



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JOÃO PAULO FERREIRA MOTA**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO LÍQUIDO CRISTALINO DA *meso*-PORFIRINA  
3-*n*-PDPP DERIVADA DE BIOMASSA E SEUS COMPLEXOS METÁLICOS**

**FORTALEZA / CE**  
**2011**

JOÃO PAULO FERREIRA MOTA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO LÍQUIDO CRISTALINO DA *meso*-PORFIRINA 3-*n*-  
PDPP DERIVADA DE BIOMASSA E SEUS COMPLEXOS METÁLICOS

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

M871e Mota, João Paulo Ferreira  
Estudo do comportamento líquido cristalino da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP derivada de biomassa e seus complexos metálicos / João Paulo Ferreira Mota. -- Fortaleza, 2011.  
58 f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto  
Área de concentração: Química Orgânica  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2011.

1. Porfirina. 2. Líquido da castanha-de-caju. 3. Cristal líquido. I. Mazzetto, Selma Elaine (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 547

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me confortar nos momentos difíceis.

A minha filha Sara por me proporcionar momentos de reflexão e felicidade.

A minha esposa Marly pela paciência, compreensão e apoio.

Aos meus pais Maria e Faustino por me ensinarem valores como respeito, humildade, lealdade e companheirismo.

Aos meus irmãos Vânia, Lucivaldo, David e Lucivânia a quem sou extremamente grato.

À Professora Selma pelos ensinamentos e pela paciência.

Aos colegas de curso e de laboratório Diego Lomonaco, Claudenilson, Jonas, César, Renata, Janaina, Júnior, Fabrício, Viviane, Túlio, Vivian, Leôncio e Roberto pela colaboração e amizade.

## RESUMO

O estudo de *meso*-porfirinas com comportamento líquido cristalino, apesar de recente (1980), mostra que estes compostos formam fases intermediárias estáveis entre os estados sólido e o líquido (mesofases) e são de grande interesse para a indústria de dispositivos eletro-ópticos, dentre outras aplicabilidades. Estas propriedades normalmente estão relacionadas com a estrutura, as interações, o tamanho da cadeia na posição *meso* e com o metal coordenado na cavidade central do macrociclo. Este trabalho foi realizado no sentido de obter meso-porfirinas derivadas do constituinte majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o cardanol, na sua forma hidrogenada, considerando a espécie livre e metalada, além de investigar as prováveis características de cristal líquido dessas espécies. As *meso*-porfirinas são candidatos ideais para esse tipo de aplicação, especialmente por possuírem quatro grupamentos na posição *meso*, contendo mais de 12 átomos de carbono cada. Os resultados obtidos nas análises de RMN-  $^1\text{H}$  , UV-vis, e IR confirmaram a eficiência do procedimento sintético da porfirina base livre (3-*n*-PDPP) e de todos os seus análogos metalados contendo Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Co(II). Quanto às propriedades líquido cristalinas, as imagens das porfirinas no ciclo de aquecimento/resfriamento obtidas no microscópio óptico, mostraram que todas se auto-organizam gerando texturas esferulíticas (texturas presentes nos cristais líquidos discótico hexagonal colunar ( $\text{Col}_h$ )). Os calores ( $\Delta H$ ) observados na calorimetria exploratória diferencial (DSC) nos ciclos de aquecimento/resfriamento, envolvidos nas transições de fases variaram entre - 8,7 e 13,9 kJ/mol, o que sugerem transições entre fases com pouca diferença na organização, como transições, mesofase-mesofase e mesofase-líquido. Também na DSC foram observados dois eventos endotérmicos durante o aquecimento para os compostos 3-*n*-PDPP, Cu(II) 3-*n*-PDPP e Ni(II) 3-*n*-PDPP, e apenas um evento exotérmico no processo de resfriamento. Já para os complexos Zn(II) 3-*n*-PDPP e Co(II) 3-*n*-PDPP foram observados apenas um evento endotérmico no aquecimento e um evento exotérmico no resfriamento, o que sugere uma diminuição das interações  $\pi$  entre as moléculas da *meso*-porfirina base livre (3-*n*-PDPP).

Palavras-chave: *meso*-porfirinas, Cristal Líquido, LCC.

## ABSTRACT

The study of *meso*-porphyrins with liquid crystalline behavior, although recent (1980), shows that these compounds form stable intermediate phases between solid and liquid (mesophase), making them of great interest to makers of electro-optical devices, among other applications. These properties are usually related to the structure, interactions and chain size in the *meso* position and are coordinated with the metal in the central cavity of the macrocycle. This study was conducted to obtain *meso*-porphyrins derived from the major constituent of cashew nut shell liquid (CNSL), cardanol in its hydrogenated form, considering the free and metal species, and to assess the likely characteristics of the crystal lattices of these species. *Meso*-porphyrins are ideal candidates for this type of application, especially because they have four groups in the *meso* position, with more than 12 carbon atoms. The results obtained from the analysis of  $^1\text{H-NMR}$ , UV-vis, and IR confirmed the efficiency of the synthetic procedure of porphyrin free (3-*n*-PDPP) and all its analog metals containing Zn (II), Cu (II), Ni (II) and Co (II). As for the liquid crystalline properties, the images of the porphyrin heating/cooling cycle obtained with an optical microscope showed that all of them self-organize, generating spherulitic textures (textures present in the hexagonal columnar discotic liquid crystal ( $\text{Col}_h$ )). The hot flashes ( $\Delta H$ ) observed in differential scanning calorimetry (DSC) during the heating/cooling cycles involved in the phase transitions varied between - 8.7 and 13.9 kJ / mol, suggesting transitions between phases with little difference in organization, such as mesophase-mesophase and mesophase-liquid transitions. The DSC also revealed two endothermic events during heating, for the compounds 3-*n*-PDPP, Cu (II) 3-*n*-PDPP and Ni (II) 3-*n*-PDPP, and only one exothermic event in the cooling process. As for the Zn (II) 3-*n*-PDPP and Co (II) 3-*n*-PDPP complexes, only one endothermic event was observed during heating and one exothermic event during cooling, which suggests a decrease in  $\pi$  interactions between the molecules of *meso*-porphyrin free (3-*n*-PDPP).

Keywords: *meso*-porphyrins, liquid crystals, CNSL.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do: a) benzoato de colestera; b) oleato de amônio; c) <i>p</i> -azoxifenetol.....	13
Figura 2 - Organização molecular com aumento da temperatura.....	15
Figura 3 - Estrutura geral de CLT calamítico.....	16
Figura 4 - Mesofases encontradas em CLT calamítico. SmA e SmC (esmélicas), N (nemática) e Ch (colestérica). .....	17
Figura 5 - Mesofases discóticas. N <sub>D</sub> (nemática), Col <sub>h</sub> (colunar hexagonal) e Col <sub>r</sub> (colunar retangular). .....	17
Figura 6 - Trifenileno e Ftalocianina com seis e oito substituintes alifáticos e a estrutura discótica comum a ambos os compostos. ....	18
Figura 7 - Estrutura do núcleo porfirínico. Carbonos nas posições 5, 10, 15 e 20 são denominados “carbonos em posições <i>meso</i> ”. Os átomos das posições 3, 7, 13 e 17 são conhecidos como “carbonos nas posições $\beta$ -pirrólica”. .....	19
Figura 8 - Constituintes do LCC e os graus de insaturação da cadeia lateral.....	20
Figura 9 - Curva de DSC. Evento endotérmico (descendente) e evento exotérmico (ascendente). .....	23
Figura 10 - Texturas de fases Col <sub>h</sub> . a) pseudo cônica focal, b) cônica focal, c) esferulítica e d) linhas defeituosas.....	24
Figura 11 - Ilustração do funcionamento de um microscópio óptico.....	25
Figura 12 - Padrão de difração do NaCl.....	26
Figura 13 - Picos de Bragg para uma mesofase Col <sub>h</sub> e o parâmetro de cela (a) dessa estrutura. ....	27
Figura 14 - Procedimento sintético de 3- <i>n</i> -PDPBr.....	30
Figura 15 - Esquema reacional da síntese do 3- <i>n</i> -PDPAI.....	30
Figura 16 - Esquema reacional da porfirina 3- <i>n</i> -PDPP.....	32
Figura 17 - Metodologia para a obtenção dos complexos da <i>meso</i> -porfirina 3- <i>n</i> -PDPP, onde M pode ser Cu, Co, Zn ou Ni.....	33
Figura 18 - UV-vis da <i>meso</i> -porfirina 3- <i>n</i> -PDPP (Porfirina base livre) e Zn-Porfirina (Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP), em clorofórmio.....	35
Figura 19 - Infravermelho da porfirina 3- <i>n</i> -PDPP e Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP (esquerda) e expansão da região espectral 1200-500 (direita).....	37
Figura 20 - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 3- <i>n</i> -PDPP em CDCl <sub>3</sub> . ....	38
Figura 21 - RMN- <sup>1</sup> H do Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP.....	39
Figura 22 - Espectro de carbono do 3- <i>n</i> -PDPP em CDCl <sub>3</sub> .....	40
Figura 23 - RMN- <sup>13</sup> C do complexo Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP em CDCl <sub>3</sub> . ....	41
Figura 24 - Texturas das fases da <i>meso</i> -porfirina base livre. ....	42
Figura 25 - Texturas do complexo porfirínico de cobre (Cu(II) 3- <i>n</i> -PDPP).....	43
Figura 26 - Imagens das Texturas de Zinco porfirina. ....	43
Figura 27 - Texturas das porfirinas de Co(II) (direita) e Ni(II) (esquerda), nos processos de resfriamento e aquecimento.....	44
Figura 28 - Ciclos do DSC da <i>meso</i> -porfirina 3- <i>n</i> -PDPP, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50 mL de N <sub>2</sub> /min., 5mg de material.....	46
Figura 29 - DSC de Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50mL de N <sub>2</sub> /min., 5mg do composto.....	47
Figura 30 - DSC da Cu(II) porfirina, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50mL de N <sub>2</sub> /min., 5mg de substância.....	48
Figura 31 - DSC de Co(II) porfirina.....	49

Figura 32 - DSC de Ni(II) porfirina.....	50
Figura 33 - Difratorômetro da <i>meso</i> -porfirina 3- <i>n</i> -PDPP: picos de difração antes (azul) e após (preto) o tratamento térmico da amostra.....	51
Figura 34 - Picos de difração apresentado pelo complexo de Zn(II).....	52
Figura 35 - Difratorogramas de cobalto porfirina.....	52
Figura 36 - Picos de difração de cobalto porfirina, antes (azul) e após (preto) tratamento térmico. ....	53
Figura 37 - Picos de difração do complexo Ni-porfirina.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos com as diferentes metodologias. ....	34
Tabela 2 – Comprimentos de onda máximos das absorções das <i>meso</i> -porfirinas base livre e metalada. ....	36
Tabela 3 – Dados das regiões de transmitância da radiação IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição de seus respectivos grupos. ....	37
Tabela 4 – Resultados do DSC (T em $^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H$ em $\text{KJ/mol}$ ) e TG ( $T_{\text{dec.}}$ em $^{\circ}\text{C}$ ). ....	45

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- CL**- Cristal Líquido
- CLL**- Cristal Líquido Liotrópico
- CLT**- Cristal Líquido Termotrópico
- CLC**- Cristal líquido Termotrópico Calamítico
- N**- Mesofase Nemática
- Sm**- Mesofase Esmética
- SmA**- Mesofase Esmética A
- SmC**- Mesofase Esmética C
- Ch**- Mesofase Colestérica
- CLD**- Cristal Líquido Termotrópico Discótico
- Col<sub>r</sub>**- Mesofase Discótica Colunar Retangular
- Col<sub>h</sub>**- Mesofase Discótica Colunar Hexagonal
- LCC**- Líquido da Casca da Castanha de Caju
- DSC**- Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria diferencial de Varredura)
- DRX**- X-Ray Diffraction (Difração de Raio-X)
- MOLP**- Microscopia Óptica de Luz Polarizada
- mW**- Potencial em miliWatts
- 2 $\theta$** - Ângulo Formado Entre o Feixe de Raio-X Incidente e o Difrato
- d**- Distância Entre os Planos Cristalinos
- $\lambda$** - Comprimento de Onda do Raio-X
- h, k e l**- Índices de Miller
- a**- Diâmetro Molecular
- IV**- Espectroscopia de Infravermelho
- TLC**- Thin Layer Chromatography (Cromatografia em Camada Delgada)
- Ø**- Diâmetro da Coluna Cromatográfica
- DDQ**- Dicloro-Diciano-Benzoquinona
- DMF**- Dimetilformamida
- 3-n-PDPBr**- Derivado Bromado
- 3-n-PDPAI**- Derivado Aldeído
- 3-n-PDPP**- *meso*-porfirina Base Livre
- Zn(II) 3-n-PDPP**- Complexo *meso*-Porfirínico de Zinco
- Ni(II) 3-n-PDPP**- Complexo *meso*-Porfirínico de Níquel

**Cu(II) 3-*n*-PDPP**- Complexo *meso*-Porfirínico de Cobre

**Co(II) 3-*n*-PDPP**- Complexo *meso*-Porfirínico de Cobalto

**HOMO**- Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)

**LUMO**- Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Vazio de Menor Energia)

**TG**- Análise Termogravimétrica

**T<sub>dec</sub>**- Temperatura de Degradação

## SUMÁRIO

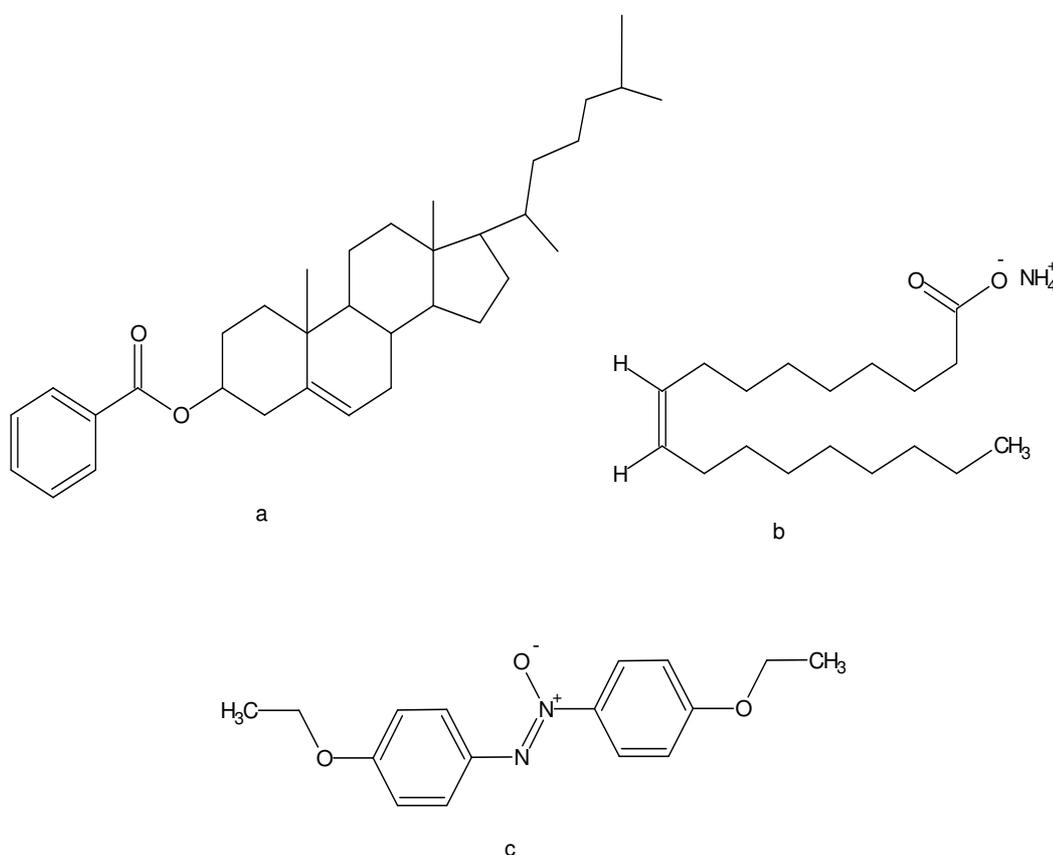
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1 Histórico dos Cristais Líquidos .....	13
1.2 Cristal Líquido Termotrópico Calamítico (CLC) .....	15
1.3 Cristal Líquido Termotrópico Discótico (CLD) .....	17
1.4 Porfirinas e Metaloporfirinas Como Mesógenos Discóticos.....	18
1.5 <i>meso</i> -Porfirina <i>versus</i> Biomassa .....	20
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
2.1 Geral .....	22
2.2 Específicos .....	22
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>23</b>
3.1 Métodos de Caracterização das Mesofases .....	23
3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	23
3.1.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) .....	24
3.1.3 Difractometria de Raio-X .....	25
3.2 Materiais e Métodos .....	27
3.2.1 Reagentes e Solventes .....	27
3.2.2 UV-vis .....	28
3.2.3 Infravermelho (IR) .....	28
3.2.4 RMN- <sup>1</sup> H e RMN- <sup>13</sup> C .....	28
3.2.5 DSC.....	28
3.2.6 Microscopia Óptica .....	28
3.2.7 Difractometria de Raios-X.....	29
3.3 Síntese dos Precursores da Porfirina Derivados do LCC.....	29
3.3.1 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3- <i>n</i> -PDPBr).....	29
3.3.2 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído (3- <i>n</i> -PDPAl).....	30
3.4 Síntese da Porfirina 3- <i>n</i> -PDPP e Seus Complexos Metálicos .....	31
3.4.1 <i>meso</i> -tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (3- <i>n</i> -PDPP).....	31
3.4.2 Zn(II) <i>meso</i> -tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP).....	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
4.1 Caracterização dos Compostos .....	34
4.2 Caracterização das Mesofases .....	41
4.2.1 Microscopia Óptica .....	41
4.2.2 Medidas de DSC .....	44

4.2.3 Difração de raios-X.....	50
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>56</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Histórico dos Cristais Líquidos

A descoberta do primeiro composto líquido cristalino deveu-se ao trabalho desenvolvido pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer <sup>[1]</sup>, que em 1888 observou durante o estudo da função do colesterol nas plantas o surgimento de duas fases líquidas devido ao aumento da temperatura de uma amostra do éster benzoato de colesterila derivado do colesterol (Figura 1-a). Reinitzer notou que uma das fases apresentou aspecto turvo e a outra o aspecto era transparente. Na mesma época o físico alemão Otto Lehmann <sup>[2]</sup> verificou que substâncias como o oleato de amônio (Figura 1-b) e o *p*-azoxifenetol (Figura 1-c) se fundiam apresentando um estado líquido intermediário com propriedades birrefringentes (onde um feixe luminoso é refratado dividindo-se em dois). Lehmann, a partir destas observações designou estas substâncias como *cristal líquido* (CL) exatamente por possuírem propriedades dos sólidos cristalinos (reflexão diferenciada de luz) e dos líquidos isotrópicos (fluidez).



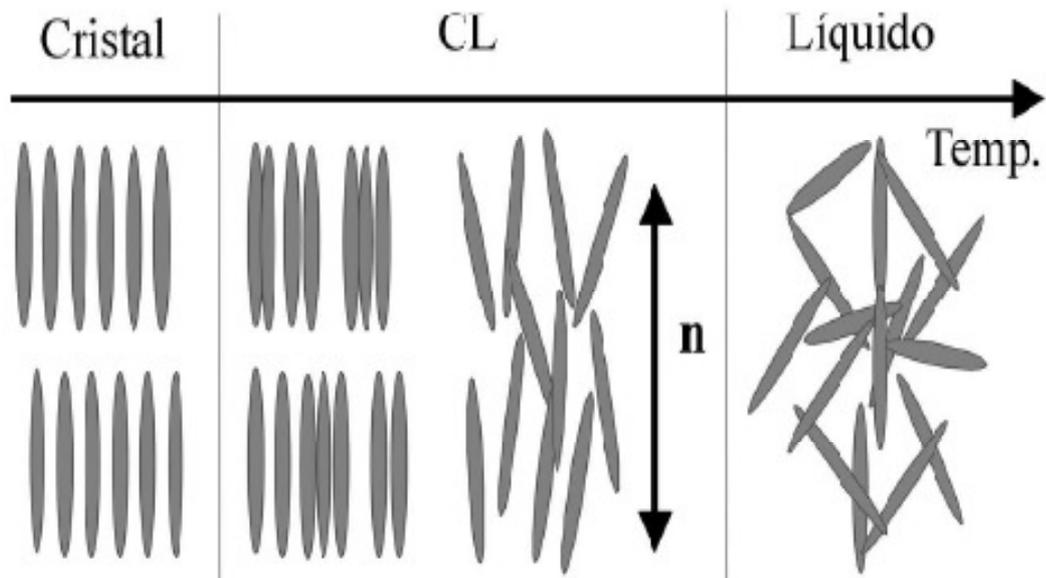
**Figura 1** - Estrutura molecular do: a) benzoato de colesterila; b) oleato de amônio; c) *p*-azoxifenetol.

Atualmente, o cristal líquido (considerado o quarto estado da matéria) é definido como um fluido ordenado intermediário (mesofase) entre o estado sólido cristalino (ordenado em três dimensões), e o líquido isotrópico (desordenado). A fase líquida cristalina confere as substâncias características peculiares como anisotropia (valores variam de acordo com a direção em que são medidos) em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. O interesse no estudo destes materiais vai desde transições de fase, forças intermoleculares até em aplicações tecnológicas <sup>[3, 4]</sup>.

Esta propriedade física (mesomorfismo) intrínseca de alguns compostos não é observada em outros estados da matéria, e este comportamento mesomórfico se deve a indutores de fase como temperatura e solvente. Quando o indutor é a temperatura tem-se um cristal líquido termotrópico (CLT), porém, se o indutor for um solvente este é denominado de cristal líquido liotrópico (CLL) <sup>[5]</sup>.

Um cristal líquido termotrópico (alvo da nossa investigação) é dependente da temperatura e pode exibir polimorfismo, ou seja, possuir várias mesofases. Cristais líquidos termotrópicos em que a transição ocorre reversivelmente no aquecimento e no resfriamento (termodinamicamente estável) são denominados enantiotrópicos. Quando a transição ocorre somente no processo de resfriamento (termodinamicamente instável) denomina-se mesofase monotrópica. Já um cristal líquido liotrópico pode ser formado pela adição combinada de compostos polares anfifílicos (espécies químicas que apresentam regiões polares e apolares, o que possibilita a interação das mesmas com a água e com solventes orgânicos apolares) e solventes como a água. Neste caso a concentração, o solvente e/ou temperatura determinam a formação de uma possível mesofase <sup>[6, 7]</sup>.

A Figura 2 representa a organização das moléculas no estado sólido (cristal), na fase líquida cristalina (CL) e na líquida isotrópica, como função do aumento da temperatura de uma amostra. No sólido as moléculas possuem ordem orientacional e posicional, na mesofase CL observa-se ordem orientacional e/ou posicional e no líquido não se observa qualquer tipo de organização molecular.



**Figura 2** - Organização molecular com aumento da temperatura.

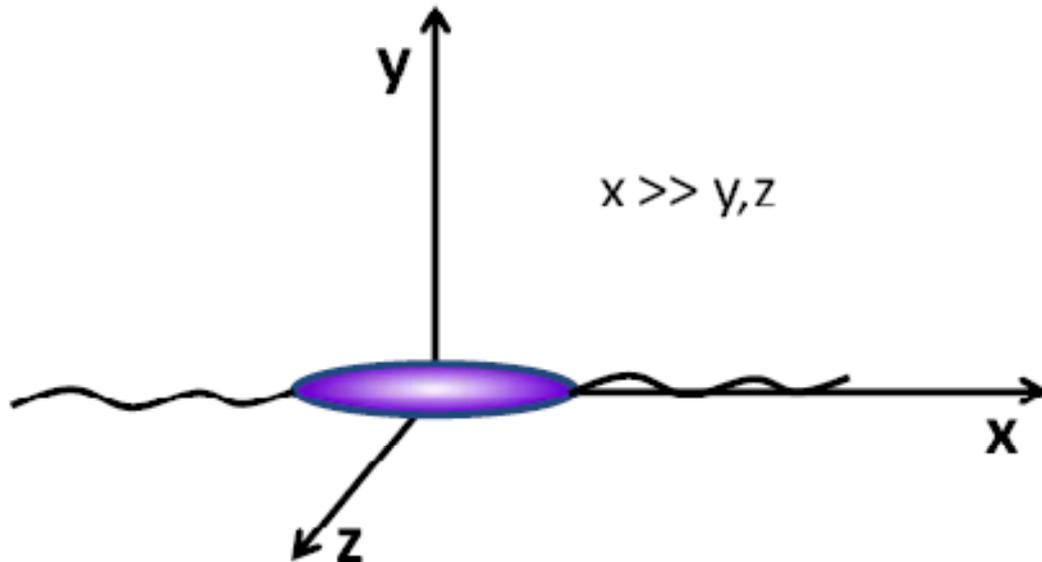
Nos CL em geral, seus compostos apresentam estruturas com centros rígidos e cadeias laterais longas e flexíveis, além disso, outro fator essencial na formação de cristais líquidos são as interações não covalentes intra e/ou intermolecular existentes (interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e interações que levam a transferência de carga) <sup>[8]</sup>. Portanto, para se desenvolver substâncias mesogênicas (compostos que possuem mesofase) termotrópicas com a textura desejada, basta que nos preocupemos com a forma geométrica e com as interações do produto final.

Os CLT calamíticos e os discóticos se destacam por serem já bastante estudados e utilizados na indústria de produtos tecnológicos, como displays de TVs, celulares etc. Atualmente as empresas utilizam em seus produtos uma mistura de mesógenos, pois percebeu-se que as propriedades físico-químicas (estabilidade térmica e resposta elétrica) resultantes desta união são mais apropriadas para a aplicação nestes equipamentos <sup>[5]</sup>.

## 1.2 Cristal Líquido Termotrópico Calamítico (CLC)

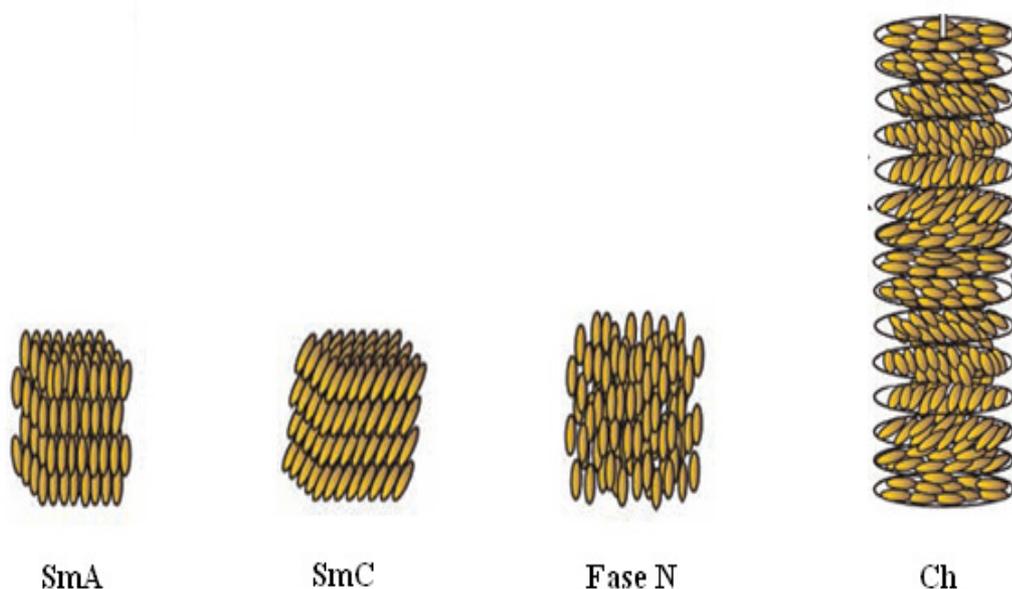
Os cristais líquidos termotrópico calamíticos estruturalmente são reconhecidos devido a sua anisotropia geométrica (comprimento dependente do eixo adotado), pois apresentam relações tridimensionais que se caracterizam pela presença de um eixo com maior comprimento quando comparado aos demais ( $X \gg Y, Z$ ) <sup>[9]</sup>. A Figura 3 mostra a representação desta classe de materiais. A partir do que foi comentado acerca dos CLT é

possível denominar o *p*-azoxifenetol estudado por Lehmann <sup>[2]</sup> como sendo um composto pertencente ao grupo dos calamíticos.



**Figura 3** - Estrutura geral de CLT calamítico.

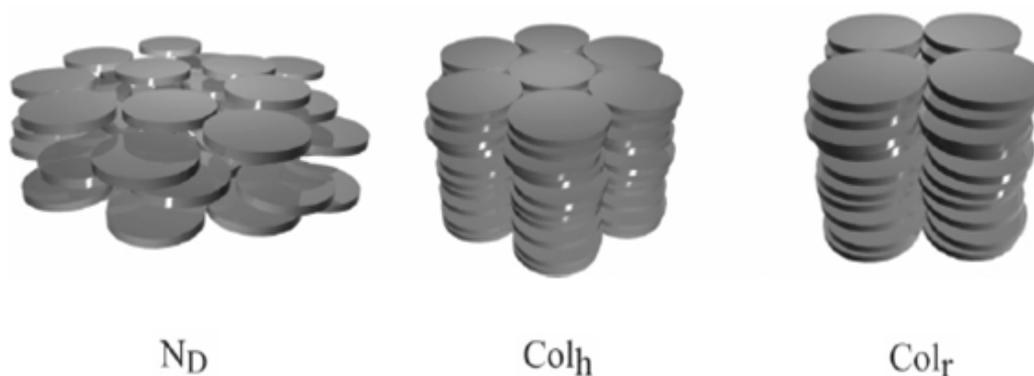
Apesar de possuírem um desenho estrutural básico, os CLC podem formar três mesofases distintas (Figura 4), são elas, nemática (N), esmética (Sm) e colestérica (Ch). Um cristal líquido termotrópico nemático é caracterizado pela ordem orientacional de longo alcance em seu eixo maior (segundo um diretor) e por não apresentar ordem posicional. Na fase esmética além da ordem orientacional nota-se também ordem posicional e, quando ocorre a formação de camadas perpendiculares aos eixos de maior comprimento tem-se uma fase esmética A (SmA). Porém, se as moléculas nestes planos estiverem dispostas de maneira levemente inclinada temos a fase esmética C (SmC). Os colestéricos são cristais líquidos que interagem formando camadas sem nenhuma ordem posicional, mas estes possuem ordem orientacional que geram estruturas helicoidais devido à superposição das camadas <sup>[10]</sup>.



**Figura 4** - Mesofases encontradas em CLT calamítico. SmA e SmC (esméticas), N (nemática) e Ch (colestérica).

### 1.3 Cristal Líquido Termotrópico Discótico (CLD)

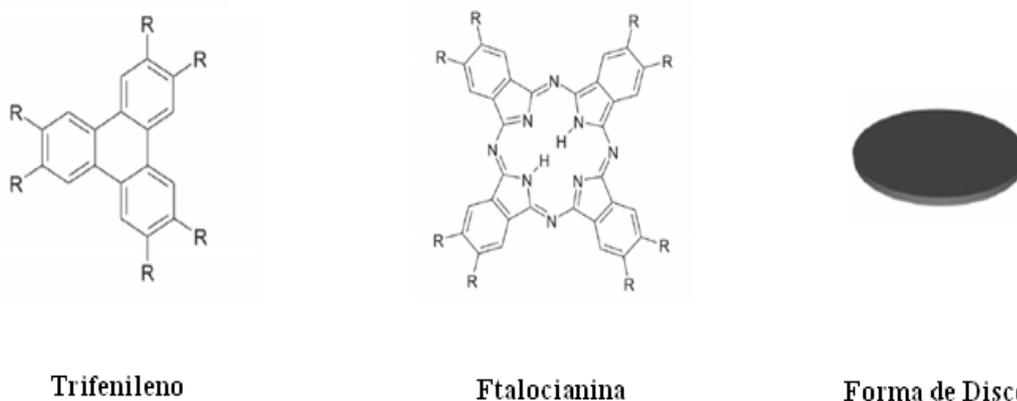
Os cristais líquidos termotrópicos discóticos, assim como os calamíticos formam estruturas nemáticas e colestéticas, porém, arranjos do tipo colunar retangular ( $Col_r$ ) e colunar hexagonal ( $Col_h$ ) são observados num maior número de mesógenos discóticos (Figura 5). Esta preferência dos materiais em apresentar texturas do tipo colunar ocorre provavelmente devido as interações  $\pi$ - $\pi$  entre os centros aromáticos das moléculas <sup>[11]</sup>.



**Figura 5** - Mesofases discóticas.  $N_D$  (nemática),  $Col_h$  (colunar hexagonal) e  $Col_r$  (colunar retangular).

Chandrasekhar e colaboradores <sup>[12]</sup> foram os primeiros a mencionar mesofases discóticas ao estudar hexa-ésteres de benzeno. A partir de suas contribuições, uma grande

quantidade de substâncias naturais e sintéticas (metaladas ou não) com características semelhantes foram obtidas. Normalmente nota-se que materiais com centro rígido circundado por três, quatro, seis ou oito cadeias alifáticas longas geram fases em formato de disco (Figura 6). Atualmente, mais de 50 diferentes espécies que ocupam o centro das moléculas são definidos como prováveis formadoras de CLD, dentre eles estão hidrocarbonetos aromáticos (derivados do benzeno e naftaleno), macrociclos (derivados do fenil acetileno e metaciclofano), heterociclos (derivados de ftalocianina e triazina), compostos metálicos e porfirinas <sup>[11, 13]</sup>.



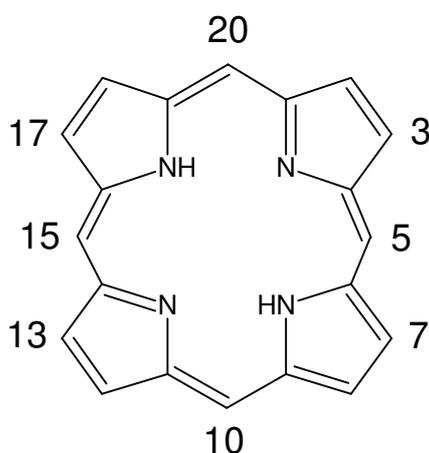
**Figura 6** - Trifenileno e Ftalocianina com seis e oito substituintes alifáticos e a estrutura discótica comum a ambos os compostos.

#### 1.4 Porfirinas e Metaloporfirinas Como Mesógenos Discóticos

Porfirinas e metaloporfirinas são compostos encontrados em vários sistemas biológicos atuando principalmente em processos de transferência de carga e energia, onde além disso aspectos como versatilidade sintética, estabilidade térmica, catálise homogênea e heterogênea, propriedade fotoquímica, sistema  $\pi$  conjugado extenso e respostas elétricas ou magnéticas as tornam atraentes para a indústria em geral <sup>[14-18]</sup>.

As porfirinas têm em comum a subestrutura macrocíclica que consiste de quatro anéis pirrólicos unidos por ligações metínicas, e a diferenciação estrutural e química se deve aos substituintes nas posições *meso* e/ou  $\beta$ -pirrólica <sup>[19]</sup>. A Figura 7 mostra a estrutura e como é a denominação dada a estes compostos de acordo com a posição dos grupos incorporados a molécula.

Quando não possuem metais complexados estes compostos exibem um raio central de aproximadamente 70pm, mas o processo de metalação produz uma mudança significativa na sua simetria, onde o tamanho do cátion influencia a conformação do anel e, conseqüentemente, na estabilidade da porfirina. Os substituintes, assim como o metal, também promovem mudanças nas características desta classe de substâncias, como proteção do macrociclo a destruição oxidativa (auto-oxidação), formação de dímeros, aumento do fator resposta a campos elétricos e/ou magnéticos etc. <sup>[14]</sup>.



**Figura 7** - Estrutura do núcleo porfirínico. Carbonos nas posições 5, 10, 15 e 20 são denominados “carbonos em posições *meso*”. Os átomos das posições 3, 7, 13 e 17 são conhecidos como “carbonos nas posições  $\beta$ -pirrólica”.

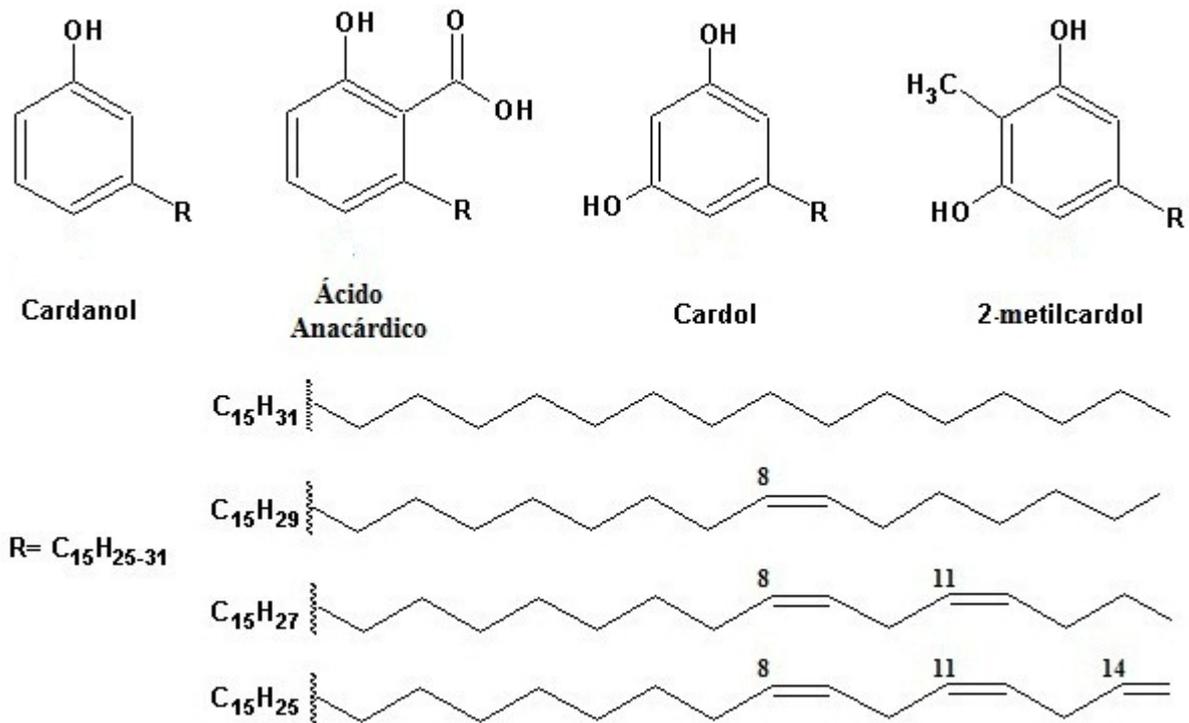
A primeira porfirina com comportamento líquido cristalino foi sintetizada por Goodby e colaboradores em 1980 <sup>[20]</sup>, e em 1989 Gregg e colaboradores <sup>[21]</sup>, além de sintetizar, determinaram as propriedades líquido cristalinas de seis tipos de ésteres porfirinas. Entretanto, os estudos realizados nas moléculas tanto na forma livre quanto metalada ficaram restritos as propriedades fluorescentes <sup>[22]</sup>.

Trabalhos recentes têm mostrado que algumas porfirinas apresentam comportamento líquido cristalino, estando esta propriedade normalmente relacionada com o tamanho da cadeia na posição *meso* e com o metal inserido na cavidade central do macrociclo. Substituintes apresentando menos de 12 átomos de carbono, na maioria dos casos, não possuem esta característica <sup>[23-29]</sup>. Portanto, esta classe de materiais é um membro importante da família dos cristais líquidos discóticos, e a obtenção de novas estruturas com essas características passam a ser tema de grande relevância e interesse científico.

### 1.5 *meso*-Porfirina versus Biomassa

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) *in natura* é uma substância viscosa e cáustica, que impregna o mesocarpo da castanha e constituída por uma mistura de compostos fenólicos os quais se destacam: cardol (15-20% em peso), ácido anacárdico (60-65% em peso), cardanol (10% em peso) além de traços 5% de 2-metilcardol (Figura 8). Possui cor âmbar claro e características vesicantes, cuja finalidade é proteger a amêndoa de predadores e intempéries, preservando o seu poder germinativo.

Única fonte vegetal conhecida de monômeros fenólicos insaturados, o LCC é formado por fenóis substituídos que possuem em comum uma cadeia lateral alifática pentadecilênica (15 átomos de carbono), possuindo diferentes graus de insaturação, que podem variar de 0 a 3 <sup>[30, 31]</sup> (Figura 8). Essa cadeia insaturada permanece nos constituintes do LCC comercial (pirolisado), obtido como subproduto do processamento industrial da amêndoa do caju e um responsável por várias características peculiares do LCC que realçam seu desempenho em um grande número de aplicações <sup>[32-35]</sup>.



**Figura 8** - Constituintes do LCC e os graus de insaturação da cadeia lateral.

A literatura apresenta vários estudos relacionados às porfirinas sintetizadas a partir de um dos componentes do LCC (cardanol), assim como o processo de metalação destas com metais importantes <sup>[36-39]</sup>. Porém, não há registros desses estudos no sentido de desvendar as prováveis características de cristal líquido destes compostos, ideais candidatos para esse tipo de aplicação, especialmente por possuírem quatro grupamentos na posição *meso* contendo mais de 12 átomos de carbono cada.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Sintetizar derivados *meso*-porfirínicos e *meso*-metaloporfirínicos a partir do constituinte majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o cardanol hidrogenado, investigando suas características líquido cristalinas na sua forma livre e complexados com íons Zinco, Cobre, Cobalto e Níquel.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar uma *meso*-porfirina base livre buscando uma metodologia inovadora, objetivando minimizar o tempo reacional e obter melhores rendimentos;
- Obter seus análogos metalados com íons Zinco, Cobre, Cobalto e Níquel;
- Caracterizar os compostos sintetizados por UV-vis, IR, RMN-H<sup>1</sup> e RMN-C<sup>13</sup>;
- Determinar o comportamento mesomórfico dos compostos sintetizados através das técnicas de: calorimetria exploratória diferencial (para determinar a faixa de temperatura das fases e os calores ( $\Delta H$ ) em cada transição de fase); difratometria de raio-X (verificar o tipo de estrutura do composto na mesofase) e microscopia óptica de luz polarizada (checar a textura da fase);

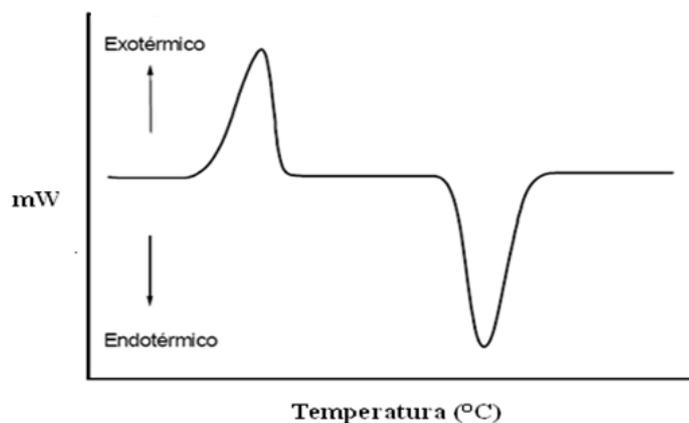
### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Métodos de Caracterização das Mesofases

Existem várias técnicas e instrumentos que possibilitam a determinação de fases líquido cristalinas. Entretanto, o conjunto das informações obtidas por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Óptica de Luz Plano-Polarizada (MOLP), tornam o processo elucidativo da mesofase bastante eficaz e seguro.

##### 3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Mede a quantidade de calor ( $\Delta H$ ) envolvida num processo químico (oxidação, redução, desidratação etc.) ou físico (transições de fase), por meio do aquecimento e resfriamento controlados de um sistema. Nesta análise o sistema formado pelo composto de interesse e um material referência (cadinho de alumínio) são mantidos isotermicamente por meio de aquecedores individuais (método da compensação de energia) ou isotermicamente num forno com sensores individuais de calor (método do fluxo de calor) e atmosfera controlada (podendo ser inerte ou oxidativa). Nos equipamentos que utilizam o método do fluxo de calor, os sensores individuais detectam a diferença na temperatura da amostra e referência, transformando as variações de temperatura em diferença de potencial (mW). Estas diferenças são os dados necessários para a construção de um gráfico que relaciona diferença de potencial em mW com temperatura em °C (Figura 9) <sup>[40, 41]</sup>.

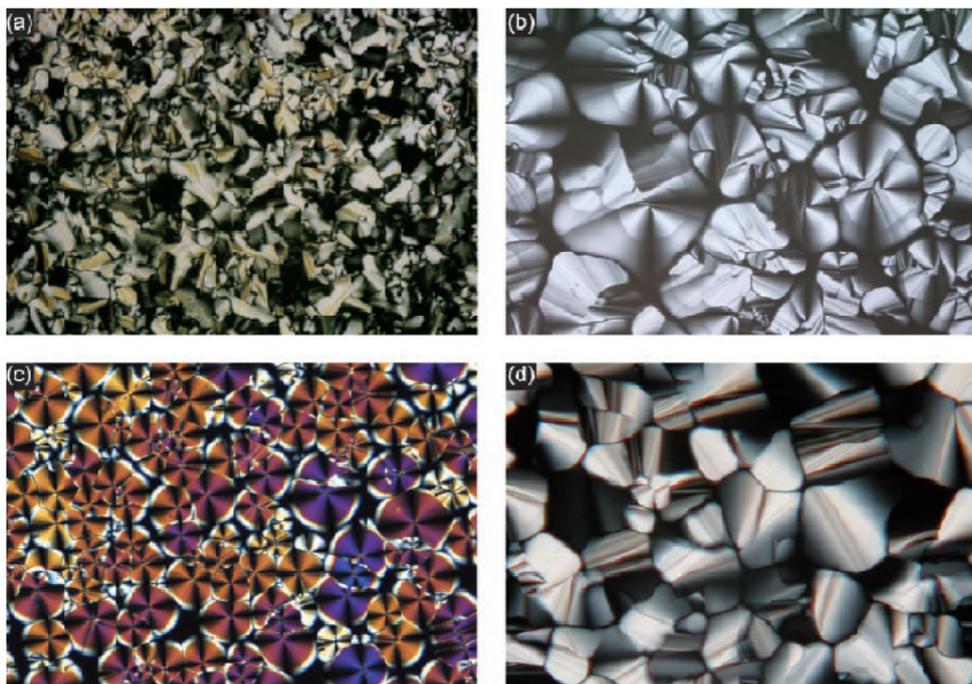


**Figura 9** - Curva de DSC. Evento endotérmico (descendente) e evento exotérmico (ascendente).

As energias envolvidas nas transições estão relacionadas com o grau de ordenamento das fases, ou seja, quanto maior a diferença na organização dos estados, mais energético será essa transformação. Mudanças sólido-mesofase normalmente apresentam calores na faixa de 20-100 kJ/mol, enquanto que nas transições mesofase-mesofase e mesofase-líquido o valor energético está entre 1-10 kJ/mol. Além dos dados energéticos o DSC poderá indicar a existência de uma fase intermediária através da quantidade de eventos (apenas um evento no aquecimento e resfriamento indica uma provável transição sólido-líquido), durante o aquecimento e/ou resfriamento [6].

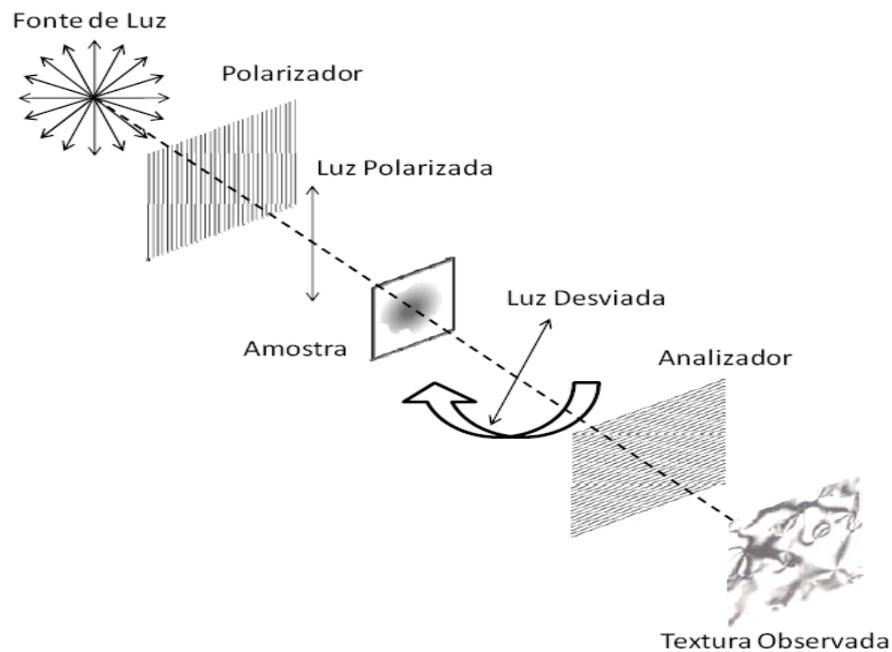
### 3.1.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Mesógenos formam texturas devido às interações dependentes da simetria dos compostos, dos defeitos nas transições de fases bem como das condições de superfície, e estas são típicas de cada mesofase, podendo elas nos ajudar a revelar o tipo de estrutura numa fase particular. Normalmente, os cristais líquidos discóticos  $Col_h$  apresentam texturas pseudo cônica focal (Figura 10-a), cônica focal (Figura 10-b) esferulíticas (Figura 10-c), e linhas defeituosas (Figura 10-d, “straight linear defects”). Já nos  $Col_r$  as texturas em forma de ventilador (“fan-shaped”) e mosaico são as mais comuns [42].



**Figura 10** - Texturas de fases  $Col_h$ . a) pseudo cônica focal, b) cônica focal, c) esferulítica e d) linhas defeituosas.

A visualização destas texturas no microscópio óptico (Figura 11) só é possível porque as mesmas são birrefringentes (onde um feixe luminoso é refratado dividindo-se em dois). No microscópio há dois polarizadores dispostos a  $90^\circ$  entre si, o primeiro polariza a luz e o segundo, conhecido como analisador, permite a passagem da luz refratada pela amostra mostrando ao observador a textura da fase. Desta forma se não houver refração a luz se extinguirá quando chegar ao analisador (o que ocorre nos líquidos isotrópicos) e nenhuma imagem será observada <sup>[42, 43]</sup>.

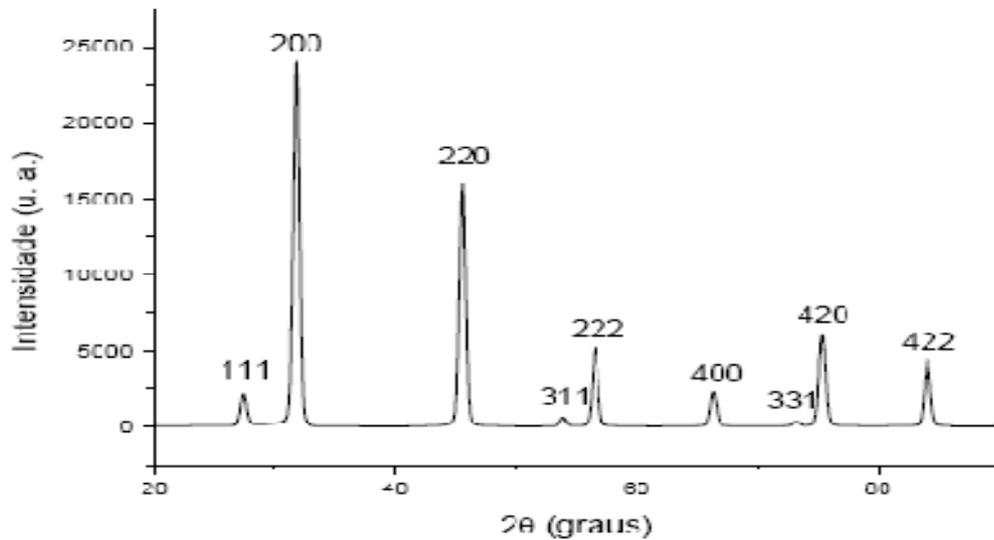


**Figura 11** – Ilustração do funcionamento de um microscópio óptico.

### 3.1.3 Difratomia de Raio-X

Compostos que possuem algum grau de ordenamento sistemático podem difratar raios-X (como nas fases cristalinas), que por ventura venha a incidir sobre a sua superfície em regiões (ângulos) específicas para uma dada amostra e estrutura. A determinação microestrutural destes materiais está baseada principalmente na obtenção e análise do padrão de difração (difratograma) da substância sob investigação e, como já mencionado anteriormente, este padrão é único para cada organização molecular <sup>[44]</sup>.

A Figura 12 mostra o padrão de difração do NaCl no estado sólido, onde a relação entre a intensidade dos picos de difração (unidade arbitrária, eixo Y) e o ângulo  $2\theta$  (relação entre o ângulo do feixe de raio-X incidente e o difratado, eixo X) geram o difratograma.

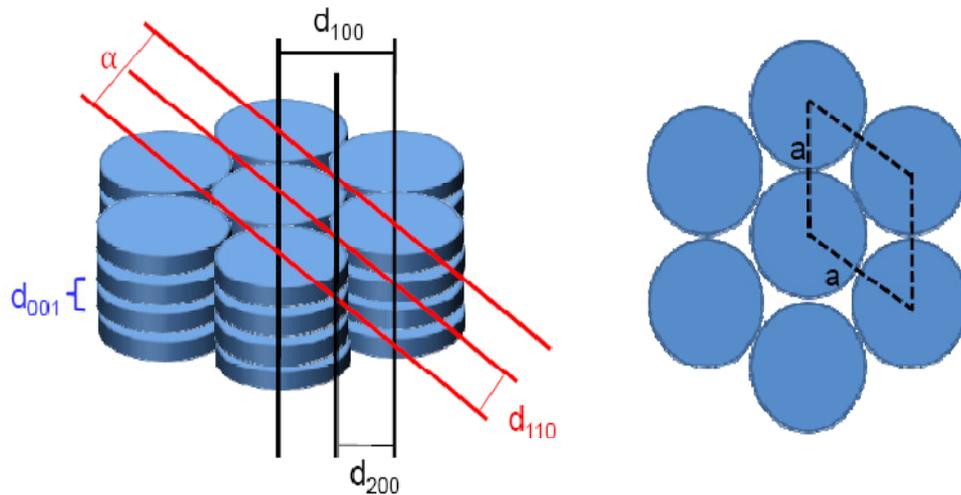


**Figura 12** - Padrão de difração do NaCl.

Nos cristais, a distância entre os planos periódicos são os responsáveis pela difração dos raios-X, enquanto que em mesógenos as distâncias entre os planos moleculares na fase esméctica ou a distância entre as colunas numa fase colunar promovem a difração destes raios. Para que haja difração de raios-X é necessário que seja obedecida a condição imposta pela equação 1 (lei de Bragg) <sup>[42]</sup>, onde  $\theta$  é o ângulo de incidência do raio-X,  $d$  é a distância entre os planos da estrutura cristalina e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X <sup>[6]</sup>.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Como os compostos discóticos podem apresentar preferencialmente estruturas  $Col_h$  e  $Col_r$  destacaremos os picos característicos de difração delas. O difratograma de uma mesofase  $Col_h$  mostra um pico intenso na região de baixo ângulo em  $2\theta$ , referente ao pico de Bragg 100 (distância interplanar  $d_{100}$ , Figura 13), e os picos de menor e maior intensidades relacionam-se de acordo com as relações geométricas de um hexágono regular:  $\sqrt{3}$ , 2,  $\sqrt{7}$ , 3,  $\sqrt{12}$  e  $\sqrt{13}$ , correspondendo aos picos de Bragg 110, 200, 210, 300, 220 e 310, respectivamente. O espaçamento entre os discos numa mesma coluna difratam a radiação, gerando outro pico de Bragg denominado 001. Ao contrário do que é observado nos difratogramas de compostos  $Col_h$ , nos  $Col_r$  vê-se dois picos na região de baixo ângulo (devido a quebra na simetria da molécula) com intensidades próximas, designados como 200 e 110 <sup>[42]</sup>.



**Figura 13** - Picos de Bragg para uma mesofase  $Col_h$  e o parâmetro de cela (a) dessa estrutura.

O parâmetro de cela (a) mostrado na Figura 13 corresponde ao diâmetro molecular e pode ser calculado a partir da equação 2 (onde  $n$  é o número de picos de Bragg utilizados), onde os picos que porventura não sejam visualizados nos difratogramas podem ser determinados utilizando para isso a equação 3, onde  $h$  e  $k$  são os índices de Miller <sup>[6]</sup>.

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) \quad (3)$$

## 3.2 Materiais e Métodos

### 3.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de procedência Sigma-Aldrich, Vetec, Dinâmica, Acrós Organics e Synth e empregados sem purificação prévia. Os solventes foram previamente destilados antes de suas utilizações.

Hidróxido de Potássio (KOH - Vetec), Clorofórmio ( $CHCl_3$  - Vetec), N,N-dimetilformamida ( $HOCN(CH_3)_2$  - Vetec), Carbonato de potássio anidro 99% ( $K_2CO_3$  - Dinâmica), Álcool etílico ( $C_2H_5OH$  - Dinâmica), 4-Hidroxibenzaldeído 98% ( $C_7H_6O_2$  - Aldrich), Trifluoreto de boro eterado dietílico ( $BF_3C_4H_{10}O$  - Aldrich), 1,2-dibromoetano

(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> - Aldrich), Pirrol 98% (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N), 2,3-Dicloro-5,6-Diciano-1,4-Benzoquinona 98% (C<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Aldrich) e Nitrogênio (N<sub>2</sub> - White Martins).

### 3.2.2 UV-vis

Para as análises foi utilizado um espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 5000. Os espectros foram obtidos usando cubetas de quartzo de 1,0cm de caminho óptico. Todas as amostras foram solubilizadas em clorofórmio.

### 3.2.3 Infravermelho (IR)

Os espectros foram obtidos através de um espectrofotômetro FT-IR, PERKIN-ELMER, Spectrum One. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr.

### 3.2.4 RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C

Foram obtidos através de um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AVANCE DRX 300 BRUKER, operando a 300MHz. O solvente utilizado na diluição das amostras foi clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>).

### 3.2.5 DSC

As análises foram realizadas em equipamento Mettler Toledo DSC823e na temperatura abaixo da degradação dos materiais, com razão de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 50mL/min, cadinho de platina e massa de amostra de 5,0mg.

### 3.2.6 Microscopia Óptica

As análises foram realizadas em microscópio óptico Leica DM2500P equipado com polarizadores e objetivas corrigidas para medidas polarizadas. Um sistema de aquecimento desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) no Departamento de Física da UFC, foi empregado para realizar estudos desde a

temperatura ambiente até 140 °C. As imagens das amostras foram registradas com uma câmera digital acoplada ao microscópio.

### 3.2.7 Difractometria de Raios-X

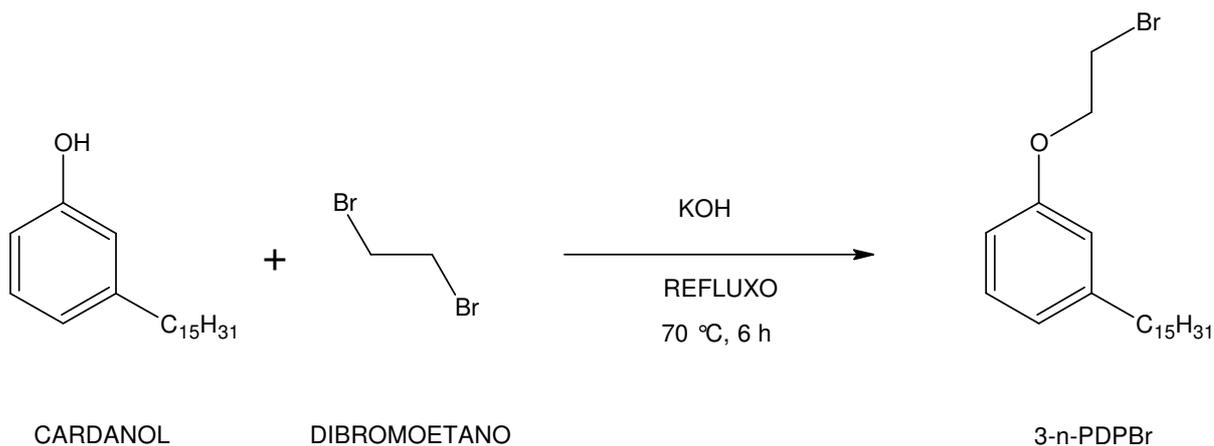
Os picos de difração da porfirina base livre e de seus complexos com Zn(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II) foram obtidos utilizando um difratômetro Xpert modelo MPD, com tubo de Co em 40kV e 30mA. Nas análises foram utilizados 5s para cada passo de contagem de tempo e uma faixa de 1°/min na escala de 0° a 50° em 2 $\theta$ .

## 3.3 Síntese dos Precursores da Porphirina Derivados do LCC

Como já mencionado, a cadeia alifática do LCC pode apresentar de 0 a 3 insaturações (Figura 8) e, para evitar a presença destas, faz-se necessário uma reação de hidrogenação catalítica do LCC técnico, tendo paládio como catalisador. O intuito de não se manter as duplas ligações no precursor é devido à possibilidade delas gerarem produtos indesejados, principalmente na síntese da *meso*-porfirina.

### 3.3.1 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-*n*-PDPBr)

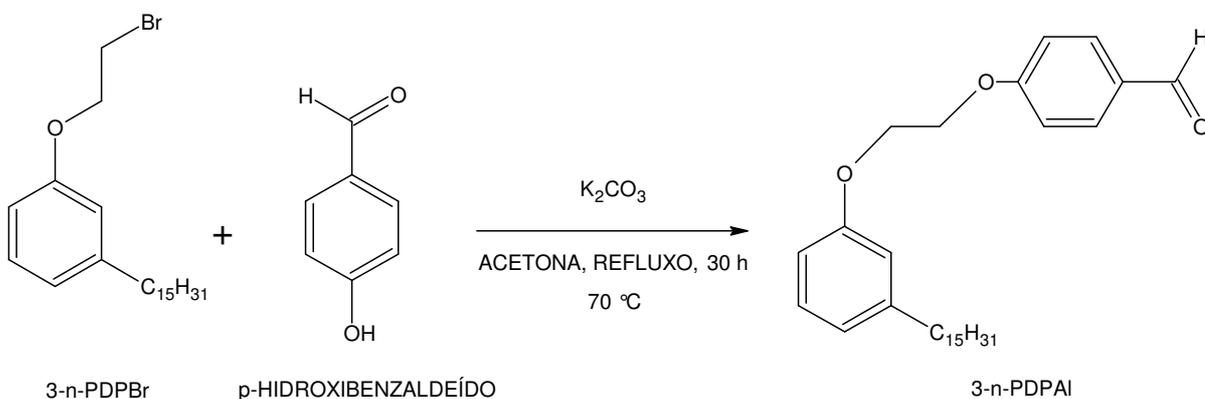
A síntese do 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-*n*-PDPBr) foi realizada pela reação entre 1,2-dibromoetano (15,0mL – 174,00mmol) com o cardanol hidrogenado (4,0g – 13,16mmol) utilizando hidróxido de potássio (2,2g – 39,49mmol) como base. O sistema foi mantido sob refluxo por aproximadamente 6 horas. A reação foi acompanhada por TLC (cromatografia em camada delgada), onde foi observado o surgimento de uma nova mancha referente ao composto de interesse. Após o encerramento do procedimento, a mistura reacional foi purificada por meio de uma partição líquido-líquido com água destilada e acetato de etila. A fase orgânica (solução de acetato) foi rotaevaporada e tratada em coluna cromatográfica de sílica gel (fase estacionária, Ø= 5,0cm e 35,0cm de altura) e hexano/acetato (fase móvel) na proporção de 95:5 como eluente. O produto foi obtido na primeira fração (incolor) eluída, e que ao ser rotaevaporado o mesmo cristalizou como um sólido branco, com rendimento de 89% (4,8g), massa molecular 411,5g/mol (C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>BrO), Figura 14.



**Figura 14** - Procedimento sintético de 3-*n*-PDPBr.

### 3.3.2 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído (3-*n*-PDPAI)

A obtenção do 4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]benzaldeído (3-*n*-PDPAI) ocorreu por meio da reação entre 3-*n*-PDPBr (3,0g – 7,30mmol) e o *p*-hidroxibenzaldeído (1,3g – 10,90mmol) utilizando carbonato de potássio anidro (3,0g – 21,90mmol) como base, em 100 mL de acetona. Manteve-se o sistema sob refluxo por cerca de 30 horas. O procedimento sintético foi monitorado por TLC. Após este período o produto foi filtrado em papel de filtro e algodão, lavando-se o sólido retido várias vezes com acetona (3 ou 4). Logo após esta etapa adicionou-se a solução uma pequena quantidade de sílica gel para formar uma espécie de “farofa” da mistura e, finalmente purificou-se o produto em coluna cromatográfica ( $\varnothing= 5,0\text{cm}$  e altura= 35,0cm) utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano/acetato 9:1 como fase móvel. O composto foi obtido na segunda fração (incolor) e quando rotaevaporado apresenta-se como um sólido branco, de massa molecular 452,7g/mol ( $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$ ), e rendimento de 38% (1,3g), Figura 15.



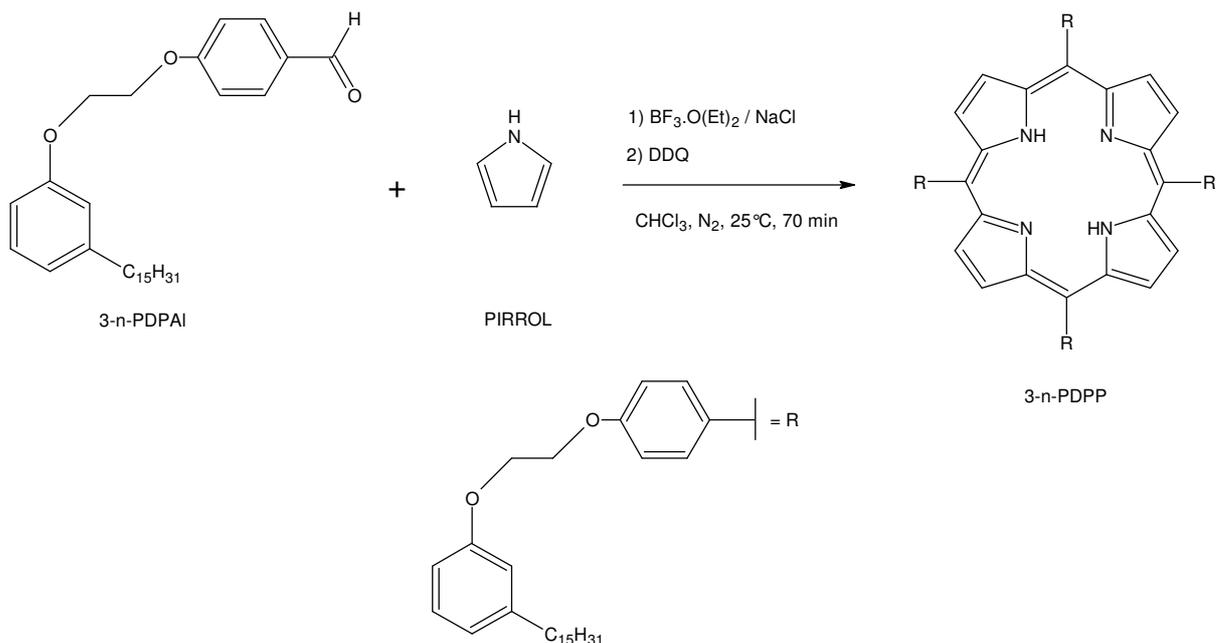
**Figura 15** - Esquema reacional da síntese do 3-*n*-PDPAI.

### 3.4 Síntese da Porfirina 3-*n*-PDPP e Seus Complexos Metálicos

Neste trabalho, optou-se pela complexação da porfirina com os metais  $\text{Cu}^{2+}$  (raio 72pm),  $\text{Zn}^{2+}$  (raio 74pm),  $\text{Co}^{2+}$  (raio 75pm) e  $\text{Ni}^{2+}$  (raio 69pm). A escolha das espécies metálicas foi feita com base na estabilidade do estado de oxidação (maior probabilidade em formar estruturas quadráticas planares, ou seja, sem ligante extra) e no raio iônico dos metais (compatível com o raio central da porfirina para minimizar a distorção na simetria da porfirina) [45].

#### 3.4.1 *meso*-tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (3-*n*-PDPP)

A *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP foi sintetizada a partir da adição dos seguintes reagentes num balão de 100mL: 3-*n*-PDPAI (512,0mg – 1,10mmol), pirrol (92,9 $\mu$ L – 1,10mmol), trifluoreto de boro (47 $\mu$ L – 0,37mmol), 2,3-Dicloro-5,6-Diciano-1,4-Benzoquinona (DDQ, 192,7mg – 0,85mmol) e cloreto de sódio (1,6g – 27,75mmol) em 50mL de clorofórmio (0,8% etanol). Estes foram mantidos sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), a temperatura ambiente, e agitação constante por 1 hora. O progresso da reação foi monitorado por TLC, através da verificação do surgimento e concomitante aumento na intensidade de uma mancha esverdeada referente ao composto de interesse. O tratamento da mistura reacional foi feito em duas etapas: na primeira, utilizou-se uma mistura de solventes composta por N,N-dimetilformamida/álcool etílico, numa proporção de 4/1. Neste pré-tratamento grande parte das impurezas foram removidas, facilitando sobremaneira a purificação em coluna cromatográfica. Na segunda etapa, fez-se uso de cromatografia em coluna de sílica gel ( $\varnothing$ = 3,5cm e altura= 40,0cm), onde o diclorometano (100%) foi utilizado como fase móvel. O material de coloração violeta de massa molecular 2000,9g/mol ( $\text{C}_{136}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8$ ) foi obtido na primeira fração eluída em coluna cromatográfica, apresentando rendimento de 28% (158,0mg), Figura 16.

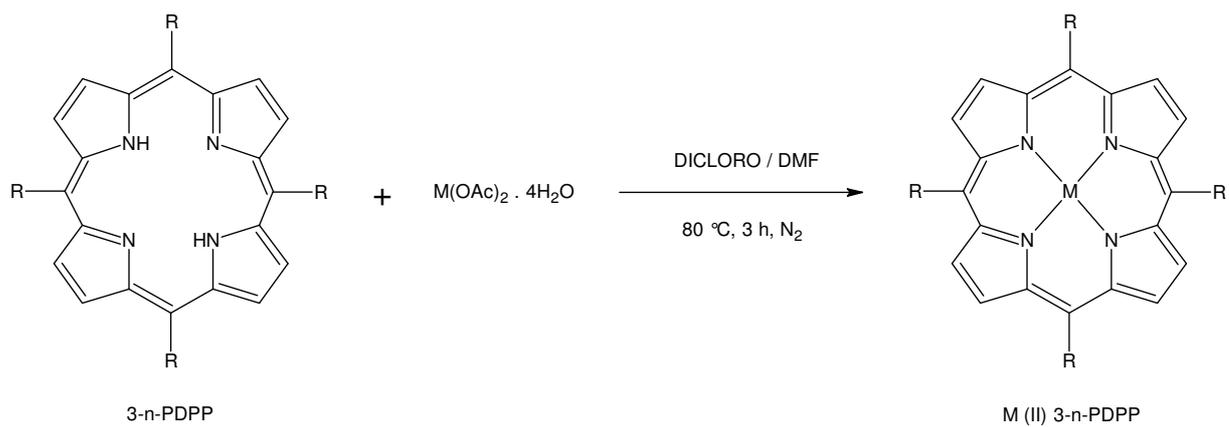


**Figura 16** - Esquema reacional da porfirina 3-*n*-PDPP.

### 3.4.2 Zn(II) *meso*-tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (Zn(II) 3-*n*-PDPP)

Foi realizada pela adição da porfirina 3-*n*-PDPP (100,0mg – 0,05mmol) solubilizada em 20mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Em seguida, a solução foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C, e Zn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1100,0mg – 6,00mmol) dissolvido em 20mL de dimetilformamida (DMF) foi adicionado a mistura reacional, a qual foi mantida nesta temperatura por 3h, sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). A reação foi monitorada por TLC, e quando não se observou mudanças na intensidade da mancha avermelhada, referente ao composto de interesse, a síntese foi interrompida. A seguir, sucessivas lavagens com água destilada foram realizadas para retirar o sal de Zn que não reagiu e o DMF. O material foi então rotaevaporado e purificado em coluna cromatográfica (Ø= 2,5cm e altura= 25,0cm), utilizando sílica gel e uma mistura dicloro/hexano (7:3) como fase móvel. A porfirina metalada com Zn(II) de massa molecular 2064,3g/mol (C<sub>136</sub>H<sub>180</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Zn) foi obtida como um sólido violeta com rendimento de 87% (90,0mg), sendo esta substância coletada na primeira fração eluída da coluna.

O mesmo procedimento foi empregado para a obtenção dos complexos com Ni (Ni(II) 3-*n*-PDPP), Cu (Cu(II) 3-*n*-PDPP) e Co (Co(II) 3-*n*-PDPP), com rendimentos de 81, 93 e 79% respectivamente, Figura 17.



M = Zn, Cu, Co e Ni

**Figura 17** - Metodologia para a obtenção dos complexos da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP, onde M pode ser Cu, Co, Zn ou Ni.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos Compostos

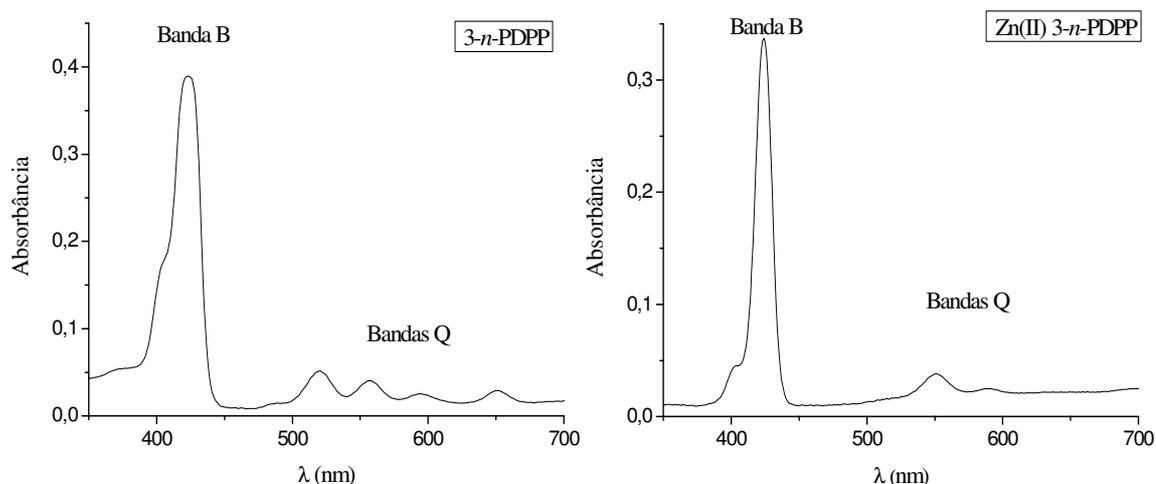
Dentre os procedimentos sintéticos de derivados porfirínicos, o mais difundido na área científica é o que faz uso de precursores aldeídicos <sup>[46-50]</sup>. Neste trabalho, uma nova metodologia foi empregada em substituição a anterior (utilizava trietilamina em ar), pelo emprego de cloreto de sódio (NaCl), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) como catalisador e mantendo o meio reacional sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). O emprego destes materiais possibilitou uma diminuição significativa do tempo reacional, além de aumentar em mais de 100% o rendimento obtido em relação à metodologia anteriormente utilizada (Tabela 1).

**Tabela 1** – Resultados obtidos com as diferentes metodologias.

	<b>Metodologia Anterior</b>	<b>Metodologia Atual</b>
<b>Tempo Reacional (h)</b>	<b>78</b>	<b>1</b>
<b>Rendimento (%)</b>	<b>12</b>	<b>28</b>

As *meso*-porfirinas absorvem a radiação na região do visível ( $\lambda$  entre 380-780nm) de forma bastante peculiar <sup>[14]</sup>. Quando não complexado (base livre), são observadas cinco bandas. A de maior intensidade é denominada de banda Soret ou B ( $\lambda = 421\text{nm}$ ,  $\log \epsilon = 5,3$ ; transição permitida) e as demais (quatro) são denominadas de bandas Q ( $\lambda = 519\text{nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,6$ ;  $\lambda = 556\text{nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,5$ ;  $\lambda = 594\text{nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,2$ ;  $\lambda = 651\text{nm}$ ,  $\log \epsilon = 4,3$ ; transições proibidas).

Porém, na forma complexada, algumas bandas Q podem estar ausentes devido à participação dos orbitais do metal nas transições permitidas dos elétrons  $\pi$  (aumento da simetria da molécula). Além da diminuição no número de bandas Q, a banda B pode sofrer deslocamentos para maiores ou menores comprimentos de onda ( $\lambda$ ), o que dependerá do metal empregado e das cadeias incorporadas ao macrociclo, Figura 18.



**Figura 18** - UV-vis da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP (Porfirina base livre) e Zn-Porfirina (Zn(II) 3-*n*-PDPP), em clorofórmio.

Os efeitos de deslocamento da banda B de porfirinas dependem em parte da configuração eletrônica do metal. Normalmente, metais que apresentam os orbitais d totalmente preenchidos interagem com o orbital molecular ocupado de mais baixa energia (HOMO) da porfirina de forma repulsiva, diminuindo o gap de energia entre o HOMO e o LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia).

Nestes casos nota-se um deslocamento da banda B (soret) para regiões de mais baixa energia (maior  $\lambda$ ). Porém, quando o metal não apresenta seus orbitais d totalmente preenchidos, ocorre transferência de carga metal-ligante (MLCT) aumentando a diferença de energia entre o orbital molecular HOMO e o LUMO. Devido a este aumento no gap de energia a banda B é deslocada para regiões de alta energia (menor  $\lambda$ )<sup>[51]</sup>.

Nos compostos em estudo, observou-se um deslocamento significativo do  $\lambda$  máximo de absorção para o complexo porfirínico de Co. Como este metal (Co(II)) não apresenta os orbitais d totalmente preenchidos ocorre transferência de carga entre o metal e o ligante, onde esse processo deslocou o  $\lambda$  máximo referente a banda B para menores comprimentos de onda (415nm).

As informações a cerca dos máximos de absorção (bandas Soret e Q) para os compostos sintetizados são encontrados na Tabela 2. Nesta pode-se notar que a *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP base livre apresentou cinco bandas de absorção, enquanto que seus análogos

metalados com Zn(II) e Cu(II) mostraram apenas três bandas. Entretanto, quando complexada com Co(II) e Ni(II) apresentaram somente duas bandas de absorção no UV-vis<sup>[24, 32]</sup>.

A inserção de íons metálicos no núcleo de porfirinas promove uma modificação quanto ao número de bandas Q devido a mudanças na simetria do composto. Em complexos porfirínicos a diminuição no número de bandas espectrais sugere que houve um aumento na simetria da molécula relativa á forma base livre, e geralmente uma molécula mais simétrica contém um maior número de estados degenerados e conseqüentemente apresenta espectros mais simples (menos bandas).

**Tabela 2** – Comprimentos de onda máximos das absorções das *meso*-porfirinas base livre e metalada.

<b>Porfirina</b>	<b>Banda B (<math>\lambda</math>, nm)</b>	<b>Bandas Q (<math>\lambda</math>, nm)</b>
<b>3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>421</b>	<b>519, 556, 594 e 651</b>
<b>Zn(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>424</b>	<b>551 e 589</b>
<b>Cu(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>419</b>	<b>541 e 578</b>
<b>Co(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>415</b>	<b>533</b>
<b>Ni(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>420</b>	<b>531</b>

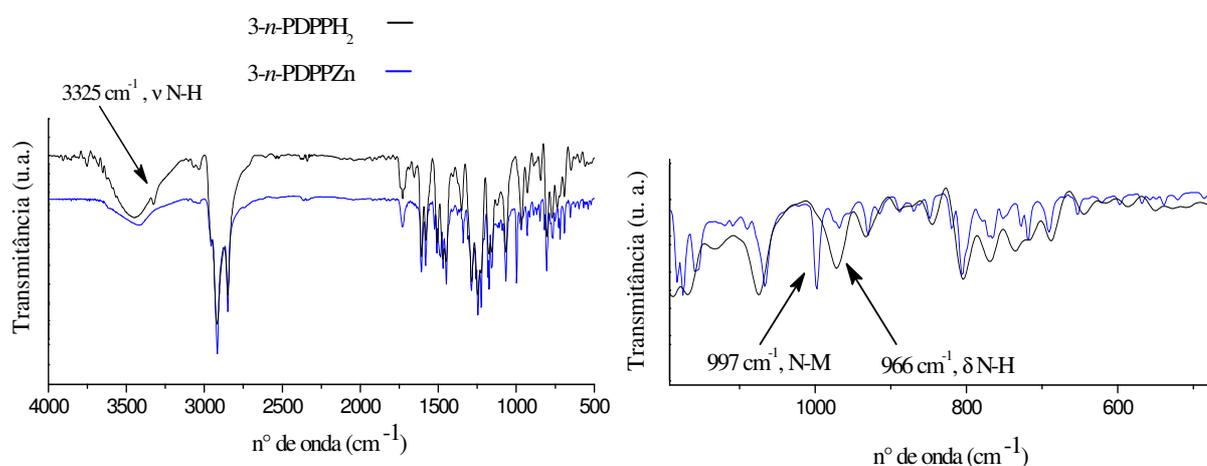
Os resultados referentes ao infravermelho apontaram um conjunto de bandas características, as quais contribuiram na caracterização dos compostos, ou seja, as bandas de deformação axial ( $3325\text{ cm}^{-1}$ ) e angular ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação N-H e a banda de deformação axial ( $1286\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação C-N, a qual confirma a presença do grupamento pirrólico na molécula. Há também as bandas de deformação axial ( $3068\text{-}3034\text{ cm}^{-1}$ ) referente as ligações C-H de sistemas aromáticos e ( $1608\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$ ) referente as ligações entre carbonos (C-C) dos dois grupos derivados do benzeno, além das bandas de deformação axial ( $2918\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ ) referente as ligações C-H de cadeias alifáticas.

A metalação da *meso*-porfirina foi confirmada pela ausência das bandas referentes à deformação axial ( $3325\text{ cm}^{-1}$ ) e angular ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) da ligação N-H e do surgimento de uma banda em torno de  $998\text{ cm}^{-1}$  atribuída à substituição dos hidrogênios centrais posicionados no centro da *meso*-porfirina pelos íons metálicos complexados, Tabela 3<sup>[52]</sup>.

A Figura 19 ilustra as alterações espectrais ocasionadas pela formação do complexo metal-porfirina, comparando as bandas de deformação axial e angular da porfirina base livre e metalada com zinco.

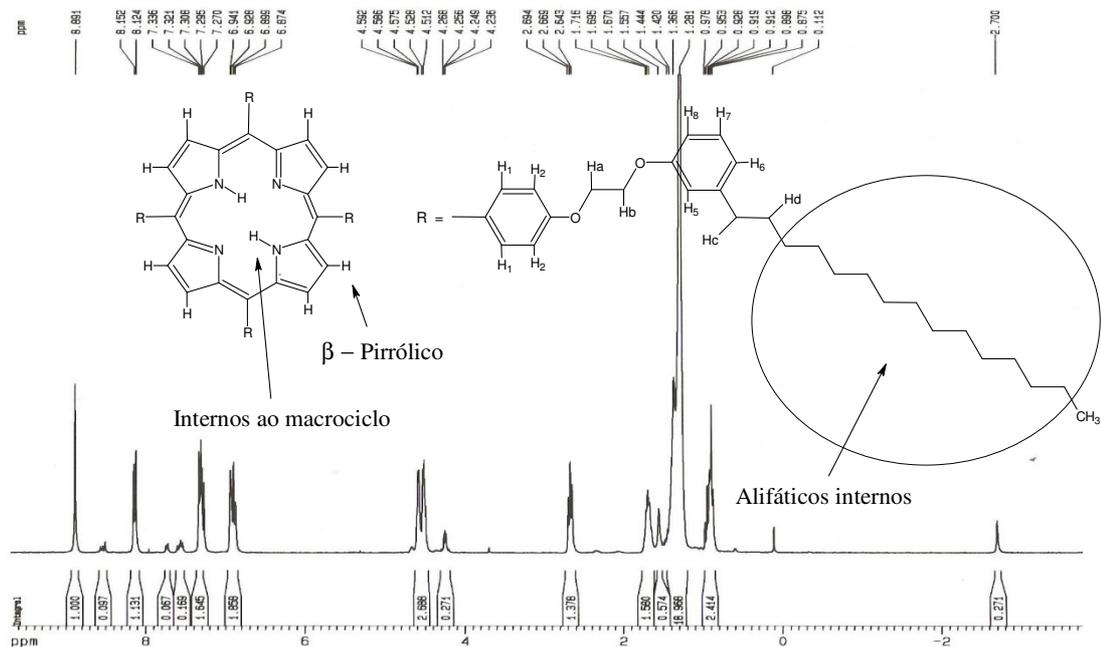
**Tabela 3** – Dados das regiões de transmitância da radiação IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição de seus respectivos grupos.

3- <i>n</i> -PDPP	Co(II)	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)	Atribuição
3325					v N-H
3068-3034	3062-3039	3066-3038	3067-3029	3065-3030	v C-H (Ar)
2918-2848	2920-2851	2917-2850	2917-2849	2917-2850	v C-H (Alí)
1608-1448	1608-1448	1608-1447	1608-1448	1608-1448	v C-C (Ar)
1286	1287	1288	1287	1287	v C-N
1248	1245	1245	1246	1246	v Ar-O-C
966					$\delta$ N-H
	999	997	998	998	N-M



**Figura 19** - Infravermelho da porfirina 3-*n*-PDPP e Zn(II) 3-*n*-PDPP (esquerda) e expansão da região espectral 1200-500 (direita).

O espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostrou sinais compatíveis ao acoplamento dos hidrogênios nas moléculas em estudo, o que contribuiu para a confirmação do composto 3-*n*-PDPP e das espécies metaladas, Figuras 20 e 21, respectivamente. Foi observado que além de pequenas diferenças nos deslocamentos dos sinais de alguns hidrogênios, a principal modificação causada com a metalação da *meso*-porfirina advém da ausência do sinal referente aos hidrogênios ligados aos nitrogênios das duas unidades pirrólicas (-2,70ppm, Figura 21).



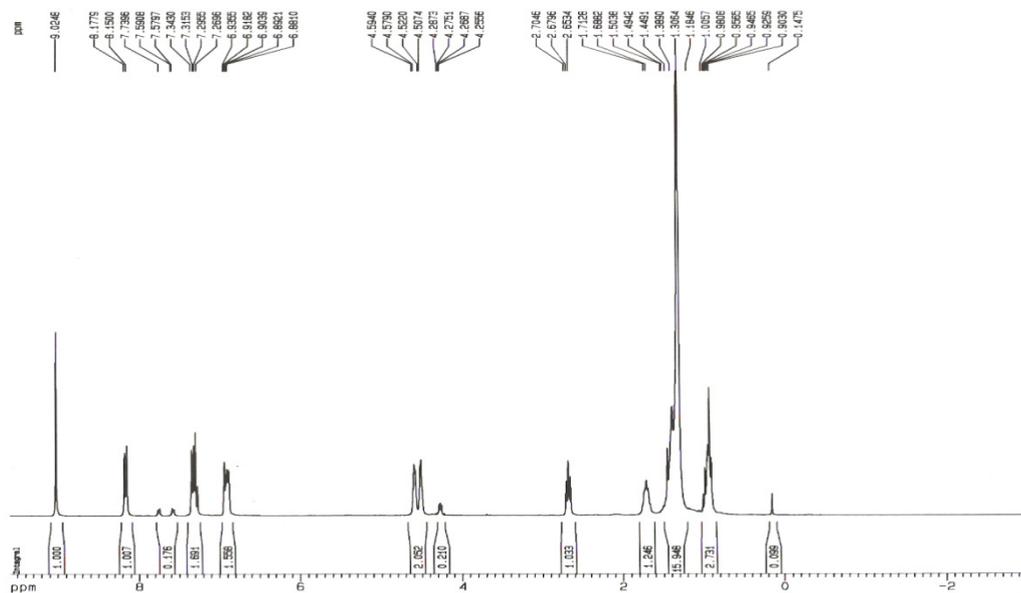
**Figura 20** - Espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de 3-*n*-PDPP em  $\text{CDCl}_3$ .

A inspeção do espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  da 3-*n*-PDPP indica claramente a presença dos grupos característicos da molécula de porfirina devido aos seguintes sinais: Singlete em 8,89 ppm correspondente a 8H  $\beta$ -pirrólicos, estes hidrogênios são os mais desprotegidos devido a anisotropia do núcleo porfirínico. Dupleto em 8,15 ppm ( $J = 8,4$  Hz) correspondente a 8H do anel aromático 1 ( $\text{H}_1$ ), o hidrogênio  $\text{H}_1$  também é desprotegido pelo efeito anisotrópico, porém, esse efeito sobre o átomo é menos efetivo.

Duplo dupleto em 4,59 ppm ( $J = 1,8$  Hz e 4,8 Hz) atribuído a 16H ligados a carbonos  $\text{sp}^3$  oxigenados ( $\text{H}_a$  e  $\text{H}_b$ ). O oxigênio diminui a densidade eletrônica dos átomos de hidrogênios (por ser mais eletronegativo), fazendo com que apresentem maiores deslocamentos químicos. Tripleto em 2,67 ppm ( $J = 7,5$  Hz) referente a 8H da cadeia pentadecílica ( $\text{H}_c$ ), dos hidrogênios da cadeia alifática, este por estar ligado diretamente ao grupo benzeno é mais desprotegido devido ao efeito anisotrópico.

Multiplete em 1,42-1,28 ppm correspondente a 96H da região central da cadeia pentadecílica (alifáticos internos). Tripleto em 0,98 ppm ( $J = 7,5$  Hz) referente a 12H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) e singlete em -2,70 ppm atribuído a 2H remanescentes dos grupos pirrólicos (internos ao macrociclo), por se localizarem no centro do macrociclo, esses

hidrogênios são fortemente protegidos pela corrente de elétrons do anel pela deslocalização de 9 pares de elétrons.



**Figura 21** - RMN-<sup>1</sup>H do Zn(II) 3-*n*-PDPP.

Assim como na RMN-<sup>1</sup>H, os resultados da RMN-<sup>13</sup>C, contribuíram para a confirmação da eficácia na obtenção da *meso*-porfirina e todos os seus análogos metalados. As Figuras 22 (espectro do composto 3-*n*-PDPP) e 23 (espectro da espécie complexada com Zn(II)) apresentam os sinais dos carbonos e seus respectivos valores de deslocamento químico, tendo como sinal de referência o próprio solvente (CDCl<sub>3</sub>, tripleto em 77,2 ppm).

O espectro de carbono da *meso*-porfirina base livre, apresentou sinais de carbonos na região espectral referente a aromáticos. Nesta região foram observados dois sinais 159,0 e 158,7 ppm referentes aos carbonos aromáticos oxigenados C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>. Como os átomos de oxigênio são mais eletronegativos, eles desprotegem por indução os átomos de carbono. Um sinal em 145,0 ppm atribuído a átomos de carbono aromáticos nitrogenados (carbono  $\alpha$ -pirrólico), e como o oxigênio, ele (nitrogênio) desprotege por indução diminuindo a densidade eletrônica do átomo de carbono ligado a ele.

Um sinal correspondente ao carbono do grupo aromático 1 (C<sub>3</sub>, 115,4 ppm), os carbonos C<sub>3</sub> protegidos pelo efeito doador por ressonância do oxigênio em posições *orto* e *para*. Um sinal atribuído a carbonos do grupo aromático 2 (C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub>, 111,9 ppm), o

deslocamento químico observado é atribuído aos efeitos protetores por ressonância do oxigênio e indução da cadeia pentadecílica.

Também neste espectro foram observados sinais referentes a carbonos dos grupos alifáticos. Dois sinais característicos de carbonos com hibridação  $sp^3$  oxigenados ( $C_a$  e  $C_b$ , 67,1 e 66,8 ppm), já que o oxigênio atua no sentido de desproteger o núcleo do átomo de carbono por indução. Um sinal referente ao átomo de carbono da cadeia pentadecílica ligado ao grupo aromático 2 ( $C_c$ , 36,3 ppm), pois carbonos com hibridação  $sp^2$  desprotegem por indução. Sinal bastante intenso atribuído aos átomos de carbono da região central da cadeia pentadecílica (alifáticos internos, 29,9 ppm).

E um sinal referente ao carbono do grupo metila ( $CH_3$ ) em 14,3 ppm, sendo portanto o átomo de carbono mais protegido na molécula de porfirina. Por se situar na extremidade da cadeia pentadecílica, os efeitos de proteção e desproteção que atuam no carbono metila são pouco efetivos.

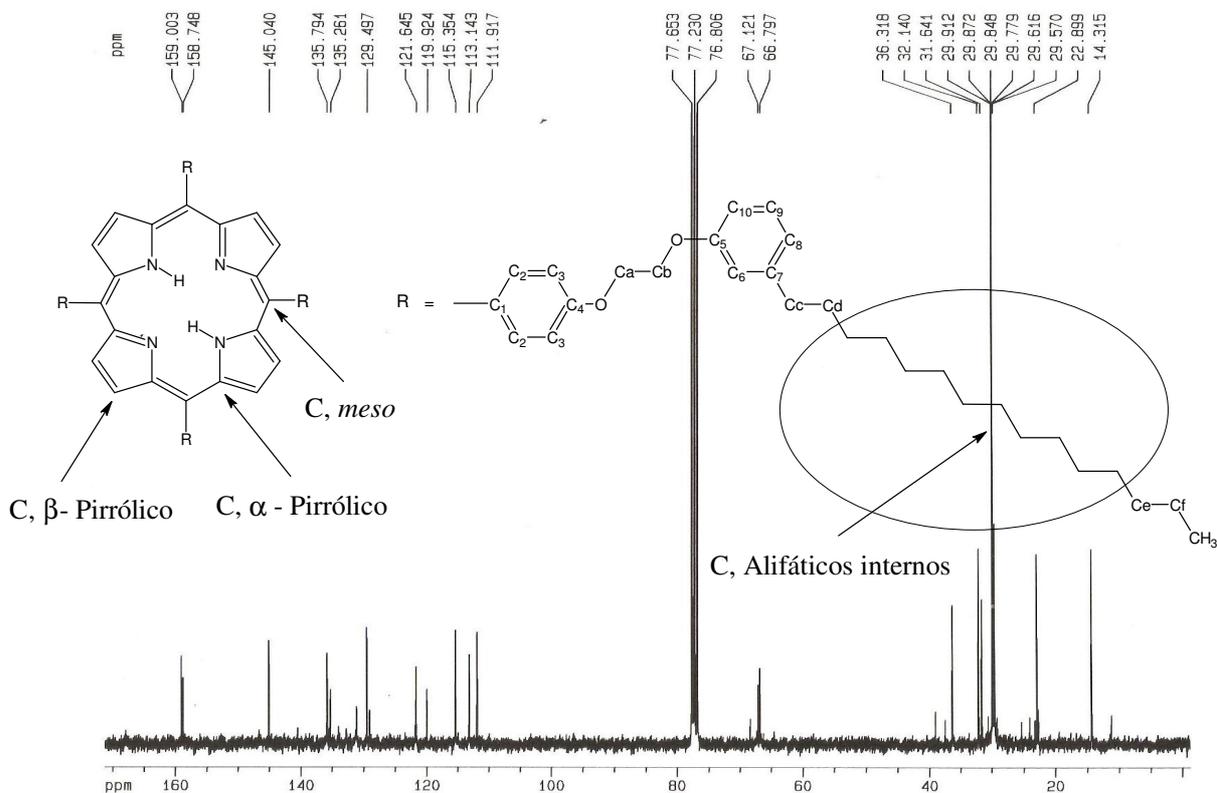


Figura 22 - Espectro de carbono do 3-*n*-PDPP em  $CDCl_3$ .

Para a espécie metalada com Zn(II) o espectro mostra a presença de todos os sinais citados para a *meso*-porfirina base livre, porém, com o processo de metalação observa-se que ao invés de um (porfirina livre) são dois os sinais referentes aos carbonos nitrogenados (carbono  $\alpha$ -pirrólico, ppm 150,8 e 145,1).

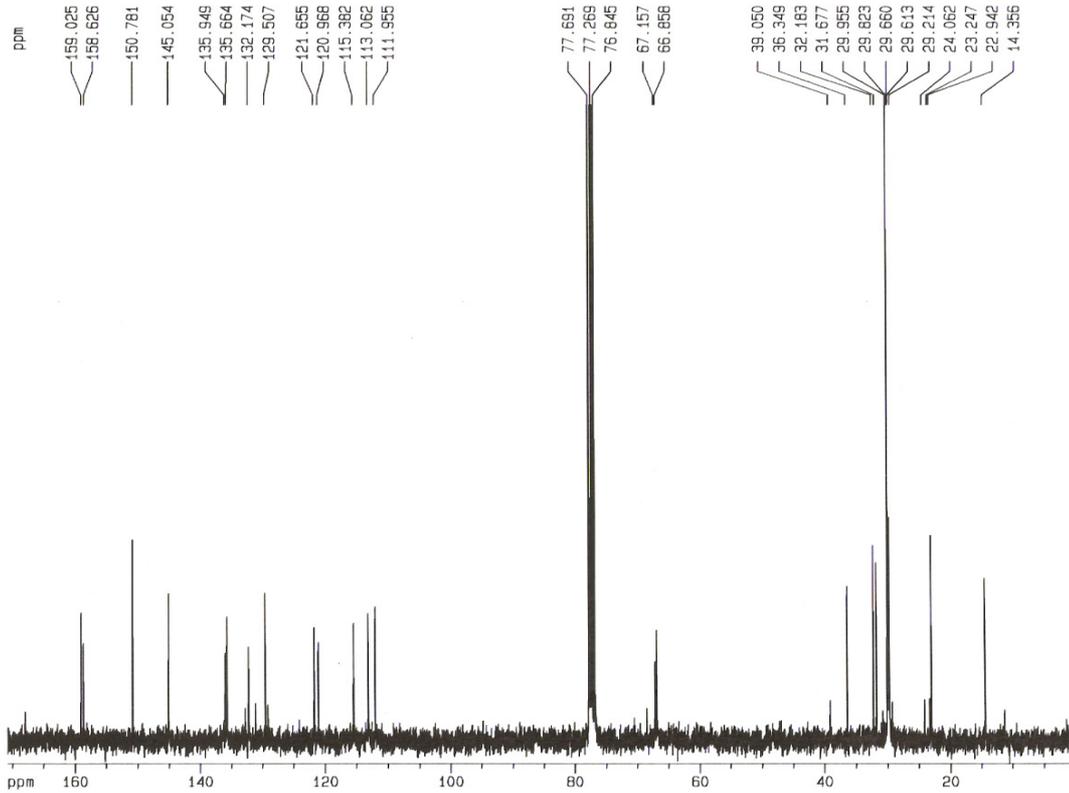


Figura 23 - RMN- $^{13}\text{C}$  do complexo Zn(II) 3-*n*-PDPP em  $\text{CDCl}_3$ .

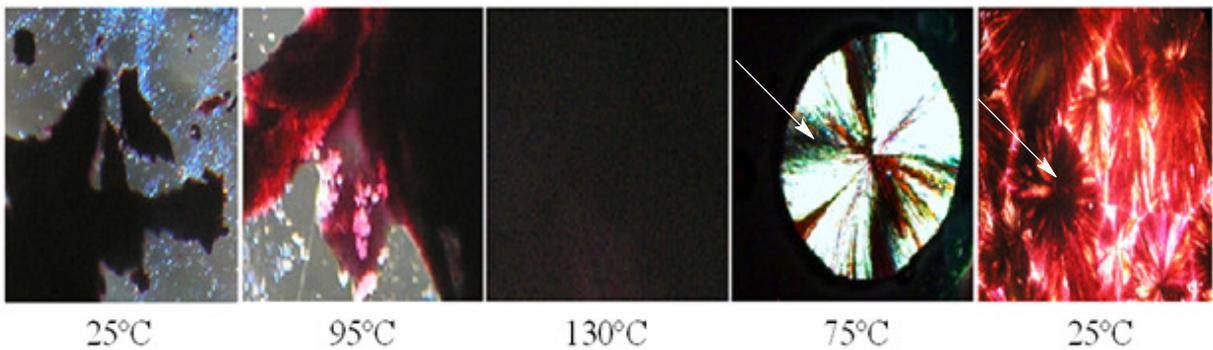
## 4.2 Caracterização das Mesofases

### 4.2.1 Microscopia Óptica

As texturas dos materiais em estudo, durante os ciclos de aquecimento/resfriamento, foram visualizadas e registradas através de um microscópio óptico de luz polarizada acoplado com câmera digital e com unidade de aquecimento. Durante o aquecimento observou-se, inicialmente, que os compostos a partir do estado sólido, transitavam para um estado ceroso e, posteriormente, apresentaram-se como um líquido isotrópico (não refratam a luz). Porém, quando o material foi resfriado lentamente ( $2^\circ/\text{min}$ ) observou-se a formação de uma estrutura organizada com domínios esferulíticos.

A Figura 24 mostra as texturas da *meso*-porfirina base livre (3-*n*-PDPP) num ciclo de aquecimento/resfriamento. As imagens mostram a evolução do procedimento térmico adotado. Antes de ser iniciado o processo de aquecimento, o material apresenta-se como um sólido (25 °C), com o início do aquecimento observou-se uma transição de fase, onde o composto apresentou um aspecto ceroso (95 °C), e na temperatura de 130 °C foi observada a fase líquida (líquido isotrópico) devido a extinção da luz no analisador do equipamento.

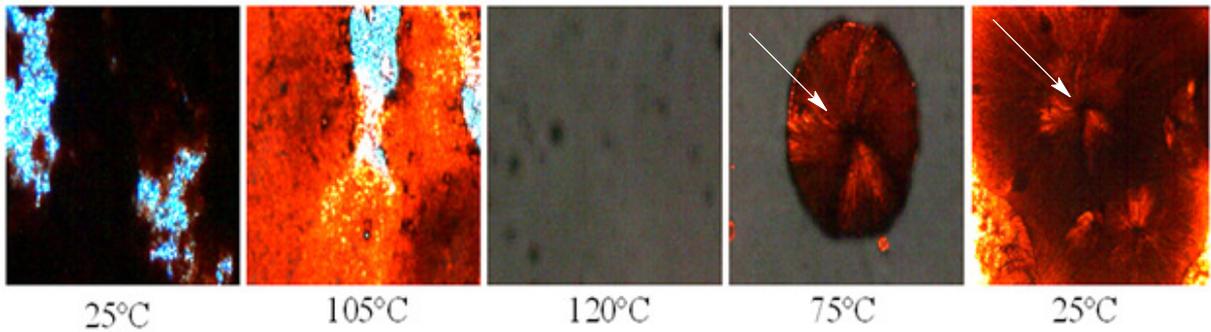
Durante o processo de resfriamento, o material apresentou a formação de uma textura com domínios esferulíticos (75 °C), indicando que a *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP gera mesofases discóticas colunar hexagonal ( $Col_h$ ) e a 25 °C observou-se que o composto recristalizou assumindo a morfologia esferulítica.



**Figura 24** - Texturas das fases da *meso*-porfirina base livre.

O mesmo procedimento utilizado para a visualização das texturas da *meso*-porfirina base livre foi adotado para os seus análogos metalados com Ni(II), Cu(II), Co(II) e Zn(II). As imagens das texturas do complexo porfirínico de Cu (Figura 25) mostraram que a 25 °C o material apresenta-se como um sólido, já a 105 °C foi observada a transição do sólido para um estado ceroso e, ao atingir a temperatura de 120 °C o compostos fundiu-se, pois, a luz foi extinta pelo analisador.

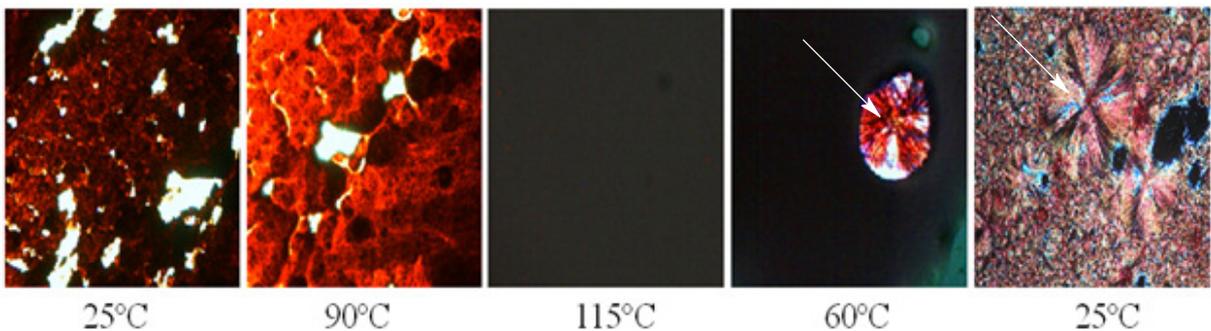
Como observado na análise da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP, a Cu(II) 3-*n*-PDPP porfirina quando resfriada também apresentou a formação da textura com domínios esferulíticos (75 °C), a qual indica que o composto de cobre gerou uma estrutura típica de cristais líquidos discóticos ( $Col_h$ ) e a 25 °C o material recristalizou assumindo a estrutura com morfologia esferulítica.



**Figura 25** - Texturas do complexo porfirínico de cobre (Cu(II) 3-*n*-PDPP).

A 25 °C o complexo porfirínico Zn(II) 3-*n*-PDPP apresenta-se como um sólido, e ao atingir a temperatura de 90 °C foi observado que o composto transitou do sólido para um estado ceroso. O estado líquido foi visualizado em 115 °C, devido à extinção da luz pelo analisador do equipamento.

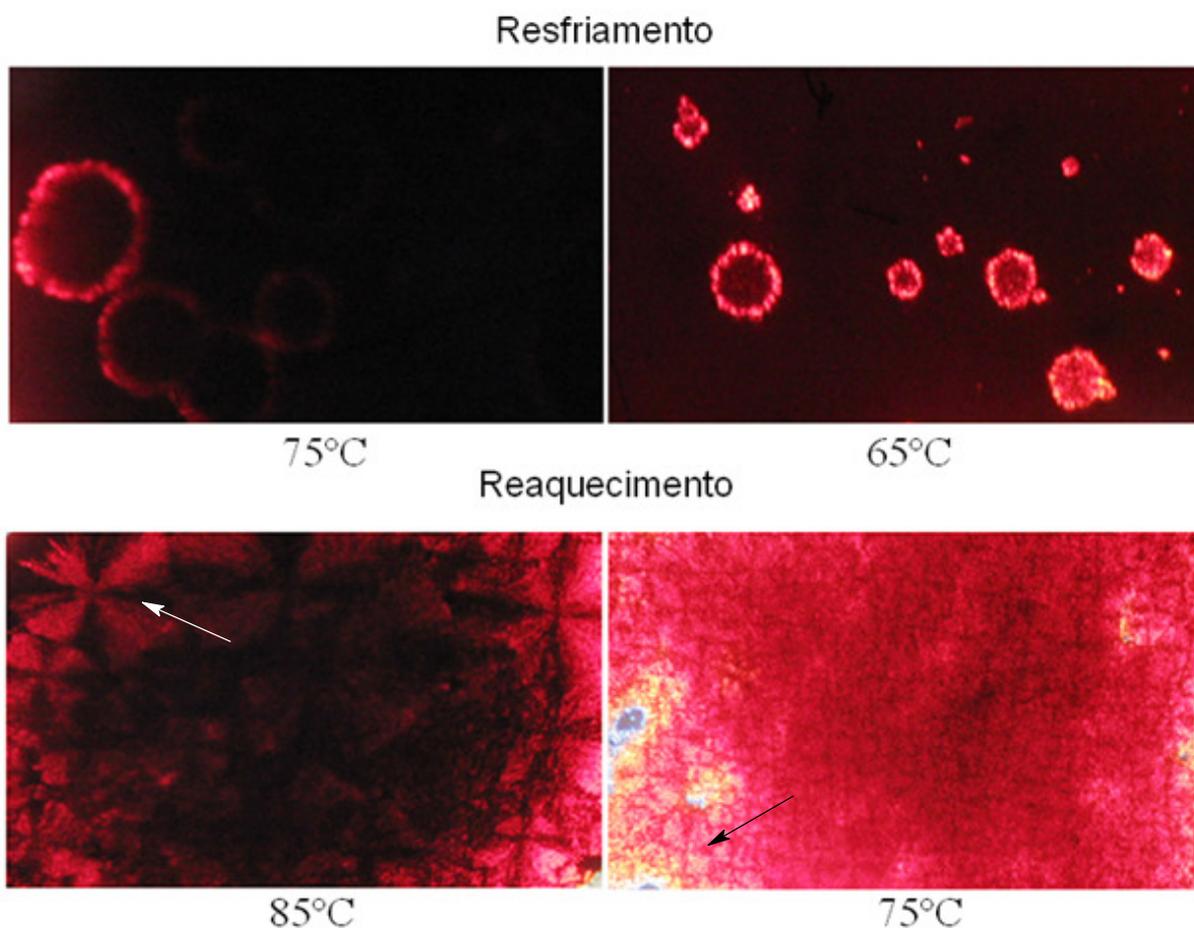
No processo de resfriamento do material (zinco porfirina), observou-se a formação da textura com domínios esferulíticos (60 °C) indicando que este complexo forma fases líquido cristalinas discóticas hexagonal colunar. O composto recristalizou assumindo a estrutura com domínios esferulíticos (Figura 26).



**Figura 26** - Imagens das Texturas de Zinco porfirina.

Devido a dificuldades em se observar as texturas dos compostos Co(II) 3-*n*-PDPP e Ni(II) 3-*n*-PDPP (essa dificuldade na observação das texturas se deve, principalmente, a maior viscosidade apresentada por estes compostos frente às demais espécies em estudo), foi realizado um novo processo de aquecimento mais lento que o primeiro (1°/min), este processo possibilitou a visualização das texturas das fases dos complexos, as quais se apresentaram com domínios esferulíticos (Figura 27). Os resultados sugerem, portanto, que

todas as substâncias aqui estudadas formam mesofases discóticas hexagonal colunar ( $Col_h$ ) [24, 26].



**Figura 27** - Texturas das porfirinas de Co(II) (direita) e Ni(II) (esquerda), nos processos de resfriamento e reaquecimento.

#### 4.2.2 Medidas de DSC

A Tabela 4 ilustra todos os valores relacionados aos calores envolvidos nas transformações de fases ( $\Delta H$ ), as temperaturas de transição nos processos de aquecimento/resfriamento (obtidos por DSC), além das temperaturas nas quais ocorre a degradação dos compostos (análises termogravimétricas (TG)).

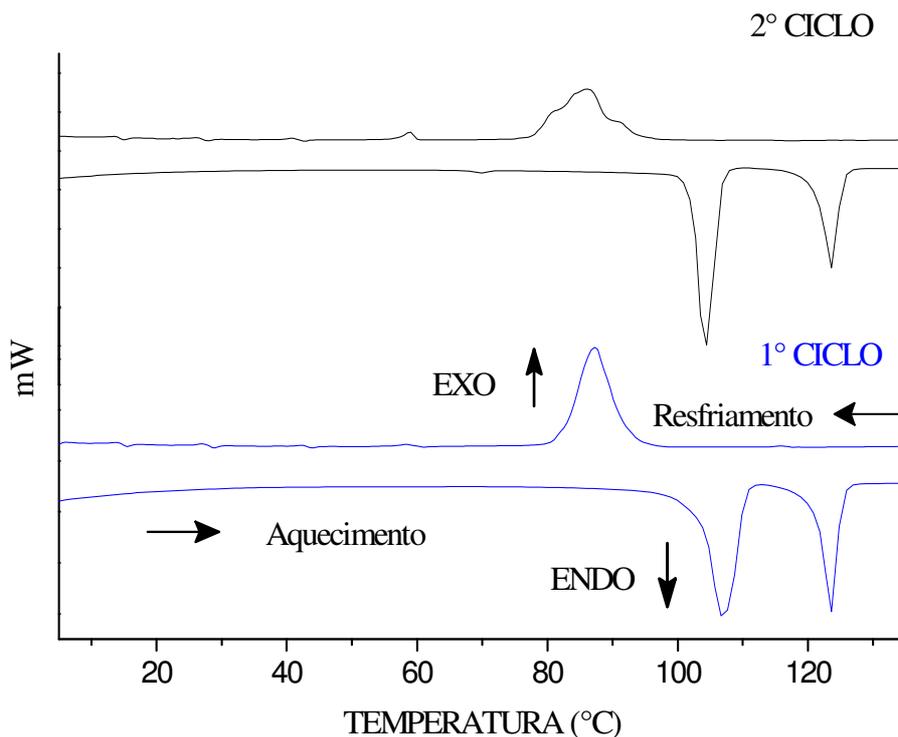
Os resultados do DSC são essenciais para o conhecimento das temperaturas de transição de fases, além dos calores envolvidos em cada uma delas. A faixa de temperatura das transições auxiliará na análise de difração de raios-X e os calores poderão indicar quais mudanças de agregação o composto apresenta.

**Tabela 4** – Resultados do DSC (T em °C e  $\Delta H$  em KJ/mol) e TG ( $T_{dec.}$  em °C).

<b>Compostos</b>	<b>T (<math>\Delta H</math>) aquecimento</b>	<b>T (<math>\Delta H</math>) resfriamento</b>	<b>T<sub>dec.</sub></b>
<b>3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>106,6 (11,3)</b> <b>123,6 (7,3)</b>	<b>-</b> <b>87,2 (- 8,7)</b>	<b>170</b>
<b>Zn(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>106,3 (13,9)</b>	<b>66,1 (- 7,4)</b>	<b>145</b>
<b>Cu(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>106,4 (11,4)</b> <b>115,7 (4,9)</b>	<b>-</b> <b>86,2 (- 8,1)</b>	<b>160</b>
<b>Co(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>95,8 (8,8)</b>	<b>65,0 (- 2,9)</b>	<b>145</b>
<b>Ni(II) 3-<i>n</i>-PDPP</b>	<b>97,5 (11,8)</b> <b>114,2 (2,6)</b>	<b>-</b> <b>92,5 (- 3,7)</b>	<b>170</b>

No DSC da porfirina 3-*n*PDPP foram observados dois eventos endotérmicos durante o aquecimento e apenas um exotérmico durante o resfriamento. Esses eventos se repetem continuamente, após o material ter sido submetido ao mesmo procedimento por sucessivas vezes. Esta observação torna evidente que apesar de haver apenas uma transformação no resfriamento, o material continua apresentando um estado ordenado intermediário entre o sólido e o líquido com o reaquecimento. A Figura 28 mostra os resultados dos dois primeiros ciclos de aquecimento/resfriamento, onde a taxa de aquecimento/resfriamento foi de 10 °C/min.

Os resultados do DSC somados as observações (texturas com domínios esferulíticos dos compostos) feitas no microscópio óptico, permitem atribuir para o primeiro evento endotérmico (106,6 °C, e  $\Delta H = 11,3$  kJ/mol), durante o aquecimento, como sendo uma transição entre estados semicristalinos (transição entre sólidos amorfos) e para o segundo evento endotérmico (123,6 °C e  $\Delta H = 7,3$  kJ/mol) uma transição de um sólido amorfo para a fase líquida. O único evento exotérmico que ocorre durante o resfriamento da amostra 3-*n*-PDPP (87,2 °C e  $\Delta H = - 8,7$  kJ/mol) foi atribuído a uma transição líquido-mesofase<sup>[27]</sup>.

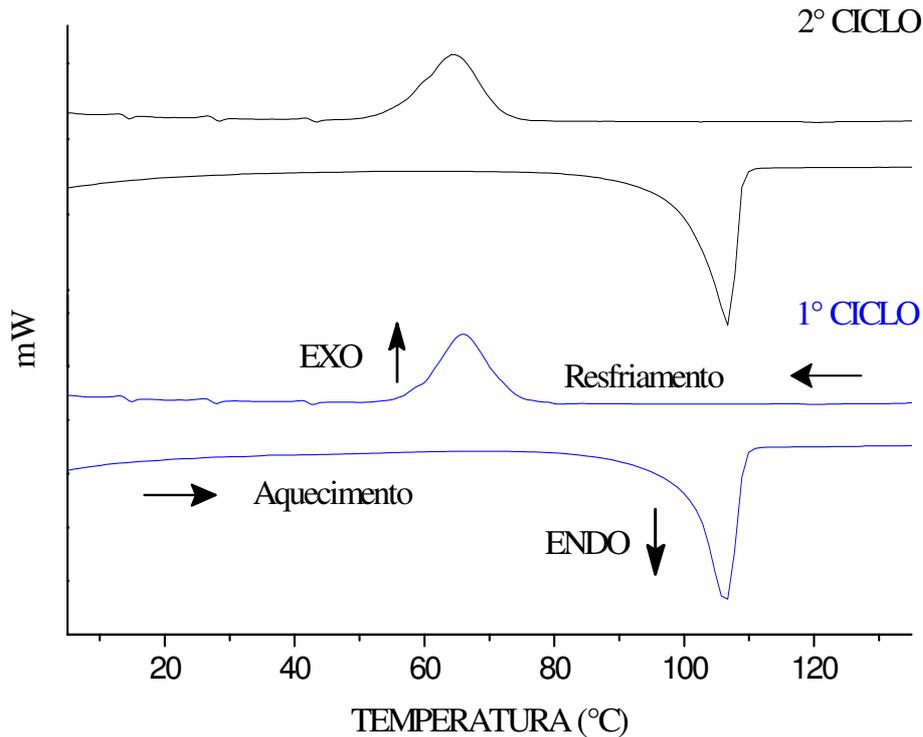


**Figura 28** - Ciclos do DSC da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50 mL de N<sub>2</sub>/min., 5mg de material.

O DSC da porfirina Zn(II) 3-*n*-PDPP mostrou apenas um evento nos ciclos de aquecimento/resfriamento (endotérmico/exotérmico), Figura 29. Pelas análises das texturas observadas no microscópio óptico, o composto ao ser aquecido fundiu-se ao atingir a temperatura de 106,3 °C ( $\Delta H = 13,9$  kJ/mol). Porém, durante o resfriamento da amostra, foi observado que a partir do líquido isotrópico houve a formação de uma fase organizada em 66,1 °C ( $\Delta H = - 7,4$  kJ/mol), com domínios esferulíticos, que remetem a estruturas de compostos líquido cristalinos.

Com os resultados obtidos em ambas as análises (DSC e Microscopia Óptica) foi possível concluir que na temperatura de 106,3 °C (aquecimento) o material transita de um do estado semicristalino para o líquido e, ao ser resfriado, o composto passou da fase líquida para a líquida cristalina na temperatura de 66,1 °C [6, 42, 53]. Neste processo, o material recristalizou assumindo a estrutura formada na mesofase.

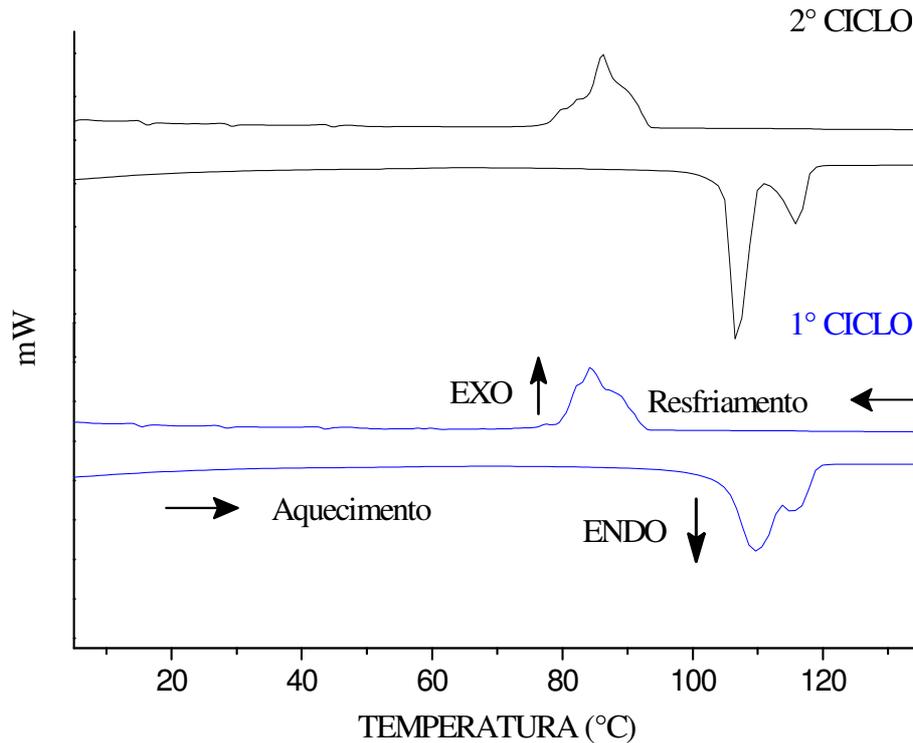
Assim como observado para o composto 3-*n*-PDPP, estes valores de  $\Delta H$  sugerem que as mudanças no ordenamento do material são pouco significativas, ou seja, as diferenças de ordem entre as fases são pequenas.



**Figura 29** - DSC de Zn(II) 3-*n*-PDPP, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50mL de N<sub>2</sub>/min., 5mg do composto.

Para o complexo contendo cobre (Cu(II) 3-*n*-PDPP) Figura 30, os resultados do DSC mostraram a superposição de dois eventos endotérmicos durante o aquecimento e apenas um evento exotérmico no processo de resfriamento, já no segundo ciclo nota-se que os eventos endotérmicos estão mais bem definidos. Esta diferença nos eventos, em ciclos distintos, ocorre porque o material inicialmente apresenta-se como um sólido amorfo, razão pela qual as transições não são bem definidas <sup>[6]</sup>. Porém, quando o mesmo é reaquecido, a transição se dá a partir de um sólido mais ordenado. Devido à melhor definição dos eventos no segundo ciclo, os valores de  $\Delta H$  foram obtidos a partir dele.

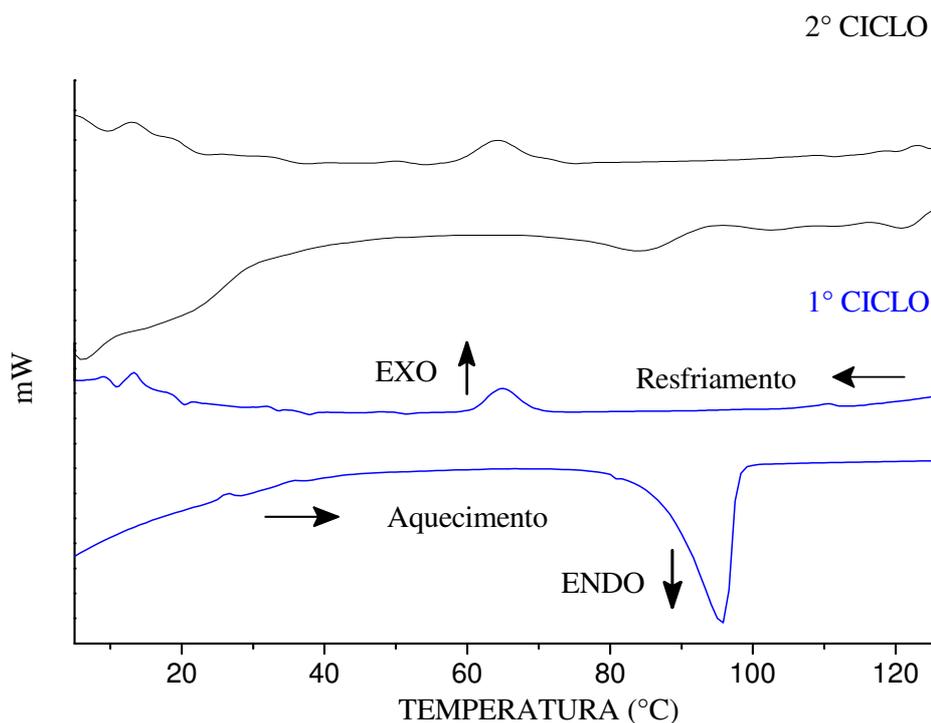
Os calores das transições mostram que na temperatura de 106,4 °C ( $\Delta H = 11,4$  kJ/mol) o complexo porfirínico de Cu(II) apresenta uma transição semicristal-semicristal e, em 115,7 °C ( $\Delta H = 4,9$  kJ/mol) ocorre uma transição semicristal-líquido, ambos no aquecimento. Durante o resfriamento foi observado que na temperatura de 86,2 °C ( $\Delta H = -8,1$  kJ/mol) o material transita do estado líquido para a fase líquido cristalina <sup>[6]</sup>.



**Figura 30** - DSC da Cu(II) porfirina, aquecimento/resfriamento 10°C/min., 50mL de N<sub>2</sub>/min., 5mg de substância.

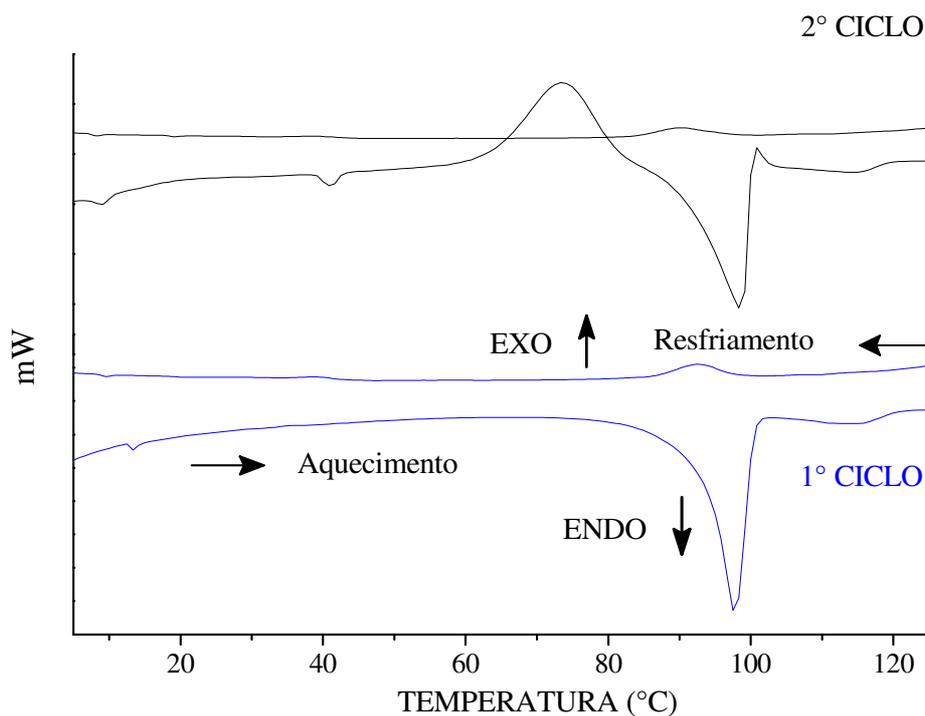
A DSC de Cobalto porfirina mostrou apenas dois eventos, um endotérmico a 95,8 °C ( $\Delta H = 8,8$  KJ/mol) durante o processo de aquecimento e um exotérmico 65,0 °C ( $\Delta H = -2,9$  KJ/mol) quando o material foi submetido ao processo de resfriamento (Figura 31). No entanto, o segundo ciclo apresentou um evento endotérmico menos energético durante o reaquecimento do material ( $\Delta H = 3,4$  KJ/mol) do que no primeiro ciclo (aquecimento), sugerindo que o processo de recristalização leva a formação de uma fase pouco ordenada.

Estes dados juntamente com as imagens obtidas no microscópio óptico indicam eventos onde ocorrem transições semicristal-líquido (95,8 °C) e líquido-mesofase (65,0 °C), onde a mesofase gerada no processo de resfriamento apresenta-se pouco ordenada, já que o processo tem baixo valor energético.



**Figura 31** - DSC de Co(II) porfirina.

A mesma análise para o composto de Ni(II) porfirina mostrou dois eventos endotérmicos (aquecimento) e um exotérmico (resfriamento), o primeiro evento endotérmico ocorreu em 97,5 °C ( $\Delta H = 11,8\text{KJ/mol}$ ) e o segundo em 114,2 °C ( $\Delta H = 2,6\text{KJ/mol}$ ), enquanto que o evento exotérmico foi observado em 92,5 °C ( $\Delta H = - 3,7\text{KJ/mol}$ ) (Figura 32). O processo de reaquecimento (segundo ciclo) apresentou um evento exotérmico em 73,3 °C ( $\Delta H = - 7,3\text{KJ/mol}$ ), este evento confirma as observações feitas na análise óptica, pois um evento exotérmico indica que o material se recristalizou (se organizou) ao ser reaquecido. Os eventos e suas energias indicam transições de fases do tipo semicristal-semicristal na temperatura de 97,5 °C, semicristal-líquido em 114,2 °C e líquido-mesofase em 92,5 °C.

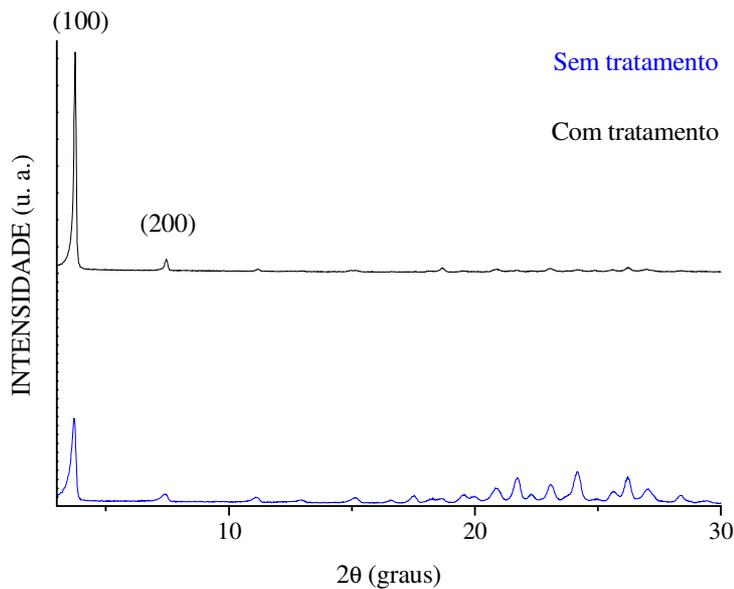


**Figura 32** - DSC de Ni(II) porfirina.

#### 4.2.3 Difração de raios-X

As análises de difração de raio-X, mostram que os compostos estudados apresentaram novas estruturas devido ao tratamento térmico, onde o tratamento consiste em aquecer o material numa placa de vidro até a completa fusão e em seguida espera-se a recristalização dos derivados porfirínicos. Por meio dos diferentes picos de difração foi possível afirmar que a *meso*-porfirina base livre e o complexo porfirínico de Zinco, formam estruturas hexagonal colunar ( $Col_h$ ), as quais são características de cristais líquidos discóticos.

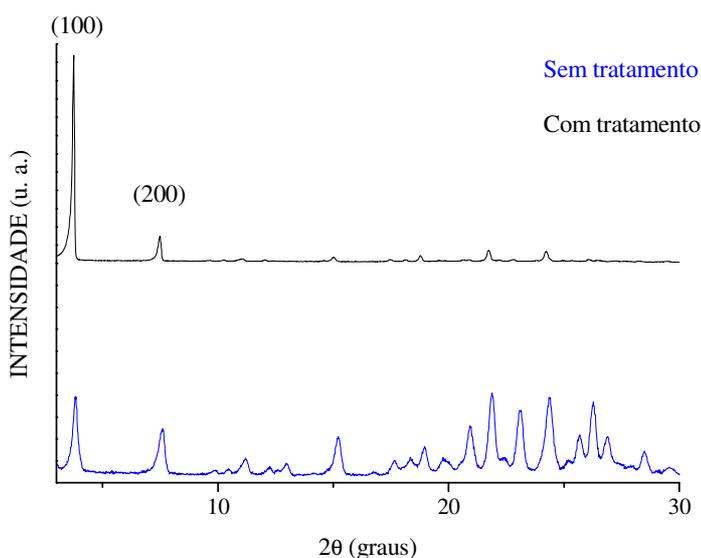
O difratograma referente à *meso*-porfirina base livre mostra os picos de difração antes (em azul) e após (em preto) o tratamento térmico de uma amostra deste material (Figura 33). Nesta técnica foi observado que o processo de aquecimento promoveu uma diminuição no número de picos e que um deles se mostrou muito mais intenso que os demais.



**Figura 33** - Difratorômetro da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP: picos de difração antes (azul) e após (preto) o tratamento térmico da amostra.

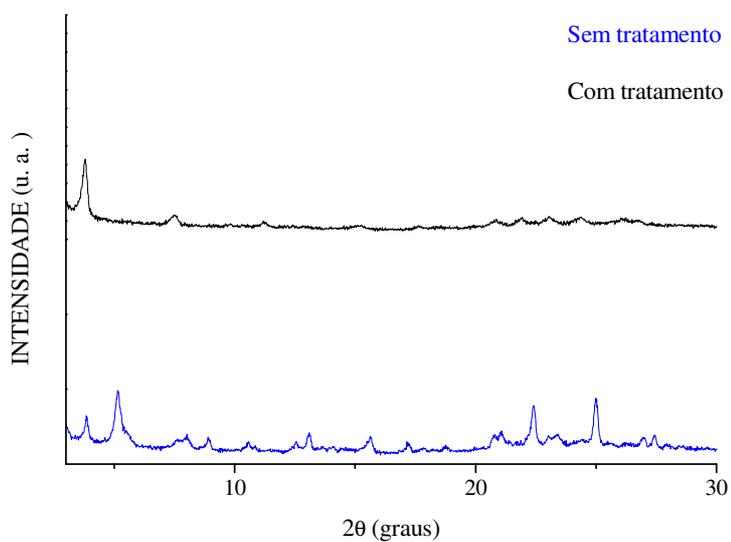
Ao se comparar os dados cristalográficos com resultados da literatura <sup>[6, 42]</sup>, pode-se atribuir os picos do difratograma após o tratamento térmico como sendo os picos de Bragg 100 e 200, pois, o de maior intensidade situado na região de baixo ângulo  $2\theta = 3,7^\circ$  (100 espaçamento  $d = 27,3\text{\AA}$ ) se relaciona ao de menor intensidade (espaçamento  $d = 13,7\text{\AA}$ ) na razão 2, sendo portanto, o pico menos intenso denominado 200 (pico de Bragg). Estes resultados corroboram com os dados da DSC e da Microscopia Óptica, os quais confirmam que a porfirina 3-*n*-PDPP apresenta uma estrutura colunar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ).

A Figura 34 mostra os difratogramas da zinco porfirina, neles foram observadas modificações similares as que ocorreram com a *meso*-porfirina base livre. Nota-se também que após o processo de aquecimento/resfriamento (preto) um pico bastante intenso na região de baixo ângulo  $2\theta = 3,7^\circ$  designado como o pico de Bragg 100 (espaçamento  $d = 27,3\text{\AA}$ ) e o de menor intensidade 200 (espaçamento  $d = 13,7\text{\AA}$ ) apresentam entre seus espaçamentos uma razão igual a 2, razão esta que indica a formação de estruturas colunar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ) devido a indução da temperatura.

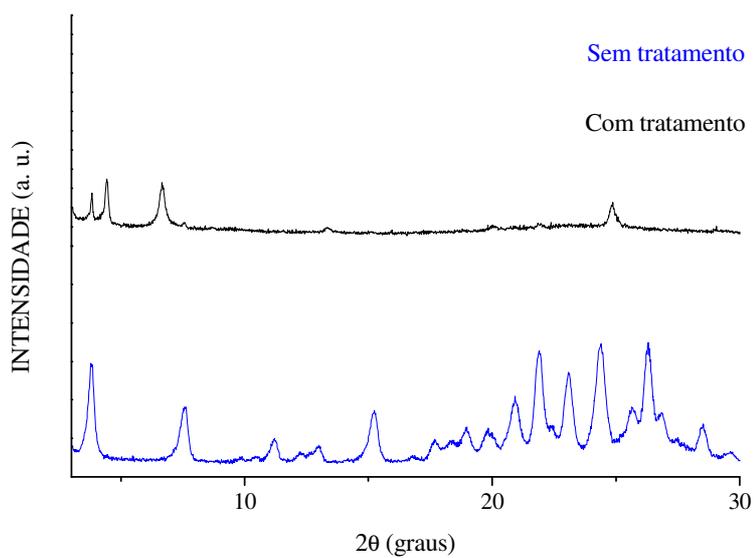


**Figura 34** - Picos de difração apresentado pelo complexo de Zn(II).

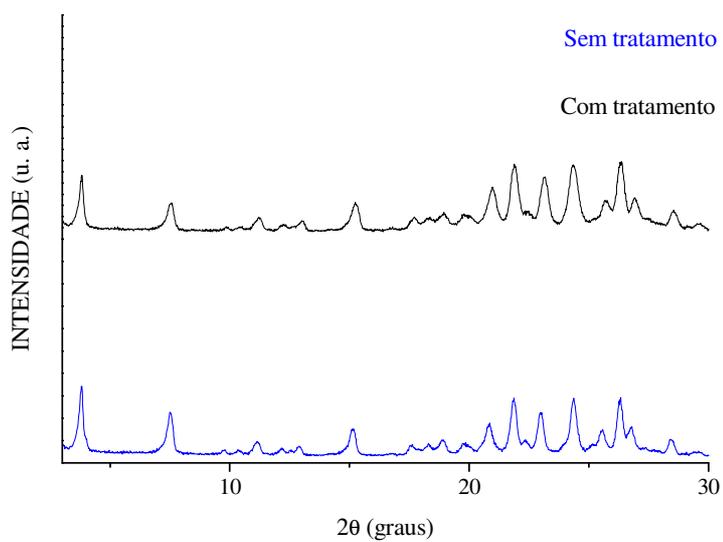
Para os demais complexos, os difratogramas mostraram que após o tratamento térmico as porfirinas metaladas com cobalto e cobre recristalizaram assumindo estruturas diferentes das quais os compostos apresentavam antes do tratamento (Figuras 35 e 36), porém, estas mudanças nos picos de difração não indicam a formação de estruturas condizentes com cristais líquidos discóticos. Já na porfirina complexada com níquel, os difratogramas mostraram que não houve mudança estrutural, pois, os picos de difração são todos similares (Figura 37).



**Figura 35** - Difratogramas de cobalto porfirina.



**Figura 36** - Picos de difração de cobalto porfirina, antes (azul) e após (preto) tratamento térmico.



**Figura 37** - Picos de difração do complexo Ni-porfirina.

## 5. CONCLUSÕES

O novo procedimento para obtenção da *meso*-porfirina base livre foi mais eficiente quando comparado com os descritos na literatura, pois além de promover rendimentos da ordem de 28% ele reduziu drasticamente o tempo reacional para obtenção do composto.

Todos os complexos *meso*-porfirínicos metalados com Zn, Cu, Co e Ni foram sintetizados e caracterizados por um conjunto de técnicas experimentais (RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, UV-vis e IR), as quais os resultados comprovaram a obtenção das estruturas desejadas.

Os resultados obtidos nas análises de DSC e microscopia óptica sugerem que compostos derivados dos constituintes do LCC, no caso a *meso*-porfirina base livre e seus análogos metálicos, formam fases líquido cristalinas com estrutura discótica colunar hexagonal (Col<sub>h</sub>). Esta afirmação está baseada principalmente nas texturas dos compostos geradas durante o resfriamento, cujos domínios são esferulíticos.

Porém, as análises de raio-X indicaram que apenas a *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP e sua análoga metalada de zinco, recristalizam gerando estruturas colunar hexagonal (Col<sub>h</sub>) típicas de compostos líquido cristalinos discóticos.

## PERSPECTIVAS

Apesar dos resultados da Microscopia Óptica, Calorimetria Exploratória Diferencial e raio-X, indicarem que apenas a *meso*-porfirina base livre e o complexo porfirínico de zinco formam mesofases discóticas, será necessário a realização de outras análises de difração de raio-X. Porém, desta vez, com variação de temperatura para confirmar estes indícios.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1- Reinitzer, F., *mH. Chem.*, 9, 421, 1888.
- 2- Lehmann, O. Z., *Phys. Chem.*, 4, 462, 1889.
- 3- Sheng, N.; Zhu, P-H.; Ma, C-Q.; Jiang, J-Z., *Dye. Pig.*, 81, 91-96, 2009.
- 4- Bechtold, I. H., *Rev. Bras. Ens. Fís.*, 27, 3, 333-342, 2005.
- 5- Ritter, O. M. S. **Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isoxazolinás**. 2005. 182 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2005.
- 6- Westphal, E. **Síntese e Caracterização de Novos Cristais Líquidos Discóticos Foto-Isomerizáveis**. 2009. 131 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2009.
- 7- Merlo, A. A.; Gallardo, H.; Taylor, T. R., *Quím. Nova.*, 24, 3, 354-362, 2001.
- 8- Segade, A.; López-Calahorra, F.; Velasco, D., *J. Phys. Chem.*, 112, 7395-7402, B, 2008.
- 9- Chandrasekhar, S.; Madhusudana, N. V., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 10, 133-155, 1980.
- 10- Ely, F.; Hamanaka, M. H. M. O.; Mammana, A. P., *Quim. Nova.*, 30, 7, 1776-1779, 2007.
- 11- Kumar, S., *Chem. Soc. Rev.*, 35, 83-109, 2006.
- 12- Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A., *Pramana.*, 9, 471-480, 1977.
- 13- Bushby, R. J.; Lozman, O. R., *Current Opinion in Colloid & Interface science.*, 7, 343-354, 2002.
- 14- Friedermann, G. R. **Estudo de Porfirinas Base Livre e Seus Derivados de Manganês por Eletroquímica e Espectro-Eletroquímica de RPE e UV-Vis**. 2005. 224 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2005.
- 15- Sun, E-J.; Sun, Z-Y.; Yuan, M.; Wang, D.; Shi, T-S., *Dye. Pig.*, 81, 124-130, 2009.
- 16- Ribeiro, J. N.; Jorge, R. A., *Ecl. Quím.*, 30, 1, 7-13, 2005.
- 17- Guimarães, C. A.; Santos, M. C.; Moraes, M., *Quím. Nova.*, 27, 2, Mar./ Abr. 2004.
- 18- Olsen, M. H. N.; Andrade, L. P.; Salomão, G. C.; Fernandes, C.; Júnior, A. H.; Filho, L. C.; Antunes, O. A. C., *Acta Sci. Technol.*, 29, 1, 43-48, 2007.
- 19- Wei, L.; Tongshun, S., *Sci. China Ser B-Chem.*, 50, 4, 488-493, 2007.

- 20- Goodby, J. W.; Robinson, P. S.; Teo, B. K.; Clavds, P. E., *Mol. Liq. Cryst.*, 56, 10, 303-309, 1980.
- 21- Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3024-3029, 1989.
- 22- Yu, M.; Zhang, W-Y.; Fan, Y.; Jian, W-P.; Liu, G-F., *J. Phys. Org. Chem.*, 20, 229-235, 2007.
- 23- Segade, A.; Castella, M.; López-calahorra, F.; Velasco, D., *Chem. Mater.*, 17, 5366-5374, 2005.
- 24- Sun, E-J.; Cheng, X-L.; Wang, D.; Tang, X-X.; Yu, S-J.; Shi, T-S., *Solid State Sciences*, 9, 1061-1068, 2007.
- 25- Qi, M-H.; Liu, G-F., *J. Mater. Chem.*, 13, 2479-2484, 2003.
- 26- Wei, L.; TongShun, S., *Sci. China Ser. B-Chem.*, 50, 4, 488-493, 2007.
- 27- Nakai, T.; Ban, K.; Ohta, K.; Kimura, M., *J. Mater. Chem.*, 12, 844-850, 2002.
- 28- Li, Z.; Tang, T.; Li, F.; Li, M., *Dyes and Pigments.*, 77, 395-401, 2008.
- 29- Kang, S-W.; Li, Q.; Chapman, B. D.; Pindak, R.; Cross, J. O.; Li, L.; Nakata, M.; Kumar, S., *J. Chem. Mater.*, 19, 5657-5663, 2007.
- 30- Gedam, P.H.; Sampathkumaran, P.S., *Progress in Organic Coatings*, 14, 115-157, 1986.
- 31- Tyman, J. H. P., *Anal. Chem.*, 48, 30, 1976.
- 32- Mazzetto, S. E., *Relatório de pós-doutorado, Università Degli Studi Di Lecce, 2002, Lecce/Itália.*
- 33- Attanasi, O. A.; Mele, G.; Filippone, P.; Mazzetto, S. E.; Vasapollo, G., *Arkivoc*, viii, 69, 2009.
- 34- Attanasi, O.A.; Beretta, S.; Favi, G.; Filippone, P.; Mele, G.; Moscatelli, G.; Saladino, R., *Org. Lett.*, 8,4291, 2006.
- 35- Avellar, I. G. J.; Godoy, K.; Magalhães, G. C., *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 22, 2000.
- 36- Attanasi, O. A.; Del Sole, R.; Filippone, P.; Ianne, R.; Mazzetto, S. E.; Mele, G.; Vasapollo, G., *Synlet*, 5, 799, 2004.
- 37- Mele, G.; Del Sole, R.; Vasapollo, G.; García-López, E.; Palmisano, L.; Mazzetto, S. E.; Attanasi, O. A.; Filippone, P., *Green Chem.*, 6, 604, 2004.
- 38- Attanasi, O. A.; Del Sole, R.; Filippone, P.; Mazzetto, S. E.; Mele, G.; Vasapollo, G., *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 11, 1276, 2004.

- 39- Guo, Y-C.; Xiao, W.; Mele, G.; Martina, F.; Margapoti, E.; Mazzetto, S. E.; Vasapollo, G., *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 10, 1071, 2006.
- 40- Ionashiro, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editorial, Setembro de 2004, Araraquara/SP.
- 41- Haines, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, RSC Paperbacks, 2002.
- 42- Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni M., *Angew. Chem. Int.*, 46, 4832-4887, 2007.
- 43- Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 2003.
- 44- Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, Copyright, 1956, Massachusetts/USA.
- 45- Jarzecki, A. A.; Kozlowski, P. M.; Pulay. P.; Ye, B-H.; Li, X-Y., *Spectrochimica Acta Part A.*, 53, 1195-1209, 1997.
- 46- Rothmund, P.; *J. Am. Chem. Soc.* 58, 625-627, 1936.
- 47- Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L.; *J. Org. Chem.* 32, 476, 1967.
- 48- Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M.; Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: *J. Org. Chem.* 52, 827-836, 1987.
- 49- Lindsey, J. S.; Wagner, R. W.; *J. Org. Chem.* 54, 828-836, 1989.
- 50- Lindsey, J. S.; MacCrum, K. A.; Tyhonas, J. S.; Chuang, Y. Y.; *J. Org. Chem.* 59, 579-587, 1994.
- 51- Kalyanasundaram, K., *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*. Academic Press, London, 1992.
- 52- Sun, E.; Shi, Y.; Zhang, P.; Zhou, M.; Zhang, Y.; Tang, X.; Shi, T., *Journal of Molecular Structure*, 889, 28-34, 2008.
- 53- Ohta, K.; Yamaguchi, N.; Yamamoto, I., *J. Mater. Chem.*, 8, 2637-2650, 1998.