

ESTUDOS VISANDO À SÍNTESE DE PORFIRINAS AQUOSSOLÚVEIS

STUDIES TOWARD THE SYNTHESIS OF WATER- SOLUBLE PORPHYRINS

Emanuely M. S. Nascimento*

Christiane P. F. Borges

Jacqueline A. Marques

RESUMO

As porfirinas e seus derivados estão envolvidos em processos bioquímicos vitais e possuem inúmeras aplicações, como fotossensibilizadores em Terapia Fotodinâmica (TFD). Dentro desse contexto, este estudo descreve a síntese e a caracterização de precursores na preparação de porfirinas aquossolúveis. A rota de síntese utilizada apresentou-se eficiente e com bons rendimentos, e com as técnicas de caracterização pode-se evidenciar a formação dos compostos.

Palavras-chave: Síntese. Porfirinas. RMN. UV-Vis. IR.

ABSTRACT

Porphyrins and their derivatives are involved in vital biochemical processes and have numerous applications, such as photosensitizers in photodynamic therapy (PDT). Within this context, this study describes the synthesis and characterization of precursors in the preparation of water-soluble porphyrins. The synthetic route was efficient and gave good yields. The porphyrinic derivatives were fully characterized by IR, UV-Vis and NMR spectroscopy.

Keywords: Synthesis. Porphyrins. NMR. UV-Vis. IR.

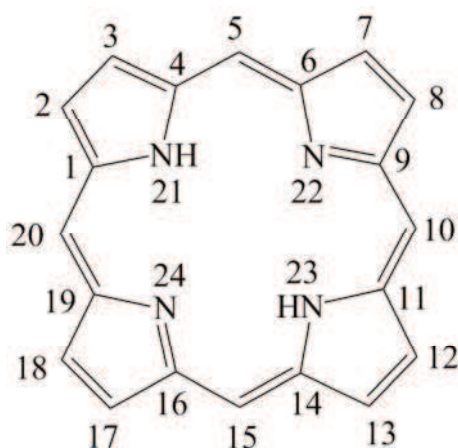
* Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – Mestrado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, PR. E-mail: <nascimento.ems@gmail.com>.

Introdução

As porfirinas são macrociclos altamente conjugados que, se associadas às proteínas, atuam como cofatores em sistemas biológicos e participam de processos bioquímicos essenciais para os seres vivos, tais como respiração celular, transporte e armazenamento de O_2 , catálise de reações de oxidação, transporte de elétrons, etc. (BATTERSBY, 2000).

A estrutura básica das porfirinas é formada por quatro anéis pirrólicos unidos entre si por carbonos metínicos (=CH), com uma geometria quadrada planar. No centro da molécula, há espaço apropriado para acomodar íons de metais que possuam raio menor ou igual ao raio da cavidade do interior do anel, que é de 70 pm (Figura 1) (KAIM, SCHWEDERSKI, 1994; SEO et al., 2012). A nomenclatura e numeração sugerida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estão baseadas nas posições dos grupos substituintes do anel, as posições *meso* são numeradas 5, 10, 15 e 20; as posições β são 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18; e as posições α são 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 e 19. Quando os quatro átomos de nitrogênio do centro do anel não se coordenam a íons metálicos, as porfirinas são denominadas de bases livres (hidrogênios presentes nas posições 21 e 23), e quando coordenam (os nitrogênios das posições 21 e 23 são desprotonados) são denominadas metaladas ou metalo porfirinas (MACDONALD, DOUGHERTY, 2001; MILGROM, 1997; SEO et al., 2012).

Figura 1 – Estrutura básica do anel porfirínico.



As porfirinas podem ser classificadas, também, de acordo com as substituições nas posições *meso* e β . Quando estão presentes substituintes nas posições *meso*, são classificadas como porfirinas de 1ª geração; quando os grupos fenílicos nessas posições possuem grupamentos eletronegativos ou volumosos, são denominadas porfirinas de 2ª geração; e, por fim, se a porfirina apresentar grupamentos eletronegativos ou volumosos nas posições β -pirrólicas, são classificadas como porfirinas de 3ª geração (DOLPHIN et al., 1997).

As porfirinas apresentam um sistema eletrônico altamente conjugado composto de 22 elétrons π , sendo que somente 18 deles contribuem para sua aromaticidade, e essa característica peculiar das porfirinas é responsável pela coloração intensa dessa classe de compostos. As duplas ligações conjugadas geram um espectro de absorção na região do visível, característico dessa classe de compostos, uma banda denominada *Soret* entre 400-450 nm com uma absorvidade molar da ordem de 10^5 e, em geral, quatro outras bandas de menor intensidade denominadas de bandas Q, na região de 600 a 800 nm (MILGROM, 1997; SEO et al., 2012).

Há algum tempo, as porfirinas vêm sendo estudadas devido à sua vasta aplicabilidade em diversos campos da ciência, como fotossensibilizador (FS) em Terapia Fotodinâmica (TFD); catalisadores; células solares; fotoinativação de bactérias, vírus e fungos, entre outros (BASTOS et al., 2012; CALVETE, GOMES, MOURA, 2009). Há uma intensa busca dos pesquisadores por novos compostos dessa classe e pela melhoria dos métodos de síntese de derivados porfirínicos. Geralmente, a síntese pode se dar de duas formas: pela modificação de porfirinas naturais ou pela síntese total.

Como a modificação de porfirinas naturais possui limitações, a síntese total torna-se mais vantajosa em alguns casos. A primeira porfirina simétrica a ser sintetizada foi a tetrafenilporfirina – TPP, por Rothemund, em 1936, porém obteve baixo rendimento, apenas 3% e com a presença de um coproduto, a respectiva clorina. Posteriormente, Adler e colaboradores realizaram modificações nessa síntese, elevando o rendimento para 20%, também com uma quantidade da respectiva clorina como coproduto. Esse método é bastante utilizado e apropriado para a síntese de porfirinas simétricas

e não simétricas (SHANMUGASTHASAN, EDWARDS, BOYLE, 2000).

O método de *Adler-Longo* utiliza benzaldeído e pirrol em refluxo de ácido propiônico (141 °C) por 30 minutos, em atmosfera aberta (ADLER et al., 1964). Esse método diminui o tempo de síntese em 7 h (ca.), e a temperatura 80 °C, com relação ao método de Rothemund. Essas condições mais brandas permitiram aumentar o rendimento, além de ampliar as possibilidades de uso de benzaldeídos substituídos (ADLER et al., 1964; ADLER, LONGO, SHERGALIS, 1967).

É importante salientar que outros estudos e modificações deste método foram realizados e obtiveram êxito como, por exemplo, os realizados por Lindsey (1987) e Gonsalves (1991), que apresentaram bons rendimentos para vários compostos. Lindsey e colaboradores propuseram a síntese em duas etapas: primeiro, condensando pirrol e aldeído em solução de diclorometano seco e catalisador em temperatura ambiente, atmosfera de nitrogênio e protegido de luz; e uma segunda etapa de oxidação do porfirinogênio formado por meio de um agente oxidante. Essa síntese apresenta algumas vantagens como, por exemplo, a utilização de condições mais brandas, o que possibilita a utilização de aldeídos com substituintes sensíveis à temperatura e, na etapa, a oxidação evita a formação de clorinas (LINDSEY et al., 1987; GONSALVES, VAREJÃO, PEREIRA, 1991).

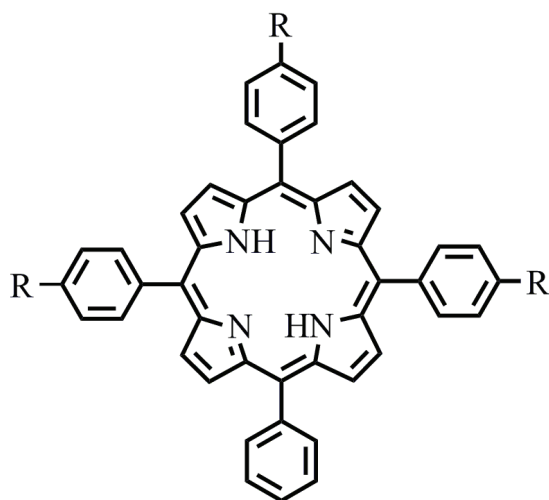
Gonsalves e colaboradores demonstraram que é possível preparar *meso*-tetrafenilporfirinas em apenas uma etapa, com bons rendimentos e

sem contaminação com a respectiva clorina. A síntese é realizada por condensação do pirrol e do benzaldeído numa mistura de ácido acético ou ácido propiônico com 30% de nitrobenzeno à 120°C durante 1 h. Apesar desse método utilizar altas temperaturas, apresenta-se particularmente útil quando é requerida a utilização de benzaldeídos contendo grupos de alta polaridade, os quais não fornecem os respectivos derivados porfirínicos nas condições tradicionais empregadas por Lindsey (GONSALVES, VAREJÃO, PEREIRA, 1991).

Mesmo com o constante esforço dedicado ao desenvolvimento dos processos sintéticos para o preparo de porfirinas, os métodos tradicionais, que incluem os procedimentos de Rothemund, Adler-Longo, Lindsey, Gonsalves e adaptações, alcançam rendimentos máximos que não chegam a 50%. Vários grupos de pesquisa têm trabalhado para o estabelecer novos e mais eficientes métodos de síntese (ADLER et al., 1967; GONSALVES, VAREJÃO, PEREIRA, 1991; LINDSEY et al., 1987; ROTHEMUND, 1936, 1939).

Dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar e caracterizar espectroscopicamente compostos porfirínicos visando à utilização como fotossensibilizadores em Terapia Fotodinâmica. Os derivados porfirínicos sintetizados foram: tetrafenilporfirina (TPP) **1**, a 5,10,15-tris-nitrofenil-20-fenilporfirina (TNTPP) **2**, e a 5,10,15-tris-aminofenil-20-fenilporfirina (TATPP) **3** (Figura 2). As porfirinas foram caracterizadas utilizando-se de RMN¹H, UV-Vis e IV. Os reagentes e condições reacionais utilizadas estão destacadas na Figura 3.

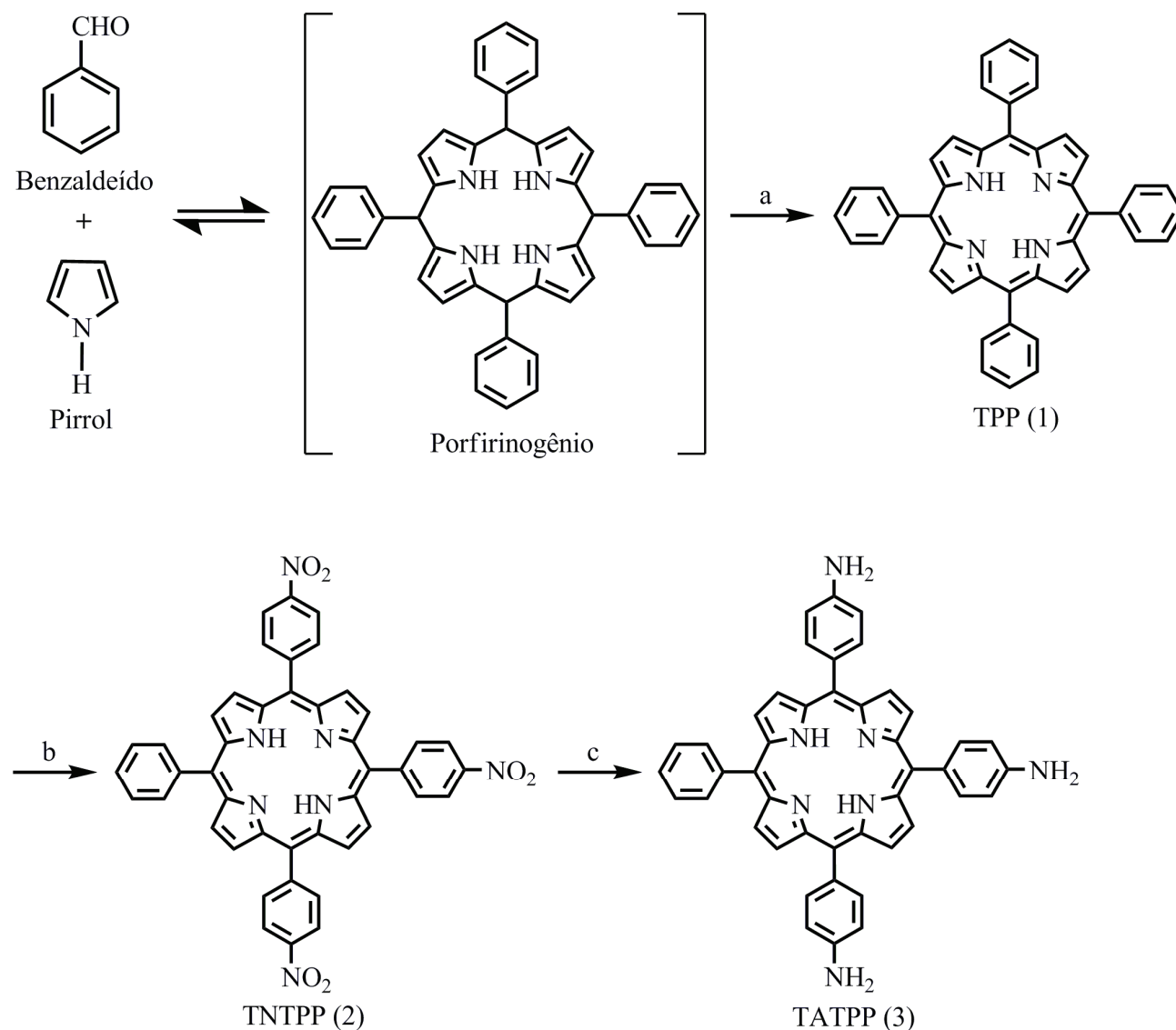
Figura 2 – Estruturas das porfirinas sintetizadas.



- R = H, TPP (1)
 R = NO₂, TNTPP (2)
 R = NH₂, TATPP (3)

Figura 3 – Rota sintética utilizada.

Reagentes e condições: (a) i. ácido propiônico, refluxo; ii. O₂, 18%; (b) TFA, NaNO₂, t.a., 70%; e (c) i. SnCl₂, HCl conc., 65 °C; ii. NH₄OH, t.a., 40%.



Materiais e métodos

Os reagentes utilizados (benzaldeído, ácido propiônico, pirrol, ácido trifluoroacético, nitrito de sódio, sulfato de sódio anidro, bicarbonato de sódio, ácido clorídrico, cloreto de estanho II), são de grau analítico e não sofreram purificação prévia. A evolução das reações foi acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando placas cromatográficas comerciais de alumínio impregnadas de sílica gel adsorvida da Merck (Sílica gel 60 F₂₅₄ 0,2 mm) e diclorometano como eluente.

Na caracterização por espectroscopia de UV-Vis, várias soluções, em diferentes concentrações, foram preparadas em solvente (diclorometano) para os compostos **2** e **3**. A absorção ótica no UV-Vis foi obtida, em espectrofotômetro Cary 100 Varian, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e 2 faces polidas. Espectros de infravermelho (IV) foram realizados no espectrofotômetro FTIR 8000 da SHIMADZU com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras preparadas em pastilhas de KBr (0,001 g de amostra para 0,1 g de KBr).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear RMN ^1H foram obtidos em um espectrofotômetro da Varian modelo Mercury plus BB, operando a 300 MHz para frequência do próton. Todos os espectros foram registrados utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interno. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm e as constantes de acoplamento (J), em Hertz (Hz).

Síntese da Tetrafenilporfirina, TPP (1):

Numa mistura de benzaldeído (5,3 mL) e ácido propiônico (190 mL), mantida sob refluxo e agitação magnética, adicionou-se pirrol (3,6 mL). Ao final da adição, a reação foi mantida por 30 minutos. A mistura foi resfriada até temperatura ambiente e, posteriormente, manteve-se sob refrigeração por 3 dias. O sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com metanol e água quente. A TPP (1) foi obtida com grau de pureza satisfatório não sendo necessário efetuar purificação posterior.

Aspecto físico: sólido púrpura; rend. 18%.

UV-Vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{máx}}$: 417 nm (ϵ $4,7 \times 10^5$); IV (ν cm^{-1}): 3351, 3313, 1591, 1470, 1348; RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,84 (s, 8 H); 8,20-8,24 (m, 8 H); 7,76-7,72 (m, 12 H); -2,76 (s, 2 H) (NH).

Síntese da 5,10,15-tris-nitrofenil-20-fenilporfirina, (TNTPP) (2):

Numa mistura de TPP (1) (160 mg, 0,261 mmol) e ácido trifluoroacético (TFA) (10 mL), mantida sob agitação magnética e recipiente aberto, adicionou-se nitrito de sódio (660 mg, 9,57 mmol) em pequenas porções. Após o término da adição, a mistura de coloração esverdeada foi mantida sob agitação magnética por 55 minutos em temperatura ambiente. Ao final desse tempo, adicionou-se água destilada (100 mL) e transferiu-se a mistura para um funil de separação. A fase aquosa foi extraída com diclorometano (6 x 25 mL) até ficar incolor. A fase orgânica foi lavada com uma solução de bicarbonato de sódio 5% (1 x 25 mL) e seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Foi realizada filtração e o solvente foi removido utilizando-se um evaporador rotatório. Purificou-se por cromatografia em coluna,

utilizando-se diclorometano como eluente, obtendo-se um sólido de coloração púrpura e um rendimento médio de 70%.

Aspecto físico: sólido púrpura; rend. 70%. UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$: 422 nm (ϵ $3,3 \times 10^5$), 516 ($2,3 \times 10^4$), 551 ($1,2 \times 10^4$), 589 ($2,3 \times 10^3$), 646 ($5,1 \times 10^3$); IV (ν cm^{-1}): 3106, 3078, 1595, 1589, 1558, 1516, 1514, 1473, 1346, 1280, 1261, 802; RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,93 (d, $J=4,50$ Hz, 2 H); 8,81 (s, 4 H); 8,77 (d, $J=4,80$ Hz, 2 H); 8,69 (d, $J=8,40$ Hz, 6 H); 8,40 (d, $J=8,40$ Hz, 6 H); 8,20 (m, 2 H); 7,80 (m, 3 H); -2,81 (s, 2H) (NH)

Síntese da 5,10,15-tris-aminofenil-20-fenilporfirina, (TATPP) (3):

Numa mistura de TNTPP (2) (100 mg, 0,163 mmol) e ácido clorídrico concentrado (40 mL), mantida sob agitação magnética e recipiente aberto, adicionou-se cuidadosamente cloreto de estanho II (SnCl_2), (540 mg, 2,39 mmol). A reação foi mantida a uma temperatura de 65 °C por 1 h e, ao final desse tempo, adicionou-se água destilada gelada (100 mL) e solução de hidróxido de amônio até pH 8, e a mistura foi transferida para um funil de separação. A fase aquosa foi extraída com diclorometano até ficar incolor, e secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Foi realizada filtração e o solvente foi eliminado utilizando um rotoevaporador. Purificou-se por cromatografia em coluna, fazendo uso de diclorometano como eluente, obtendo um sólido de coloração escura e um rendimento médio de 40 %.

Aspecto físico: sólido púrpura escuro; rend. 40%. UV-Vis (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{máx}}$: 426 nm (ϵ $2,4 \times 10^5$), 520 ($1,4 \times 10^4$), 560 ($1,2 \times 10^4$), 594 ($5,5 \times 10^3$), 654 ($6,3 \times 10^3$); IV (ν cm^{-1}): 3370, 3324, 1618, 1593, 1517, 1512, 1469, 1344, 1280, 800; RMN ^1H (CDCl_3) δ ppm: 8,91 (m, 6 H); 8,80 (d, $J=4,80$ Hz, 2 H); 8,21 (m, 2 H); 8,01 (d, $J=8,40$ Hz, 6 H); 7,74 (m, 3 H); 7,08 (d, $J=8,10$ Hz, 6 H); 4,10 (s, 6 H); -2,70 (s, 2 H) (NH).

Resultados e discussão

Os compostos 2 e 3 (Figura 2) foram sintetizados partindo do precursor TPP (1), sendo este sintetizado pelo método de Adler-Longo. Obteve-se um

rendimento de 18 %, satisfatório quando comparado com valores da literatura (20%). Para as reações de nitração e redução, foram utilizadas as condições experimentais estabelecidas por Luguya et al. e os rendimentos médios obtidos foram de 70 % e 40 %, respectivamente, com reprodutibilidade. As reações de obtenção dos compostos 2 e 3 empregadas nesse trabalho foram simplificadas, optando-se pela não utilização de atmosfera inerte (N₂ ou Ar).

Caracterizações por espectroscopias de IV e RMN ¹H:

Na caracterização dos compostos obtidos por espectroscopia de infravermelho (IV) do composto 2 foram observadas: absorções intensas em 1514 e 1346 cm⁻¹ correspondentes às deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NO₂, respectivamente; absorções em 1595, 1589, 1516 e 1473 cm⁻¹ correspondentes às deformações axiais da li-

gação C=C de anel aromático; absorção em 1558 cm⁻¹ correspondente à deformação axial da ligação N-H (anéis pirrólicos); absorções em 1280 e 1261 cm⁻¹ correspondentes à deformação axial da ligação C-N; e absorção em 802 cm⁻¹ correspondente à deformação angular do grupo =C-H do anel *para*-dissubstituído das posições *meso*. Para o composto 3, foi observada, em 3370 e 3324 cm⁻¹, uma deformação axial pertencente ao grupo NH₂, em 1618, 1593, 1512, 1469 cm⁻¹, outras quatro deformações axiais referentes à ligação C=C de anel aromático, em 1344 e 1280 cm⁻¹, à deformação axial referente à ligação C-N, em 1517 cm⁻¹ deformação axial de N-H pirrólico, em 800 cm⁻¹ deformação angular de anel *para*-dissubstituído.

Na espectroscopia de RMN¹H (Figura 4) utilizando-se clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente, foram observados os seguintes sinais característicos:

Figura 4 – Espectros de RMN ¹H (a) Composto 2

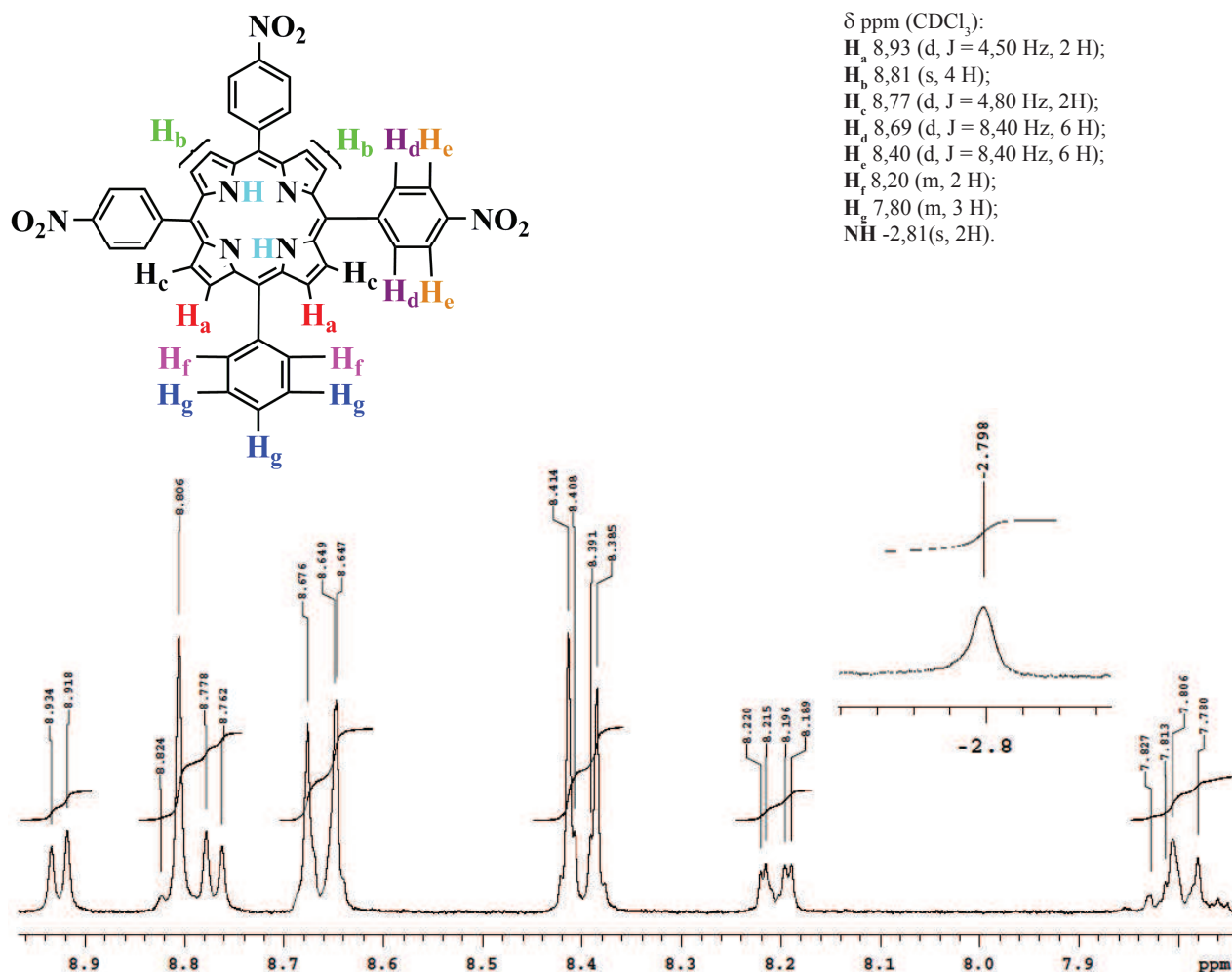
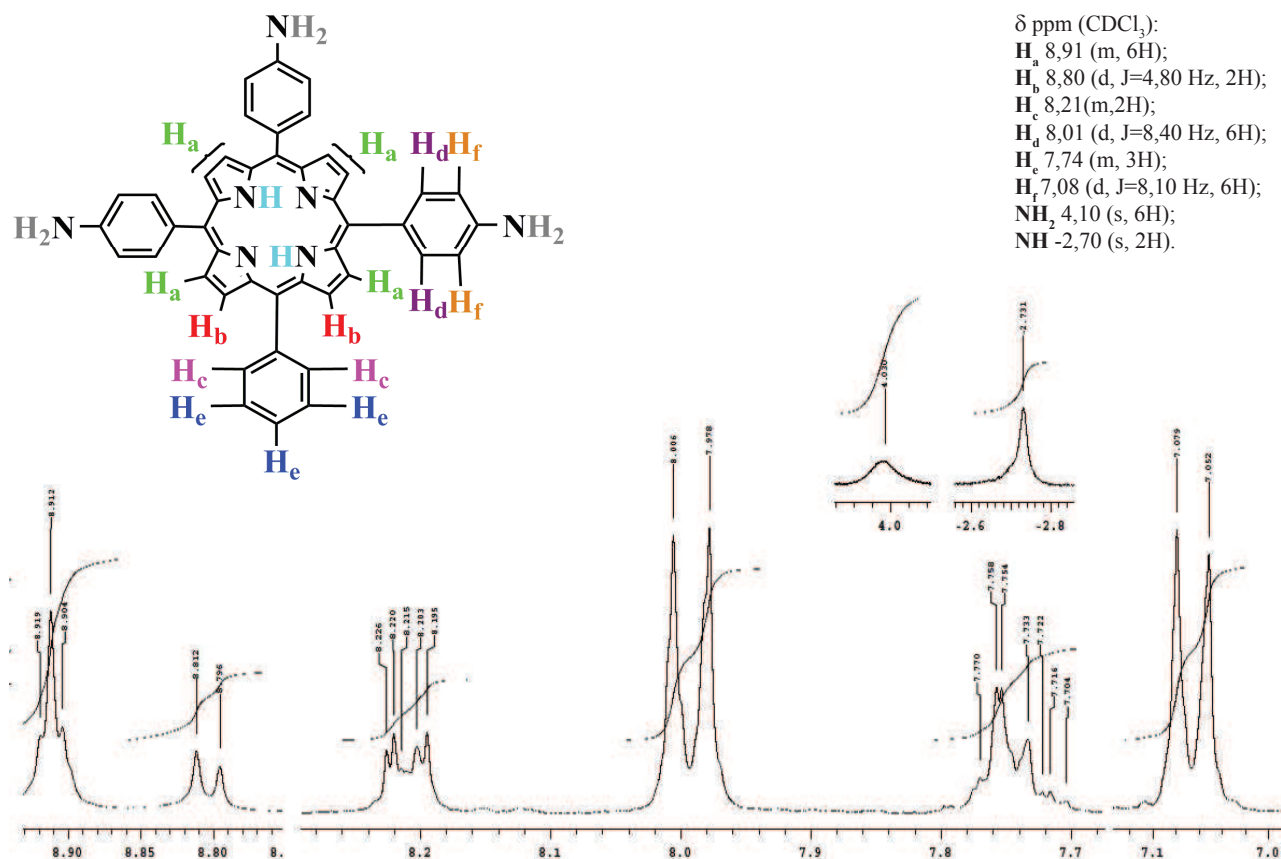


Figura 4 – Espectros de RMN ¹H (b) Composto 3

Caracterização por espectroscopia de UV-Vis e determinações de absorvidade molar (ϵ):

No espectro de absorção no UV-Vis do composto **2** em diclorometano (Figura 5), observou-se uma banda de maior intensidade com máximo em 422 nm, com absorvidade molar na ordem de 10^5 , banda *Soret*, e outras quatro bandas de menor intensidade com $\lambda_{\text{máx}}$ em 516 nm, 551 nm, 589 nm e 646 nm região de bandas Q conforme esperado (MILGROM, 1997). A banda *Soret* é originária da

transição $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$, e as outras quatro absorções são atribuídas às bandas Q correspondendo às transições $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ (ZHENG, 2008). Os comprimentos de onda máximos das bandas e as respectivas absorvidades molares estão apresentados na Tabela 1.

Para o composto **3**, o comprimento de onda máximo da banda *Soret* foi observado em 426 nm e as bandas Q com $\lambda_{\text{máx}}$ em 520 nm, 560 nm 594 nm e 656 nm (Figura 6).

Figura 5 – (a) Espectro de absorção no UV-Vis do composto TNTPP (**2**), em diclorometano em diferentes concentrações; (b) Gráfico da variação da absorvância em 422 nm com a concentração.

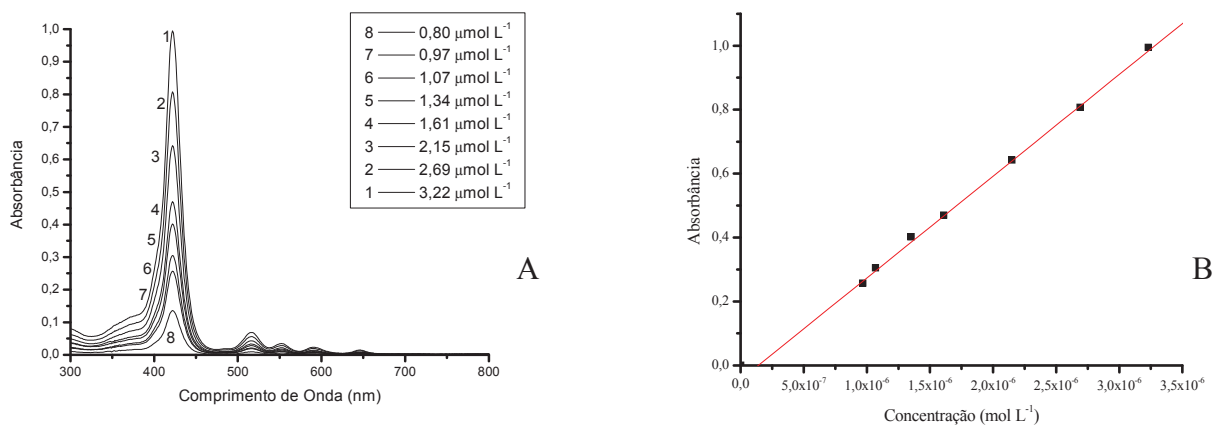
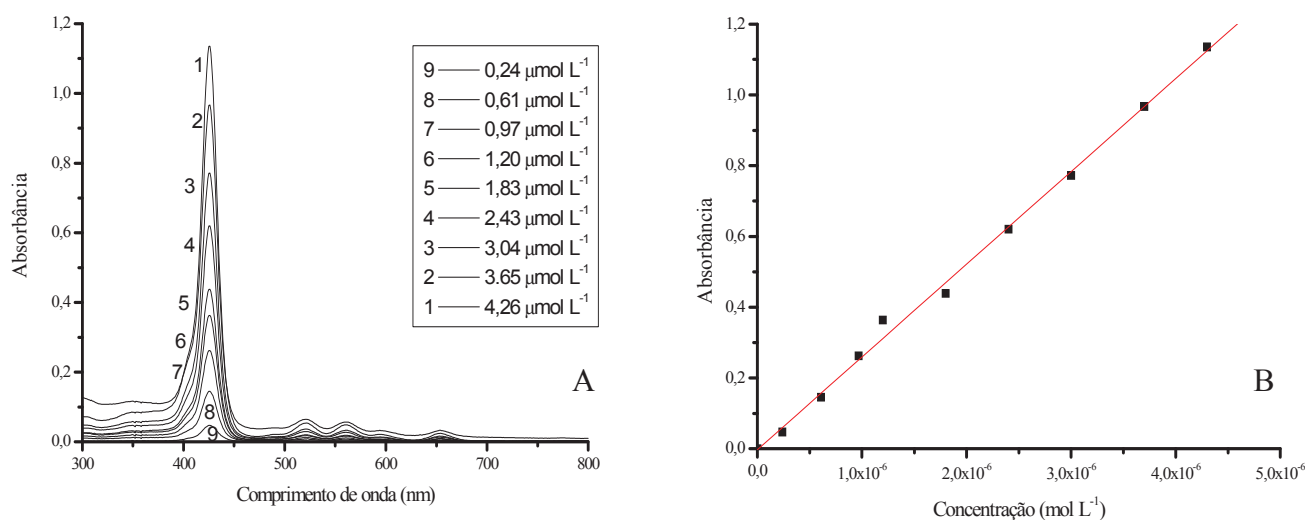


Figura 6 – (a) Espectros de absorção no UV-Vis do composto TATPP (**3**), em diclorometano em diferentes concentrações; (b) Gráfico da variação da absorbância em 426 nm com a concentração.



Os valores obtidos de absorvidade molar (Tabela 1) encontram-se na faixa esperada. Para o comprimento de onda da banda de maior intensidade, região de 420 nm, a absorvidade molar apre-

sentou um valor na ordem de 10^5 e para as outras quatro bandas de menor intensidade, e ficou na ordem de 10^4 e 10^3 . Os valores obtidos estão de acordo com os valores de literatura (LUGUYA et al., 2004).

Tabela 1 - Valores de absorvidade molar (ϵ) dos comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) para as bandas de absorção dos compostos 2 e 3.

Medidas	Porfirimina	Banda Soret	Banda QI	Banda QII	Banda QIII	Banda QIV
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	TNTPP	422	516	551	589	646
ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		$3,3 \times 10^5$	$2,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$2,3 \times 10^3$	$5,1 \times 10^3$
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	TATPP	426	520	560	594	654
ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		$2,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$5,5 \times 10^3$	$6,3 \times 10^3$

Conclusão

Os objetivos iniciais desse estudo foram atingidos, pois as condições reacionais foram simplificadas e os rendimentos obtidos foram bons quando comparados com os da literatura, e os resultados das caracterizações espectroscópicas utilizando RM-N¹H, UV-Vis e IV comprovaram a formação dos derivados porfirínicos *meso*-tri-substituídos desejados. As porfirinas **2** e **3** serão precursores sintéticos utilizados em pesquisa continuada na preparação de derivados porfirínicos aquossolúveis inéditos.

Agradecimentos

Ao Dequim, ao PPGQA, à Capes, à Fundação Araucária, à Dr.^a Ivânia T. Albrecht Schuquel do La-

boratório de RMN (DQI - UEM) e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU - UEPG).

Referências

- ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; FINARELLI, J. D.; GOLDMACHER, J.; ASSOUR, J.; KORSKOFF. A Simplified synthesis for meso-Tetraphenylporphyrin. **J. Org. Chem.**, v. 32, p. 476, 1967.
- ADLER, A. D.; LONGO, F. R.; SHERGALIS, W. Mechanistic investigations of porphyrins synthesis. I. preliminary studies on meso-tetraphenylporphyrin. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 15, p. 3145-3149, 1964.
- BASTOS, M. M.; BOECHAT, N.; GOMES, A. T. P. C.; NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S. O Uso de Porfirinas em Terapia Fotodinâmica no Tratamento de Leishmaniose Cutânea. **Rev. Virtual Quím.**, v. 4, n. 3, 257-267, 2012.

BATTERSBY, A. R. Tetrapyrroles: The pigments of life. **Nat. Prod. Rep.**, v. 17, n. 6, p. 507-526, 2000.

CALVETE, M. J. F.; GOMES, A. T. P. C.; MOURA, N, M. M. Clorinas em Terapia Fotodinâmica – Síntese e aplicações. **Rev. Virtual Quím.**, v. 1, n. 2, p. 92-103, 2009.

DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations. **Accounts Chem. Res.**, v. 30, n. 7, p. 251-259, 1997.

GONSALVES, A. M. d'A. R.; VAREJÃO, J. M. T. B; PEREIRA, M. M. Some new aspects related to the synthesis of meso-substituted porphyrins. **J. Heterocyclic. Chem.**, v. 28, n. 3, p. 635-640, 1991.

KAIM W., SCHWEDERSKI B., **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide.** New York: John Wiley & Sons, 1994.

LYNDSEY, J. S.; SCHREIMAN, I. C.; HSU, H. C.; KEARNEY, P. C.; MARGUERETTAZ, A. M. Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. **J. Org. Chem.**, v. 52, n. 5, p. 827-836, 1987.

LUGUYA, R.; JAQUINOD, L.; FRONCZEK, F. R.; VICENTE, M. G. H.; SMITH, K. M. Synthesis and reactions of meso-(p-nitrophenyl)porphyrins. **Tetrahedron.** v. 60, n. 15, p. 2757-2763, 2004

MACDONALD, I. J.; DOUGHERTY, T. J. Basic principles of photodynamic therapy. **J. Porphyr. Phthalocya.**, v. 5, n. 2, p.105-129, 2001.

MILGROM, L. R. **The Colours of Life: An Introduction to Chemistry of Porphyrins and Related Compounds.** New York: Oxford University Press, 1997, 249 p.

ROTHEMUND, P. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 58, n. 4, p. 625-627, 1936.

ROTHEMUND, P. Porphyrin studies. III. The structure of the porphine ring system. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 61, n. 10, p. 2912- 2915, 1939.

SEO, K. D.; LEE, M. J.; SONG, H. M.; KANG, H. S.; KIM, H. K. Novel D- π -A system based on zinc porphyrins dyes for dye-sensitized solar cells: Synthesis, electrochemical, and photovoltaic properties. **Dyes Pigments.** v. 94, n. 1, p.143-149, 2012.

SHANMUGATHASAN, S.; EDWARDS, C.; BOYLE, R. W. Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. **Tetrahedron**, v. 56, n. 8, p. 1025-1046, 2000.

ZHENG, W.; SHAN, N.; YU, L.; WANG, X. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes Pigments**, v. 77, n. 1, p. 153-157, 2008.

Recebido em 26/02/2013

Aceito em 17/04/2013