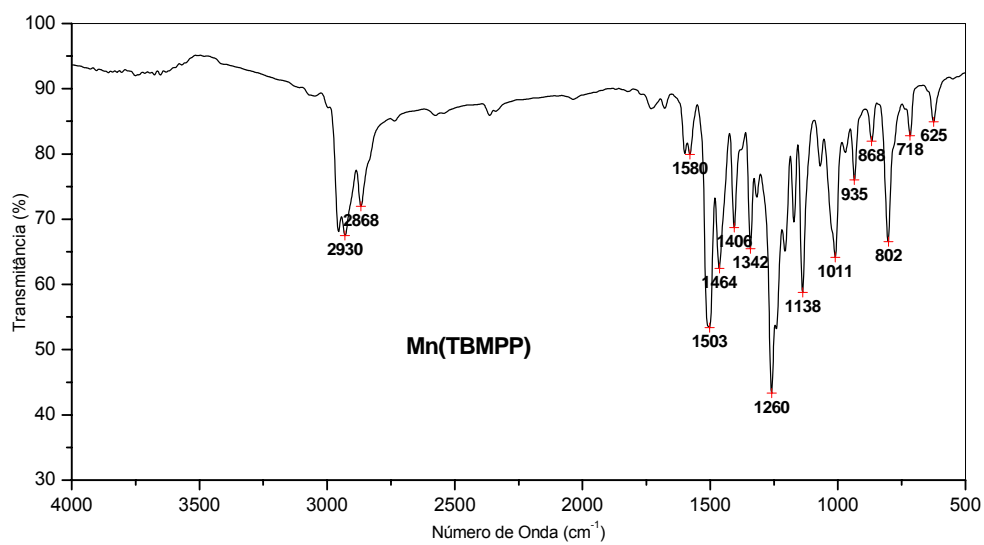


FIGURA 31 - ESPECTRO DE IV DA Mn(TBMPP)

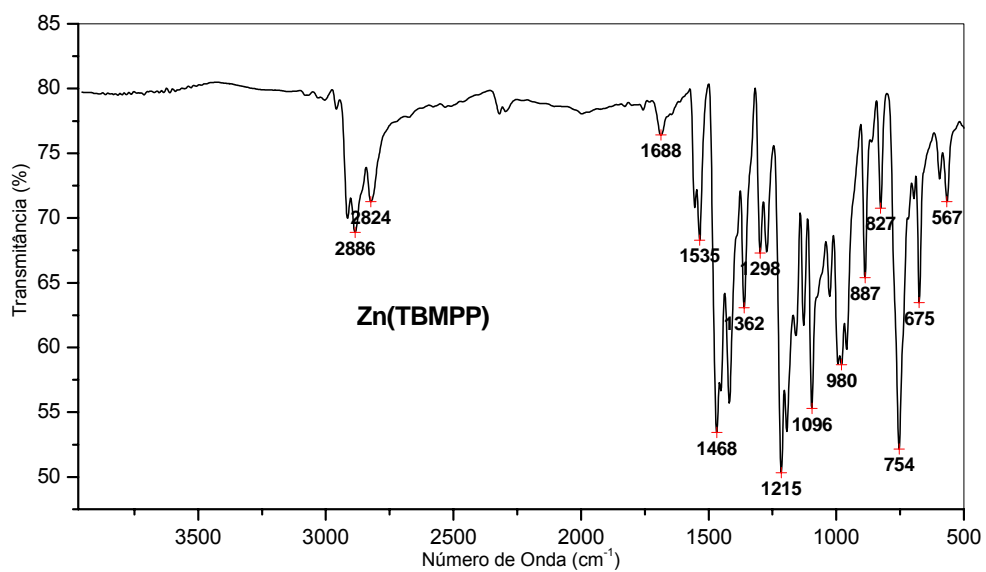


FIGURA 32 - ESPECTRO DE IV DA Zn(TBMPP)

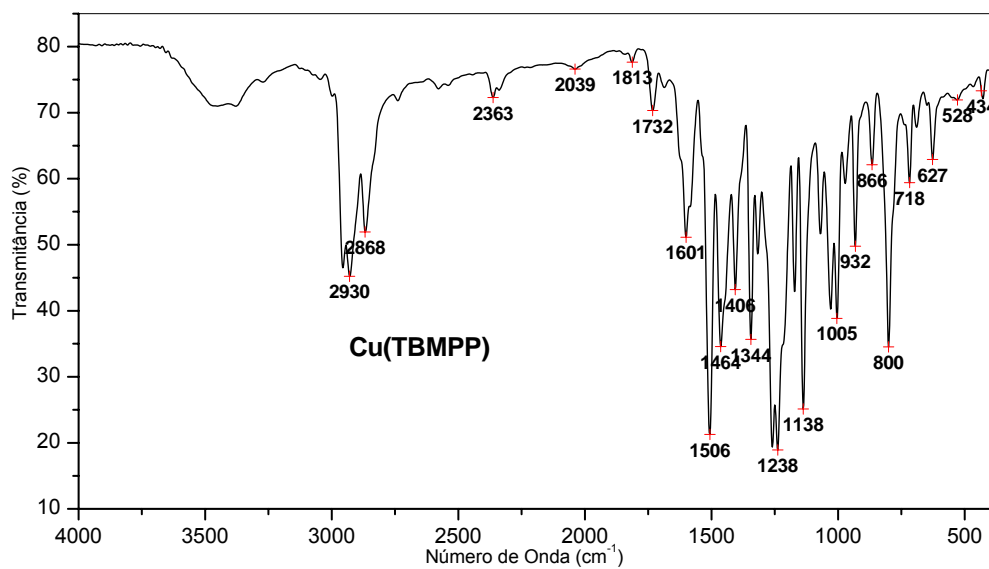


FIGURA 33 - ESPECTRO DE IV DA Cu(TBMPP)

Na análise dos espectros de IV, se pode verificar que os principais picos de absorção daqueles grupos característicos também se encontram de acordo com a literatura, tanto para a $H_2(TBMPP)$, quando para seus derivados metalados.

4.5.6. Caracterização das metaloporfirinas por RMN

No anexo 1 estão disponibilizados os espectros de RMN de 1H das metaloporfirinas $Cu(TBMPP)$, $Fe(III)(TBMPP)$ $Mn(III)(TBMPP)$ e $Zn(TBMPP)$.

4.5.7. Caracterização das metaloporfirinas por EPR

As metaloporfirinas sintetizadas neste trabalho foram caracterizadas através da técnica de EPR com o objetivo de se determinar o estado de oxidação dos metais após a síntese. Todas as metaloporfirinas foram analisadas a temperatura ambiente.

4.5.7.1. Caracterização da $[Mn(III)(TBMPP)]^+$

Modificações estruturais efetuadas nas porfirinas podem estabilizar estados diferentes de oxidação para o manganês, como: Mn (II), Mn (III) e Mn (IV).

Os íons Mn (II) possuem configuração eletrônica d^5 com $S=5/2$ e o Mn (IV) com configuração d^3 , tem $S=3/2$ em spin alto e $S=1/2$ em spin baixo. O íon Mn (III) com configuração d^4 e $S=2$ possui 4 elétrons desemparelhados e exibe uma pronunciada distorção Jahn-Teller, que resulta em um substancial acoplamento *spin-órbita*. Por este motivo o íon Mn (III) não apresenta sinal ao RPE convencional.

A Figura 34 apresenta o espectro de EPR da $[\text{Mn(III)(TBMPP)}]^+$. A ausência de sinal de EPR sugere que o estado de oxidação do manganês neste complexo seja +3.

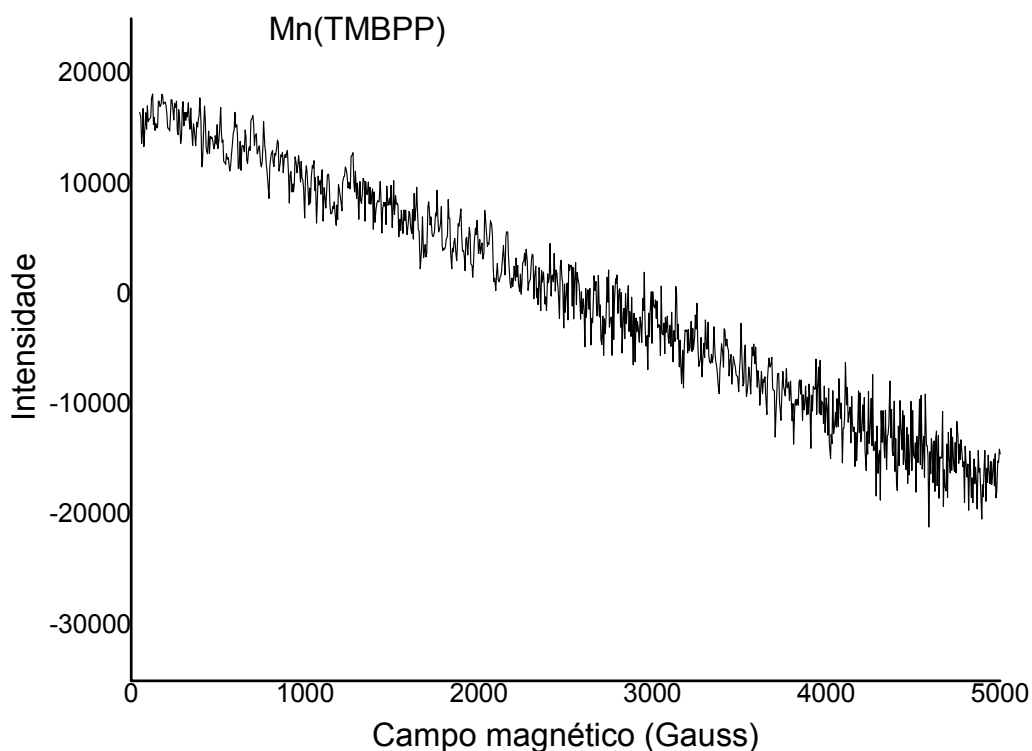


FIGURA 34 – ESPECTRO DE RPE PARA A Mn(TBMPP)

4.5.7.2. Caracterização da $[\text{Fe(III)(TBMPP)}]^+$

Os complexos de ferro em sistemas porfirínicos são, freqüentemente, pentacoordenados com o íon Fe (III), localizado um pouco acima do plano porfirínico. Na Figura 35 é possível observar um sinal de RPE em 5,3 em torno de 1000 – 1100 gauss, referente ao Fe (III) *spin* alto, característico de ferroporfirinas.

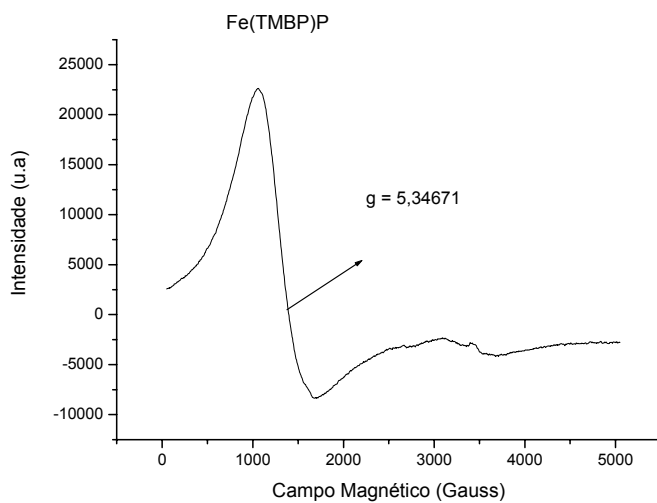


FIGURA 35 - ESPECTRO DE RPE PARA A Fe(TBMPP)

4.5.7.3. Caracterização da Cu(TBMPP)

A Figura 36 apresenta um sinal de RPE em 2,06, em torno de 3400 gauss, característico de cobre (II).

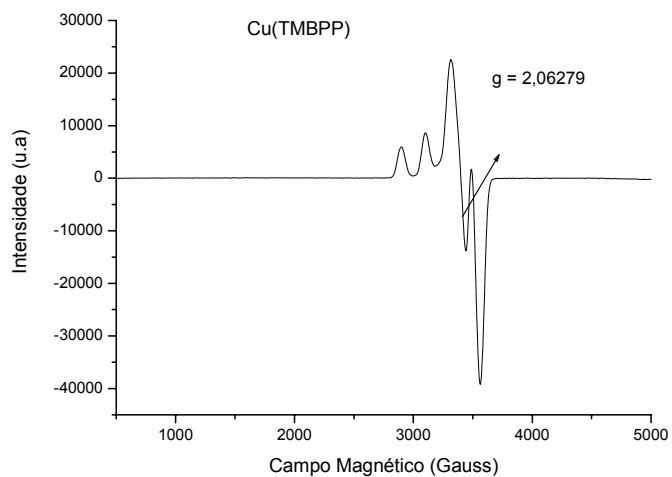


FIGURA 36 - ESPECTRO DE RPE PARA A Cu(TBMPP)