

O USO DE POLÍMEROS COMO MATRIZES PARA REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DE ORGANOMETÁLICOS

Marco-Aurelio De Paoli

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – C. Postal 1170
13.100 – Campinas, S. P., Brasil

(Recebido em 20/03/80)

Estamos desenvolvendo em nosso laboratório um novo método para estudar reações fotoquímicas bimoleculares em matrizes. A matriz usada é um filme de polímero inerte, o politetrafluoretileno (PTFE). As reações estudadas são a substituição fotoquímica de carbonilas do ferropentacarbonilo por olefinas. Os filmes contendo os compostos são manuseados em condições ambiente, o que torna o método extremamente simples.

Recentemente observamos que a sorção, em PTFE, de monômeros fotoquimicamente polimerizáveis com subsequente irradiação produz materiais poliméricos compostos². Galembeck³ observou que o ferropentacarbonilo é sorvido por PTFE e que o grau de sorção depende do grau de cristalinidade do polímero⁴. Por outro lado, à muito que se sabe que o ferropentacarbonilo reage fotoquimicamente com dienos produzindo compostos do tipo dienoferritricarbonilo⁵ e, mais recentemente, bis (dieno) ferromonocarbonilo⁶. Também a reação com o etileno é conhecida, tendo sido o etilenoferotetracarbonilo isolado em uma matriz de argônio⁷.

A técnica de matrizes de gases congelados consiste em manter o composto em estudo em um excesso de material sólido e inerte. Usualmente esta matriz é produzida pela co-condensação do reagente e do gás, sendo geralmente usado o argônio (temperatura entre 4 e 20°K). O composto é estudado por técnicas espectroscópicas, principalmente espectroscopia ultravioleta e infravermelha. Espécies instáveis podem ser produzidas pela fotólise da matriz permitindo a observação direta de produtos primários de reações fotoquímicas. Nos anos mais recentes este método tem sido extensivamente usado para elucidar estruturas de intermediários na fotoquímica de carbonilos metálicos⁸.

No caso de matrizes de gases congelados o tipo de reação que se pode estudar é restrito pelo "efeito de grade"⁹ ("cage effect"). Geralmente é difícil produzir uma espécie através da perda de um ligante pela fotólise *in situ*, pois as moléculas do ligante são normalmente muito grandes para se afastarem rapidamente da espécie instável formada através da rede cristalina do gás congelado. Assim, em matrizes de gases congelados os dois fragmentos mantidos juntos tendem a recombinar-se rapidamente. No caso de nossas matrizes poliméricas as moléculas, que aparentemente estão alojadas nos sítios amorfos do polímero, têm uma maior mobilidade de modo que um ligante (usualmente o monóxido de carbono) se afasta do fragmento formado e o outro ligante pode se aproximar e reagir. O processo primário na substituição fotoquímica de CO em carbonilas metálicas é a eliminação deste ligante após a excitação do complexo¹⁰. Outra interpretação para justificar a ocorrência de reações bimoleculares em matrizes poliméricas é que a concentração dos reagentes nos sítios amorfos do polímero é tão alta que uma grande mobilidade não seria necessária para que ocorra a troca de ligantes. A reação do norbornadieno com o ferropentacarbonilo como um ligante η^2 e não η^4 exemplifica um caso onde a mobilidade do ligante que entra não deve ser grande¹¹.

O estudo de carbonilas metálicas é facilitado pela alta intensidade de absorção da frequência de estiramento MC=O. Necessariamente a matriz deve ser transparente nesta região do espectro, o que ocorre com a maioria dos polímeros, inclusive o PTFE.

Neste trabalho estudamos a reação do ferropentacarbonilo com butadieno, isopreno, etileno e acetileno. Na Tabela 1 fornecemos as frequências observadas na região de

Tratamento	$\nu_{C=O}$ ($cm^{-1} \pm 2$)			Produto
Fe(CO) ₅	2024s,	2005s ^a		—
Fe(CO) ₅ , C ₄ H ₆	2060s,	1995s,	1984s	Fe(CO) ₃ (C ₄ H ₆)
Fe(CO) ₅ , C ₄ H ₆		1985s ^b		Fe(CO) (C ₄ H ₆) ₂
Fe(CO) ₅ , C ₅ H ₈	2055s,	1991s	1980s	Fe(CO) ₃ (C ₅ H ₈)
Fe(CO) ₅ , C ₅ H ₈		1985s ^b		Fe(CO) (C ₅ H ₈) ₂
Fe(CO) ₅ , C ₂ H ₄	2088s,	2024m,	2008s, 1989s	Fe(CO) ₄ (C ₂ H ₄)
Fe(CO) ₅ , C ₂ H ₂	2095w,	2025s,	2004s, 1990sh, 1967w	Fe(CO) ₄ (C ₂ H ₂)

s — forte, m — medio, w — fraco, sh — ombro

a — antes da fotólise, b — maior tempo de fotólise.

Tabela 1 - Frequências observadas na região de $\nu_{C=O}$ do espectro de infravermelho após a fotólise dos filmes tratados.

$\nu_{C=O}$ depois da fotólise dos filmes tratados. A comparação destes dados com a literatura confirma a formação dos compostos: dienoferrotricarbonilo, bis (diene) ferromonocarbonilo e etilenoferotetracarbonilo. No caso do etileno observamos quatro picos na região de $\nu_{C=O}$ com uma melhor resolução do que o espectro em matriz de argônio medido por Newland e Olgvie. Estes autores observaram tres picos a 2090, 2009 e 1992 cm^{-1} e uma inflexão a aproximadamente 2010 cm^{-1} . O nosso espectro confirma a coordenação do etileno em substituição a uma carbonila equatorial do ferropentacarbonilo. No caso da reação com o acetileno o espectro infravermelho é uma evidência para a formação do produto. As modificações observadas no espectro não poderiam alternativamente ser atribuídas a um fragmento fotoquímico do ferropentacarbonilo e nem à reação deste com o polímero. No entanto, após longo tempo de fotólise não observamos o completo desaparecimento das absorções referentes ao ferropentacarbonilo.

A estabilidade dos compostos, como o etileno ferrotetracarbonilo, ao ar e à temperatura na matriz polimérica é uma forte evidência de que os compostos não são formados na superfície do polímero, mas no seu interior. As moléculas alojadas nos sítios amorfos do polímero são protegidas da oxidação pelo oxigênio do ar.

Acreditamos que o nosso método é útil para o estudo do espectro infravermelho de espécies formadas por irradiação. Estamos atualmente estendendo este estudo a outros polímeros, como por exemplo o polietileno.

Agradecimentos: Agradeço o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a doação de reagentes feitos pela BASF do Brasil e pela Fundação Alexander von Humboldt. da RFA.

¹M. A. De Paoli, S. M. Oliveira e F. Galembeck, aceite para publicação no J. Organometal. Chem.

²M. A. De Paoli, I. T. Tamashiro e F. Galembeck J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 17, 391 (1979).

³F. Galembeck, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 15, 107 (1977).

⁴F. Galembeck, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 16, 3015 (1978).

⁵R. Pettit e G. F. Emerson, Adv. Organometal. Chem. 1, 1 (1964).

⁶J. Buchkremer, tese de Doutorado Universidade de Bochum (RFA), 1974.

⁷M. J. Newlands e J. F. Olgvie, Can. J. Chem. 49, 1588 (1963).

⁸E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Lendeers, I. Fischler e R. Perutz, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 65 (1976).

⁹J. K. Burdett, Coord. Chem. Rev. 27, 1 (1978).

¹⁰M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).

¹¹M. A. De Paoli, resultados não publicados.

ARTIGO

PRÓ-FÁRMACOS E LATENCIAÇÃO

Elizabeth Igne Ferreira e Andrejus Korolkovas

Departamento de Farmácia

Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo,

C. P. 30.786 - São Paulo, SP - Brasil

(Recebido em 24/06/80)

1. ASPECTOS GERAIS DA LATENCIAÇÃO

Os medicamentos em uso na atualidade são originários de⁴⁹ síntese química (50%), plantas superiores (18%), animais (10%), micróbios (5,5%), minerais (9%); além destes, há os semi-sintéticos (3,5%), as vacinas (3%) e os soros (1%).

Contudo, a introdução de novos fármacos é processo cada vez mais difícil, não só pela elevada quantidade já existente, como também, sobretudo, por representar alto custo para os órgãos encarregados, visto que são muitas e demoradas as fases envolvidas desde a concepção do fármaco até a sua comercialização. Nos dias de hoje, estima-se que é necessário sintetizar de 3.000 a 5.000 compostos químicos para que se consiga um único fármaco de interesse terapêutico^{46,49}. Exemplo concreto é o observado no caso da esquistossomose, contra cujos agentes etiológicos foram ensaiados cerca de 250.000 compostos, sendo pouquíssimos os utilizados em clínica humana.

Nos últimos anos, o arsenal terapêutico foi muito enriquecido. De 1940 a 1975, no mercado americano foram introduzidos 971 fármacos novos, sendo estes os mais utilizados hoje em dia na terapêutica. Os países que mais concorreram para isso foram: Estados Unidos, com 622 (64% do total); Suíça, com 68 (7,0% do total); Inglaterra, com 51,5 (5,4% do total); Alemanha, com 48 (4,9% do total); e França, com 27 (2,9% do total). O Brasil, infelizmente, não contribuiu, nesse período, com nenhum fármaco novo⁴⁹.

Os processos utilizados na introdução de medicamentos na terapêutica vão, desde o simples acaso, até o planejamento racional⁴⁶. Entretanto, a descoberta de um novo fármaco não depende unicamente de observações ao acaso, assim como não depende inteiramente de planejamento racional^{32,33}. As observações ao acaso podem conduzir a um