UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
SUPRAMOLECULARES DE
MESO(FENILPIRIDIL)PORFIRINAS E SUAS
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E
FOTOQUÍMICAS**

Fábio Monaro Engelmann
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo
07/fev/2001

À minha mãe,

Que tanto me ajudou em mais esta etapa da minha vida.

Que me incentivou, me deu amor e carinho.

Que acordava cedo só para me dar o café com leite e fechar o portão.

Que me preparava bifes maravilhosos para hora do almoço.

Deus te abençoe mamãe Nilce.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por ter cuidado de mim, e dos que gosto, até o momento.

Ao Prof. Koiti Araki, pela orientação, paciência, pelas palavras de ânimo, pelas discussões e amizade.

Aos Profs. Henrique E. Toma, Gianluca C Azzellini e Marcelo Gehlen pelas críticas e sugestões.

Aos colegas de grupo Herbert, Pellegrino, Izilda, Mara, Vagner, Makoto, Greg, Sofia, Genebaldo, André, Ildemar, Jéferson, Reginaldo, Francisca, Sergio Toma, Márcio, Hélio, Ronaldo, Rebeca e Anamaria pela amizade e ajuda.

Ao Fauze pela amizade e pela companhia na hora do almoço.

Aos meus irmãos(as) e sobrinhos pela amor, carinho e por torcerem por mim.

Os amigos Leonardo e Leandro pelas “coquinhas”.

Ao CNPq e a Fapesp, pela bolsa e pelos auxílios concedidos.

ÍNDICE

RESUMO	4
ABSTRACT	5
INTRODUÇÃO	6
QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	
OBJETIVOS	30
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	32
<i>MESO</i> -(4FENILPIRIDIL)PORFIRINAS	
PORFIRINAS SUPRAMOLECULARES	34
ESPECTRO ELETRÔNICO	36
VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA	42
¹ H-RMN UNIDIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL (COSY)	50
FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA	60
LUMINESCÊNCIA DAS PORFIRINAS	69
SUPRESSÃO PELO OXIGÊNIO MOLECULAR	79
FOTÓLISE RELÂMPAGO	87
CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
BIBLIOGRAFIA	100

RESUMO

A síntese, caracterização e propriedades fotofísicas e fotoquímicas de uma série de *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, com n substituintes fenila e $4-n$ substituintes piridina ($n = 1$ a 4), e as respectivas espécies supermoleculares obtidas pela coordenação de complexos $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}]^+$ aos nitrogênios piridínicos, são descritos. Os resultados dos estudos espectroscópicos e eletroquímicos foram consistentes com as estruturas propostas. Foi constatada a ocorrência de processo de transferência de energia do estado MLCT^3 dos complexos periféricos para o estado singlete da porfirina em vidro de etanol, e para o estado tripleto a 25°C . Esses resultados sugerem que o estado excitado MLCT^3 está energeticamente acima do estado S_1 , a 77 K , e existe uma interação eletrônica significativa entre os complexos de rutênio e o anel porfirínico. A temperatura ambiente, a transferência de energia para o estado singlete da porfirina é ineficiente devido a rápida desativação não radiativa do estado MLCT^3 . Esse fato foi confirmado pelo espectro de excitação, que reproduz apenas as bandas de absorção da porfirina.

O rendimento quântico de fluorescência da porfirina sofre uma diminuição bastante pronunciada quando em presença de O_2 dissolvido, que parecem ser inversamente proporcionais ao número de substituintes piridina. Além disso, o tempo de vida, a constante de velocidade de supressão pelo O_2 e o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete a partir da espécie no estado tripleto T_1 , parecem não ser influenciados pelo número de complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados ao anel porfirínico. Nenhuma fotodecomposição foi observada durante os experimentos. Os rendimentos quânticos de oxigênio singlete ($\sim 0,5$) obtidos para as porfirinas supermoleculares são comparável ao de outros fotossensibilizadores porfirínicos utilizados em estudos de terapia fotodinâmica. Logo, a estratégia de se introduzir complexos de rutênio bipyridina como modificadores das propriedades das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, e também como novos sítios de interação, por exemplo, com biomoléculas, parece ser adequada para a preparação de novos sensibilizadores supramoleculares.

ABSTRACT

The preparation, characterization and photophysical and photochemical properties of a series of *meso*-(phenylpyridyl)porphyrins, with n phenyl and $4n$ pyridyl substituents ($n = 1$ to 4), and the respective supermolecular species obtained by the coordination of $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_2\text{Cl}]^+$ complexes to the pyridine nitrogen atoms, are described. The results of the spectroscopic and electrochemical studies were consistent with the proposed molecular structures. The occurrence of energy transfer processes from the MLCT^3 state of the peripheral ruthenium complexes to the porphyrin singlet state in ethanol glass, and to the triplet state at room temperature, were observed. These strongly suggest that the excited MLCT^3 state is energetically above the porphyrin S_1 state (77 K), and that there is a sufficiently strong electronic interaction between the ruthenium complexes and the porphyrin ring. The energy transfer from MLCT^3 to the porphyrin S_1 state is inefficient at room temperature, because of the fast non-radiative deactivation of that excited state. This was confirmed by the excitation spectra, that exhibited only the absorption bands of the porphyrin moiety.

The fluorescence quantum yield of the porphyrin is decreased in presence of dissolved O_2 , and this behavior seems to be inversely proportional to the number of pyridyl substituents. Furthermore, the lifetime, the quenching rate constant by O_2 and the singlet oxygen quantum yields for the porphyrin triplet state, seems to be independent of the number of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ complexes coordinated to the ring. No photodecomposition were observed during the above experiments. The singlet oxygen quantum yields ($\sim 0,5$) determined for the supermolecular porphyrins are comparable to that of other porphyrin type photosensitizers used in studies on photodynamic therapy. Consequently, the strategy of coordinating ruthenium bipyridyl complexes as modifiers of the *meso*-(phenylpyridyl)porphyrins and also as new interaction sites, for example for biomolecules, seems adequate for the preparation of new supermolecular photosensitizers.

INTRODUÇÃO

O freqüente e acelerado avanço da tecnologia atual tem se tornado possível, graças ao aparecimento de novas técnicas de miniaturização dos sistemas já existentes. Consequentemente, aparelhos que outrora eram grandes e lentos, tornaram-se pequenos e mais rápidos. Todavia, o anseio atual não se encontra mais em dominar a escala microscópica, mas sim em alcançar uma dimensão ainda menor e desenvolver a nanotecnologia molecular. Ou seja, construir fios, sensores, dispositivos, formados por moléculas. Esse tipo de tecnologia requer um profundo conhecimento das propriedades das espécies que os compõem, além de suas interações.

A idéia de novidade tecnológica, entretanto, é falsa, pois esse conhecimento sempre foi utilizado pela natureza para realizar seus processos vitais de uma forma belíssima e com grande eficiência. Ela faz uso da organização molecular para obter, direcionar, utilizar e transferir energia e elétrons; para realizar reações com altíssimo grau de especificidade; entre outros. Por esses motivos, a tentativa de compreender e utilizar essa “antiga tecnologia” tem sido objetivo de intensa pesquisa.

A eficiência funcional dos sistemas biológicos é influenciada diretamente pela estrutura e orientação de seus componentes, além das interações entre eles. A relação entre esses últimos é um dos fatores primordiais para o desenvolvimento de máquinas moleculares ¹⁻⁴, dispositivos catalíticos ou eletrônicos moleculares ⁵⁻⁷. A possibilidade de se construir nanoestruturas ou sistemas em escala reduzida a partir da junção organizada de átomos e moléculas já é uma realidade. Em particular, a química supramolecular tem constantemente fornecido ferramentas poderosas para o desenvolvimento de tais sistemas altamente estruturados.

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

De acordo com Lehn⁸ a química supramolecular é uma generalização da química de coordenação. O interesse está na montagem de sistemas altamente organizados a partir da associação de duas ou mais espécies químicas por meio de

ligações fracas como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals, de modo que as propriedades eletrônicas das subunidades sejam apenas perturbadas. Dessa forma, é possível projetar e preparar supermoléculas que apresentem novas propriedades de interesse, num verdadeiro trabalho de engenharia molecular. A química de coordenação permite “agrupar” essas espécies de interesse de modo relativamente simples e controlado. Assim, pode-se obter estruturas supramoleculares com propriedades de separação de cargas fotoinduzida, transferência de energia (efeito antena)⁹ e reconhecimento molecular, entre outros.

Flamigni e colaboradores¹⁰ prepararam e estudaram uma supermolécula contendo uma zinco porfirina coordenada a um complexo de rutênio (figura 1). Neste caso foi observada a transferência de energia do estado excitado singlete de menor energia da porfirina (S_1) para estado excitado MLCT³, energeticamente inferior, localizado no complexo de rutênio. O forte acoplamento spin-órbita existente nesse sistema supramolecular permite uma relaxação na regra de conservação de spin¹¹ proporcionando ao processo uma eficiência de quase 100%. Dessa forma, o estado S_1 da porfirina é rapidamente ($k \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$) suprimido pelo estado MLCT³ dos complexos de rutênio, que em seguida transfere energia para o estado T_1 da porfirina, localizado energeticamente abaixo, como mostrado no diagrama de energia da figura 1.

Fig. 1: Sistema supramolecular preparado por Flamigni e colaboradores¹⁰ contendo uma zinco porfirina e um complexo de rutênio, e respectivo diagrama de energia em matriz de butironitrila à 77 K.

Outro sistema também explorado pelo mesmo autor¹¹, porém agora com a finalidade de estudar a transferência de elétrons, foi um “triade” composto por uma zinco(II) porfirina e uma ouro(III) porfirina unidas por um complexo central de rutênio bis(fenil-terpiridina). Como pode ser observado no esquema da figura 2, a excitação em 586 nm leva a zinco(II) porfirina ao estado excitado singlete que rapidamente é oxidado ao π cátion radical pela transferência de um elétron para o complexo de rutênio adjacente e subsequente transferência para a ouro(III) porfirina, distante 20 Å do derivado de zinco. O sistema retorna ao estado inicial com uma constante de velocidade de recombinação de $3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (33 ns).

Fig. 2: Esquema da transferência eletrônica e diagrama dos níveis de energia observados no triade após a excitação da zinco porfirina¹¹.

Sistemas supramoleculares estão onipresentes na natureza e frequentemente são utilizados como modelo para a elaboração de sistemas modelo, com a intenção de se obter propriedades e funções similares. Assim, espera-se compreender os fatores que contribuem para o funcionamento dos mesmos, para posteriormente serem gerados novos sistemas e funções. Vários grupos têm se dedicado à preparação de supermoléculas derivadas de porfirinas¹²⁻¹⁶ ligando covalentemente os componentes desejados por meio de reações orgânicas convencionais. Dessa forma espera-se, por exemplo, obter novas moléculas capazes de mimetizar o processo de separação de cargas que ocorre no sistema fotossintético natural¹⁷⁻²².

O interesse em reproduzir artificialmente esse processo tão eficientemente realizado pelas plantas verdes e outros organismos (algas e algumas bactérias), é alimentado pela idéia de aproveitar os recursos de uma fonte gratuita e inesgotável de energia, o Sol. Nesses sistemas, a energia solar é utilizada para promover a separação de cargas através de uma membrana, onde os equivalentes de carga positiva induzem a oxidação de água em um dos lados da membrana enquanto que os equivalentes de carga negativa são utilizadas para reduzir NADP^+ à NADPH do outro lado.

Gust e colaboradores^{12,23} prepararam uma supermolécula (figura 3) onde a separação de cargas fotoinduzida ocorre com uma eficiência de 83%. Além disso, o tempo em que as cargas permanecem separadas no estado excitado é suficientemente longo (55 μs) para que a molécula possa ser utilizada como material ativo de sistemas fotossintéticos artificiais e de dispositivos moleculares.

Fig. 3: “Pentad” preparado por Gust e colaboradores^{12,23} contendo cinco componentes num arranjo “linear”.

Uma das aplicações mais interessantes dos processos de transferência eletrônica fotoinduzida é a conversão de energia solar em energia elétrica. Inúmeros grupos de pesquisa^{22,24-26} voltaram suas atenções para a preparação de células fotoeletroquímicas mais eficientes. O esquema da figura 4 mostra uma célula fotoeletroquímica que, até o momento, tem apresentado os melhores resultados. Esse sistema contém um fotossensibilizador (S) depositado sobre um filme semiconductor de TiO_2 aderido a um eletrodo de vidro condutor (ITO)²⁷⁻³⁰. O fotossensibilizador absorve a luz solar ($h\nu$) e passa para o estado excitado (S^*), transformando-se numa espécie química distinta da molécula no estado fundamental. Se as propriedades redox de S^* e a diferença de energia entre S e S^* forem adequadas, pode haver a transferência de elétrons (k_{inj}) para a banda de condução do semiconductor. O sensibilizador, agora oxidado (S^+), pode ser regenerado por um par redox (D/D^+) presente na solução, que é regenerado no contra eletrodo. Esse tipo de célula solar ainda encontra alguns problemas como, por exemplo, a rápida recombinação do elétron com S^+ (k_b) ou ainda a rápida relaxação vibracional (k_{nr}) ou radiativa (k_r) de S^* .

Fig. 4: Representação esquemática das etapas envolvidas no funcionamento de uma célula fotoeletroquímica baseada na sensibilização de TiO_2 recoberto com corantes.

O complexo de rutênio coordenado a três ligantes 2,2'-bipiridina ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) e seus derivados tem sido extensivamente estudados como fotossensibilizadores, por apresentarem propriedades fotofísicas e fotoquímicas favoráveis^{31 24,25,32}. Dentre elas pode-se citar: intensa absorção de luz na região do espectro visível (450 nm), tempo de vida no estado excitado relativamente longo (0,6 μs , a 25 °C) em solução aquosa e energia suficientemente elevada no estado excitado (2,1 eV acima do fundamental). Além disso, o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ é um poderoso redutor enquanto que o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ é um potente oxidante^{33,34}.

A versatilidade proporcionada pela química supramolecular no design e preparação de supermoléculas por meio da união de estruturas menores, é realmente muito interessante. Dentre as inúmeras propriedades possíveis de se obter encontra-se o reconhecimento molecular. Por exemplo, essa propriedade é responsável pela especificidade das reações enzimáticas, que somente é possível devido à perfeita complementaridade espacial e funcional dos sítios presentes na estrutura do hóspede e do hospedeiro. O surgimento de organismos vivos deve-se, provavelmente, à utilização desses princípios de complementaridade das reações biológicas, que permitem entre outras coisas, o armazenamento de informações de forma simples e reproduzível. Informações estas, que podem ser liberadas por uma simples reação (ação catalítica de uma enzima) ou armazenadas por meio de uma cascata de eventos biológicos (replicação→transcrição). Essa especificidade molecular é controlada por interações fracas entre as espécies constituintes, além do alto grau de complementaridade, não somente na forma e no tamanho, mas também em suas propriedades eletrônicas (distribuição de carga).

Dentre os vários exemplos de sistemas supramoleculares sintéticos, pode-se citar a zinco porfirina modificada com um calix[4]areno, obtido por Nagasaki et al³⁵ (figura 5). Esta pode coordenar cátions nos resíduos amida e ânions na porfirina metalada. A constante de ligação de íons Na^+ foi estimada em 10^3 M^{-1} numa mistura de clorofórmio deuterado/acetonitrila, onde as constantes de ligação de K^+ e Cs^+ são inferiores a 10^2 M^{-1} . A ligação do NaI é mais forte que a do NaClO_4 , entretanto a preferência de incorporação é maior para o KI e CsI. Esse comportamento demonstra que o tamanho da cavidade não é o único fator a ser considerado, sendo também

importante a afinidade eletrônica do I^- pelo zinco. A incorporação do I^- pode ser monitorada pelo deslocamento da banda Soret da porfirina e pela supressão da fluorescência.

Uma importante consideração acerca do reconhecimento molecular é a necessidade das ligações formadas serem lábeis. Essa característica é fundamental para que as ligações individuais possam se formar e se quebrar rapidamente, até alcançar a situação de menor energia.

Fig. 5: Um receptor duplo, para cátions e ânions³⁵. O resíduo amida pode ligar cátions enquanto que a zinco porfirina pode coordenar ânions.

Outro método de orientar os sítios de reconhecimento foi explorado por Takeuchi e colaboradores³⁶. Neste caso, um resíduo de ácido bórico foi introduzido no esqueleto porfirínico (figura 6) e outro foi ligado a uma piridina, que pode se coordenar axialmente ao zinco (constante de ligação de $4,7 \cdot 10^4 M^{-1}$ em diclorometano). Essa supermolécula tem a capacidade de extrair sacarídeos suspensos em diclorometano. O resultado mais notável foi a extração de 97% de D-fucose por uma solução de baixa concentração da supermolécula. Para soluções mais concentradas o processo não é tão eficiente (30%) devido às reações de competição.

Fig. 6: Porfirina modificada com resíduos de ácido bórico para ligação seletiva de carboidratos³⁶.

A seletividade na catálise também é sem dúvida de grande interesse industrial. Neste caso pode-se citar a porfirina associada a duas ciclodextrinas (figura 7) que permitem o reconhecimento e a oxidação de moléculas como a naftoquinona e antraquinona ($K_a = 7.400 \pm 300 \text{ M}^{-1}$ e $22.000 \pm 5.000 \text{ M}^{-1}$, respectivamente). Estudos realizados demonstraram que a associação pode ser monitorada pelo espectro UV-vis em solução aquosa. Além disso, foi comprovada a transferência de elétrons do anel porfirínico para as quinonas com velocidades da ordem de pico segundos (10^{-12} s), resultando na formação do radical cátion porfirina e radicais ânions semiquinona, respectivamente.

Fig. 7: Porfirina ligada a duas ciclodextrinas permite a redução seletiva de substratos.

O Grupo de Inorgânica e Bioinorgânica do Instituto de Química da USP também tem se dedicado a desenvolver sistemas supramoleculares baseados em porfirinas. Os estudos foram iniciados em 1987 com a preparação de supermoléculas por meio da coordenação de quatro complexos de rutênio nas posições *meso* de 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirinas (TPyP). As primeiras porfirinas supermoleculares preparadas foram obtidas pela coordenação de grupos $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, visando a preparação de catalisadores redox multieletrônicos³⁷⁻⁴¹, principalmente para redução de oxigênio molecular. Em 1993, foi publicado o primeiro artigo sobre a porfirina supermolecular⁴¹ obtida pela coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ à TPyP, M-TPyPRu₄. O objetivo da preparação dessa nova série de compostos (Fig. 8) era estudar o efeito da interação entre a porfirina e os complexos de rutênio periféricos sobre as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas. A coordenação dos complexos de bis-bipiridina rutênio(II) se mostrou muito conveniente, pois ao contrário das M-TPyP coordenadas ao $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ são solúveis não apenas em água, mas também em solventes orgânicos polares.

Fig. 8: Porfirinas supermoleculares obtidas por meio da coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ à M-4-TPyP, M-TPyPRu₄.

A H_2 -TPyPRu₄ e os derivados metalados com Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} e Fe^{3+} foram preparados e caracterizados por análise elementar, voltametria cíclica e espectroeletróquímica⁴²⁻⁴⁵. Foram obtidos reagindo-se as correspondentes M-4-TPyP com $[Ru(bpy)_2Cl_2]$, na proporção molar de 1:4, em ácido acético. As supermoléculas M - TPyPRu₄ são solúveis em solventes orgânicos tais como DMF, acetona, metanol, etanol e acetonitrila, além de água. São moléculas altamente simétricas que apresentam um espectro eletrônico similar à soma dos espectros da M-TPyP e do complexo $[Ru(bpy)_2Cl(PyP)]^+$.

O espectro eletrônico da H_2 -TPyPRu₄ em solução aquosa apresenta absorções correspondentes às bandas Soret e Q da porfírina⁴¹ em 414 (Soret), 518, 560, 584 e 642 nm; e as bandas dos complexos de rutênio periféricos em 292 (bpy ($\pi \rightarrow \pi^*$)), 356 (MLCT₂, $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*_2)$) e em torno de 470 nm (MLCT₁, $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*_1)$). Entretanto, ao se protonar os nitrogênios pirrólicos ($pK_a = 2,0$), pela adição de solução de HCl, ocorre o aparecimento de uma nova banda em 690 nm, além do deslocamento da banda Soret para 440 nm, como pode ser visto na figura 9. Pode se perceber ainda que ambas as bandas aumentam de intensidade com a diminuição do pH.

Fig. 9: Espectro eletrônico de uma solução $5,8 \times 10^{-6}$ M de $[\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4]\text{Cl}_4$ em pH: a) 1,24; b) 1,71; c) 1,98; d) 2,20 e e) 5,30.

A banda larga e relativamente intensa da $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ protonada em 690 nm desaparece quando os complexos de rutênio periféricos são oxidados a Ru(III) ou quando o anel porfirínico é reduzido⁴¹, tendo sido atribuído a uma transição de transferência de carga $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{H}_4\text{-TPyP}(\pi^*_1)$. O aparecimento dessa banda é um forte indicativo de que existe um acoplamento eletrônico relativamente intenso entre o anel porfirínico e os complexos de rutênio periféricos. Assim, espera-se que alterações na porfirina influenciem as propriedades dos complexos de rutênio e vice-versa. De fato, a oxidação dos complexos de rutênio(II) a rutênio(III) provoca um deslocamento

batocrômico de cerca de 6 nm e um aumento de intensidade da banda Soret de cerca de 30%, reforçando essa idéia. Esse comportamento foi observado em todos os derivados metalados. Este é um indicativo de que mesmo quando o núcleo porfirínico é planar, o acoplamento entre os dois sítios é relativamente intenso. Esse fenômeno pode levar ao aparecimento de novas propriedades de interesse, tais como a intensificação da atividade catalítica ou o efeito antena.

Na tabela I estão contidos os dados referentes às bandas de absorção uv-vis das M-TPyPRu₄ (M = Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ e H₂) bem como suas respectivas absortividades molares.

Tabela I: Bandas de absorção uv-vis em nm das M-TPyPRu₄ em DMF. Os números entre parênteses são os logaritmos (na base 10) das absortividades molares⁴².

Complexo	bpy($\pi \rightarrow \pi^*$)	Ru(d $\rightarrow$ d)	MLCT	Soret	Q ₁₋₀	Q ₀₋₀
CuTPyPRu ₄	298 (5,3)	356 (3,9)	490 (4,7)	415 (5,3)	544 (4,2)	582 (3,7)
FeTPyPRu ₄	298 (5,0)	362 (3,9)	490 (4,5)	416 (4,9)	568 (3,9)	616 (2,3)
CoTPyPRu ₄	298 (5,2)	356 (4,1)	490 (4,6)	434 (5,2)	546 (4,0)	594 (3,0)
NiTPyPRu ₄	298 (5,2)	354 (4,2)	490 (4,7)	414 (5,2)	530 (4,1)	580 (3,7)
ZnTPyPRu ₄	298 (5,3)	358 (4,1)	490 (4,7)	430 (5,5)	562 (4,4)	606 (3,9)
H ₂ -TPyPRu ₄	298 (5,2)	368 (4,4)	490 (4,8)	418 (5,4)	Q _y =518(4,0) Q _x =594(3,4)	Q _y =558(3,0) Q _x =650(2,7)

O grau de acoplamento vibrônico entre os dois cromóforos do Zn-TPyPRu₄ foi estudado por espectroscopia Raman ressonante⁴⁶, utilizando-se lasers de excitação na faixa de 450 a 515 nm. Os seis comprimentos de onda utilizados cobriram a faixa espectral onde a atribuição é complicada pela superposição das bandas Soret e de transferência de carga Ru^{II}(d π) $\rightarrow$ (p π^*)bpy e Ru^{II}(d π) $\rightarrow$ (p π^*)pyP, dos complexos periféricos. Picos intensos, característicos dos modos vibracionais totalmente simétricos da *meso*-(4-piridil)porfirina e dos ligantes bipyridina, foram observados nos espectros. A

atribuição dos mesmos foi realizada por comparação com os espectros Raman ressonante da zinco *meso*-tetra(4-metil-piridil)porfirina, Zn-TMPyP, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e de complexos análogos 47-50.

Uma análise detalhada dos espectros revelou, contudo, a existência de quatro perfis de excitação Raman (figura 10). Os espalhamentos correspondentes aos modos que seguem o perfil do tipo I são intensificados quando a energia do laser se aproxima da banda Soret, em 441 nm. Por outro lado, os modos da bipyridina em 1491, 1321 e 669 cm^{-1} apresentam um perfil de excitação (tipo IV) que acompanha o contorno da banda MLCT $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow (\text{p}\pi^*)\text{bpy}$, exibindo um máximo em 495 nm. Assim, os modos que seguem os perfis I e IV envolvem predominantemente os modos da porfirina ou do cromóforo 2,2'-bipyridina rutênio(II), respectivamente.

Um terceiro tipo de perfil (tipo III) no qual o espalhamento Raman é intensificado na banda Soret e MLCT também foi identificado. Nesse caso, pode-se observar uma intensificação na região de 460 nm, que sugere a existência de uma transição eletrônica nessa região. De fato, foi possível encontrar modos vibracionais (1217 e 1004 cm^{-1}) cujos perfis de espalhamento apresentam intensificação na banda Soret e em torno de 466 nm. Esta banda foi atribuída à transição de transferência de carga $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow (\text{p}\pi^*)\text{pyP}$. Essa transição é particularmente interessante pois sugere a existência de um mecanismo eficiente de acoplamento vibrônico entre os complexos periféricos e o anel porfirínico, através da piridina ponte^{41,42}. Esse tipo de interação é fundamental para a ocorrência de transferência de energia ou de elétrons intramolecular.

Fig. 10: A) Espectro uv-vis do $[Zn-TPyPRu_4](TFMS)_4$ sólido e B) perfis de espalhamento Raman ressonante típicos dos modos vibracionais da zinco porfirina (I); modo da porfirina e da piridina ponte vibronicamente acoplados (II); modos acidentalmente degenerados da Zn-TPyP e bpy (III) e modos vibracionais do ligante bpy (IV)

O comportamento eletroquímico dos $M-TPyPRu_4$ também é bastante característico, apresentando ondas de oxidação-redução correspondentes ao anel porfirínico e aos complexos de rutênio periféricos. Os processos redox envolvendo a porfirina apresentam uma intensidade cerca de quatro vezes menor que aquelas dos complexos de rutênio^{41,42,44,45,51,52}. Isso se deve ao fato dessas supermoléculas

serem constituídas por quatro complexos de rutênio e uma porfirina, e das reações redox serem monoelétrônicas. Além disso, esse resultado só é possível porque não existe uma interação forte entre eles, apesar dos sítios periféricos estarem ligados através da molécula ponte M-TPyP. Essa afirmação se baseia no fato dos voltamogramas desses compostos apresentarem uma única onda reversível devido ao par Ru(III/II), em torno de 0,92 V. Podem ser observadas também mais duas ondas de redução sucessivas em torno de -1,40 e -1,65 V atribuídas aos pares $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{PyP})]/\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-(\text{bpy})\text{Cl}(\text{PyP}))$ e $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-(\text{bpy})\text{Cl}(\text{PyP}))/[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy}^-)_2\text{Cl}(\text{PyP})]$, respectivamente. O anel porfirínico também é eletroquimicamente ativo de modo que o $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ pode ser reduzido monoelêtronicamente em dois processos sucessivos, gerando o radical ânion e o diânion em -0,68 e -0,93 V. A oxidação, por outro lado, ocorre por um processo bielettrônico em torno de 1,5 V, em acetonitrila. Todavia os potenciais redox do anel porfirínico são sensíveis ao metal coordenado, sendo os potenciais de redução deslocados para regiões mais negativas (faixa de -0,8 a -1,2 V, exceto no caso do Co-TPyPRu_4), enquanto que os potenciais de oxidação permanecem praticamente inalterados em torno de 1,5 V (Tabela II).

Além disso, o próprio íon metálico coordenado ao anel pode ser eletroquimicamente ativo, levando ao aparecimento de reações redox adicionais. Como é o caso, por exemplo, das Co(III), Fe(III) e Mn(III) porfirinas, que podem ser reduzidas a Co(II), Fe(II) e Mn(II) porfirinas, respectivamente. A cobalto e ferro porfirinas podem sofrer uma segunda redução, formando Co(I) e Fe(I) porfirinas. Um voltamograma típico é mostrado na figura 11. As atribuições das ondas voltamétricas foram realizadas com o auxílio da técnica de espectroeletroquímica, imprescindível para a atribuição correta dos processos eletroquímicos^{53,54}.

Comportamentos espectroscópico e eletroquímico análogos foram observados no caso da supermolécula⁵² obtida pela coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$ ao $\text{H}_2\text{-TPyP}$, ao invés de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$.

Fig. 11: Voltamogramas cíclicos de uma solução $9,9 \times 10^{-4}$ M de Zn-TPyPRu₄ em DMF (TEAClO₄ 0,10 M), obtidos com um eletrodo de disco de platina. As duas ondas de redução monoelétrônicas do anel porfirínico tornam-se reversíveis e as ondas largas de oxidação em torno de -0,3 V desaparecem quando o sentido de varredura é invertido em -1,3 V.

Tabela II: Potenciais redox das supermoléculas M-TPyPRu₄, em DMF, obtidos por voltametria cíclica. Os sobrescritos r = reversível, c = potencial de pico catódico, a = potencial de pico anódico e * = potencial em acetonitrila. bs = baixa solubilidade.

	Bpy ^{-2/-}	Bpy ^{0/-}	porph ^{-2/-}	porph ^{0/-}	Ru ^{3-/2-}	porph ⁺⁰
Cu-TPyPRu ₄	-	-1,34 ^r	-1,11 ^r	-0,79 ^r	0,93 ^r	1,5 ^{*,a}
Co-TPyPRu ₄	-1,63 ^c	-1,37 ^c	~-1,6 ^c	~-1,4 ^c	0,94 ^r	bs [*]
Fe-TPyPRu ₄	-	-1,40 ^c	-1,00 ^c	-0,81 ^c	0,92 ^r	1,5 ^{*,a}
Ni-TPyPRu ₄	-1,67 ^c	-1,37 ^c	-0,97 ^r	-0,80 ^r	0,92 ^r	1,5 ^{*,a}
Zn-TPyPRu ₄	-1,67 ^c	-1,39 ^c	-1,18 ^c	-0,97 ^c	0,92 ^r	1,5 ^{*,a}
H ₂ -TPyPRu ₄	-	-1,42 ^c	-0,93 ^r	-0,68 ^r	0,92 ^r	1,6 ^{*,a}

As propriedades das metaloporfirinas são fortemente dependentes do íon metálico coordenado ao anel porfirínico. Dentre as supermoléculas do tipo M-TPyPRu₄, uma das mais interessantes é a derivada de níquel porfirina⁴⁴. Sabe-se que níquel porfirinas podem mimetizar a coenzima F-430, promovendo a redução catalítica de CO₂. Contudo, para que isso ocorra é necessário que a porfirina reduzida tenha acentuado caráter de Ni(I), isolobal com o radical metila. Na figura 11 são mostrados os voltamogramas cíclicos da Ni-TPyPRu₄, em DMF, na faixa de -1,3 a 1,2 V, na ausência e presença de CH₃I e CO₂. Na figura 12A é mostrado o voltamograma cíclico característico do Ni-TPyPRu₄, com as ondas referentes ao par Ru(III/II) e bipy^{0/-} em 0,92 e -1,37 V, respectivamente. Além disso, são observadas as ondas de oxidação irreversível da porfirina em E_{pa} = 1,5 V e duas ondas reversíveis e bem definidas, em -0,80 e -0,97 V. Estas foram atribuídas às duas reduções monoeletrônicas sucessivas do anel porfirínico. Na presença do gerador de radicais metila, CH₃I, observou-se uma intensificação da primeira onda de redução do anel (figura 12B). Todavia, apenas uma intensificação relativamente pequena dessa onda foi observada na presença de CO₂, aparecendo o efeito mais pronunciado no início da onda de redução de um dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos (figura 12D). Esse comportamento foi atribuído a dois fatores: a) ao aumento da quantidade de elétrons disponível na molécula para promover a eletrocatalise multieletrônica em função da redução dos complexos periféricos, e b) ao aumento do seu poder doador devido à presença de bpy⁻ nos complexos de rutênio periférico, provocando um efeito eletrônico que aumenta o caráter de Ni(I) na porfirina reduzida.

Fig. 12: Voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) de solução $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $[\text{Ni-TPyPRu}_4](\text{TFMS})_4$ em DMF, TEAClO_4 $0,10 \text{ M}$: A) em atmosfera de argônio, tendo no detalhe voltamograma cíclico de uma solução $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ em acetonitrila; B) na presença de $1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$ de CH_3I ; D) após saturação da solução com CO_2 ; C) voltamograma cíclico de solução de eletrólito saturada com CO_2 .

As porfirinas supermoleculares $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ e Zn-TPyPRu_4 são luminescentes^{41,42} quando excitados nas suas bandas de absorção, à temperatura ambiente. A primeira possui bandas de fluorescência em 655 e 700 nm, e a segunda em 606 e 655 nm, respectivamente, correspondentes às transições singlete-singlete Q_{0-0} e Q_{0-1} do núcleo porfirínico. Tanto o espectro de excitação do Zn-TPyPRu_4 ($\lambda_{\text{em}} = 655 \text{ nm}$) como do $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$, a temperatura ambiente, são análogos apenas ao espectro da porfirina (figura 13B) não se observando a ocorrência do efeito

antena. As bandas de fluorescência da Zn-TPyPRu₄ em vidro de etanol⁴², a 77 K, estão deslocadas para regiões de maior energia (597 e 652 nm). Isso se deve ao fato da espécie no estado excitado não poder se rearranjar e alterar sua esfera de solvatação, assumindo a conformação de menor energia. Nenhuma alteração foi observada no espectro de excitação em relação ao espectro à temperatura ambiente, monitorando-se em 655 nm (figura 13D). Contudo, uma nova banda de emissão apareceu no espectro de luminescência, em torno de 700 nm (figura 13C). Este foi atribuído à fosforescência da zinco porfirina. O perfil do espectro de excitação monitorando-se nessa banda sugere que, de fato, ocorre transferência de energia do estado tripleto MLCT para o estado tripleto T₁ da porfirina, apesar de não ser observada a transferência de energia para o estado S₁. Logo, o estado tripleto MLCT deve ter uma energia intermediária entre os estados T₁ e S₁ da porfirina. O espectro diferencial da Zn-TPyPRu₄ é consistente com um estado excitado tripleto localizado na porfirina, com um tempo de vida de (9±1) μs.

Fig. 13: Espectros de A) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 422$ nm) e B) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 655$ nm), de uma solução de Zn-TPyPRu₄ 8×10^{-7} M, em etanol, a temperatura ambiente. Espectros de C) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 422$ nm), D) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 655$ nm), E) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 778$ nm) e F) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm), em vidro de etanol, a 77 K.

Porfirinas e complexos de bipyridina rutênio(II) estão, sem dúvida, entre os compostos cujas propriedades fotoquímicas e fotofísicas foram e continuam sendo mais intensamente estudadas. Esse interesse se justifica em parte pela estabilidade, tempos de vida relativamente longos e potenciais redox das espécies no estado excitado, adequados para a realização de transformações foto-induzidas⁵⁵⁻⁵⁸. De fato, dois tipos de reações tem sido exploradas utilizando tais compostos: os processos de transferência de energia e de transferência de elétrons. No primeiro, a espécie no estado excitado transfere sua energia eletrônica para uma outra molécula, enquanto que no segundo ocorre uma reação de óxido-redução. As espécies no estado excitado são simultaneamente melhores oxidantes e redutores que no estado fundamental e seus potenciais redox nos processos oxidativo e redutivo podem ser estimado utilizando-se as expressões:

$$E(S^+/S^*) = E(S^+/S) - E_{0-0} \qquad E(S^*/S^-) = E(S/S^-) + E_{0-0} \qquad \text{eq. 0}$$

Como se pode perceber, as moléculas no estado excitado se comportam como se fossem espécies totalmente diferentes daquelas no estado fundamental. Contudo, possuem uma existência transitória definida pelo tempo de vida. No caso das porfirinas convencionais, o tempo de vida pode ser de até alguns milissegundos, enquanto que nos complexos de rutênio bipyridina podem ser de até alguns microssegundos. Apesar dos tempos de vida serem relativamente curtos, são suficientemente longos para a ocorrência dos processos acima mencionados, principalmente se forem processos intramoleculares. Ou seja, quando as velocidades da reação não são limitadas pela difusão dos reagentes. Essa maior velocidade e, portanto eficiência, é buscada ao se projetar as supermoléculas e sistemas supramoleculares.

Utilizando esse tipo de raciocínio, pode-se, por exemplo, aumentar a eficiência de absorção de uma dada espécie por meio da ligação de cromóforos, com elevados coeficientes de absorção na faixa espectral desejada. Um dos exemplos mais marcantes é encontrado no caso das terras raras. Suas excepcionais propriedades luminescentes somente podem ser exploradas utilizando-se moléculas antena para absorver e transferir a energia eletrônica, devido aos baixíssimos coeficientes de absorção desses íons. O efeito antena também é utilizado pelas plantas e bactérias fotossintéticas^{14,17,59} para aproveitar ao máximo a energia luminosa disponível, pois as clorofilas são capazes de absorver eficientemente apenas uma pequena fração do espectro solar. Outra

propriedade fundamental buscada nos sistemas supramolecular é a separação de cargas foto-induzida. Esse é o processo primordial da fotossíntese, que resulta na conversão de luz em energia química. Para isso, as supermoléculas devem se comportar como se fossem baterias moleculares, capazes de realizar reações eletroquímicas, no estado excitado de separação de cargas.

Há várias aplicações para sistemas supramoleculares com propriedades de separação de cargas e de transferência de energia. A fotografia e a fotolitografia são duas aplicações importantes e bem consolidadas. Contudo, uma nova fronteira está se abrindo na área da terapia fotodinâmica^{60,61}. Ou seja, a utilização de fotossensibilizadores para o tratamento das regiões acometidas por doenças, como o câncer, com feixes de luz de comprimento de onda adequado. Para tal, a substância utilizada como fotossensibilizador deve ter o menor grau de toxicidade possível e absorver numa faixa espectral em que os tecidos tenham um baixo coeficiente de absorção (janela fototerapêutica), ou seja, entre 600 e 1000 nm. Além disso, deve ser capaz de induzir danos às células malignas, provocando sua morte e/ou interrompendo o processo de crescimento.

O processo inicia-se com a absorção de luz e consequente promoção do fotossensibilizador ao estado excitado. Este pode reagir com as espécies presentes na sua vizinhança por meio de dois mecanismos básicos⁶². O primeiro mecanismo, tipo I, envolve a abstração de hidrogênio ou transferência de elétrons do fotossensibilizador no estado excitado, gerando radicais ou íons radicais. Essas espécies são geralmente muito instáveis, decompondo-se ou reagindo rapidamente com outras espécies presentes no meio, inclusive oxigênio (resultando em íons superóxido ou radical hidroxila). Estas também são instáveis, reagindo rapidamente com a vizinhança. As reações mencionadas acima provocam danos às células, acarretando a sua morte.

O mecanismo do tipo II envolve a transferência de energia do sensibilizador no estado excitado para o oxigênio molecular, levando a formação de uma espécie altamente reativa de oxigênio (oxigênio singlete). Essa tende a se inserir em duplas ligações e promover reações de oxidação. Assim, sítios apresentando maior densidade eletrônica, tais como guanina, cadeias laterais de aminoácidos contendo estruturas aromáticas e grupos tiolato ou tioéter, ligações duplas de esteróides e lipídeos insaturados, tendem a ser preferencialmente atacadas pelo oxigênio singlete. Isso resulta

em danos ao DNA, à parede celular, mitocôndrias e lisossomos, comprometendo a integridade celular^{60,61,63,64}.

Porfirinas catiônicas *meso*-substituídas⁶⁵⁻⁶⁷ possuem grande afinidade pela cadeia de DNA, sendo conhecidos três modos de interação: a) intercalação, b) ligação desordenada na parte externa e c) formação de empilhados π na parte externa da cadeia. Os estudos com complexos de rutênio polipiridinas tem mostrado que esses compostos interagem com o DNA⁶⁸⁻⁷⁰ pelos mecanismos (a) e (b), dependendo da estrutura dos mesmos. Por exemplo, os complexos com o ligante 2,3-dipiridofenazina tendem a se intercalar entre as bases nucleicas do DNA⁷¹⁻⁷⁵, enquanto que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ tende a se associar preferencialmente por interações eletrostáticas. Contudo, ainda existem controvérsias com relação ao modo de interação desse último.

Foram estudadas pelo grupo as interações das porfirinas supermoleculares, $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ e Zn-TPyPRu_4 , com DNA de timo de bezerro (calf-thymus DNA) por espectroscopia uv-vis e de luminescência. A associação da $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ com o DNA provoca mudanças significativas em seus espectros de absorção e emissão^{76,77}, como mostrado na figura 14. As mudanças observadas na banda Soret e nas bandas de fluorescência indicam que a interação com o DNA ocorre em dois estágios. Quando as concentrações relativas de DNA são baixas, ocorre uma diminuição acentuada na intensidade da banda Soret e um pequeno aumento da fluorescência. Nesse caso, deve predominar a interação de natureza eletrostática. Contudo, quando a concentração relativa de DNA aumenta, verificou-se o deslocamento batocrômico da banda Soret e o aumento pronunciado da fluorescência, consistentes com um modo de interação predominantemente intercalativa. As constantes de equilíbrio calculadas para os processos 1 e 2, utilizando a equação 1, foram iguais a $K_1 = 1,5 \times 10^5$ e $K_2 = 2,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$.

$$\frac{[\text{DNA}]}{(\epsilon_A - \epsilon_F)} = \frac{[\text{DNA}]}{(\epsilon_B - \epsilon_F)} + \frac{1}{K (\epsilon_B - \epsilon_F)} \quad \text{eq. 1}$$

onde, ϵ_A , ϵ_B e ϵ_F são a relação absorvância/ $[\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4]$, e as absorvâncias do $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$ ligado ao DNA e livre, respectivamente.

Fig. 14: Espectros de A) absorção e B) de emissão de uma solução 2,5 μM de $H_2\text{-TPyPRu}_4$, na presença de a) 0,0; b) 4,2; c) 8,5; d) 17; e) 42 e f) 53 μM de DNA de timo de bezerro, em tampão fosfato 0,05 M, pH = 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$. No detalhe, gráficos de A) absorbância vs [DNA] (circunferências vazadas) e $10^9 \times [\text{DNA}] / (\epsilon_A - \epsilon_F)$ vs [DNA] (circunferências preenchidas); B) Intensidade de luminescência corrigida vs [DNA].

Zn-TPyPRu_4 também sofre alterações espectrais consistentes com a interação com a cadeia de DNA em duas etapas⁵⁴, como no caso do derivado de porfirina base-livre. À medida que a concentração relativa de DNA vai aumentando, inicialmente se observa a diminuição das bandas Soret e de fluorescência. Em seguida, o deslocamento batocrômico e o aumento da intensidade das bandas Soret e de fluorescência. Foram determinadas as constantes de equilíbrio $K_1 = 3,0 \times 10^4$ e $K_2 = 5,0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, utilizando-se a equação 1. Esses resultados sugerem que a Zn-TPyPRu_4 interage mais fortemente via mecanismo intercalativo (ou coordenativo, pois foram observados o

deslocamento batocrômico das bandas Q com o aumento da concentração de DNA, sugerindo a substituição do ligante axial no íon zinco) mantendo-se praticamente inalterada a força da interação eletrostática.

Amostras de DNA de timo de bezerro foram irradiadas na ausência e presença do sensibilizador, com o intuito de verificar a eficiência dos mesmos em provocar danos àquela molécula. Por exemplo, a irradiação do DNA cíclico de dupla fita superenovelada pBR322, na presença de 1,5 μM de $\text{H}_2\text{-TPyPRu}_4$, levou à ruptura da dupla fita com grande eficiência⁷⁷. O aumento da percentagem dessa espécie é acompanhada pela formação de 8-oxodGuo. Comportamento análogo foi observado com o DNA de timo de bezerro. Contudo, somente com esses dados é impossível saber o mecanismo de atuação dos sensibilizadores supermoleculares.

A reação foto-induzida pode levar ao rompimento da cadeia de DNA ou à formação das várias espécies mostradas no esquema⁷⁸ da figura 15.

Fig. 15: Esquema mostrando a formação dos fotoprodutos da reação de dGuo pelos mecanismos do tipo I e II.

Assim, foram realizados experimentos de foto-oxidação utilizando dGuo como composto modelo e $H_2-TPyPRu_4$ e $Zn-TPyPRu_4$ como fotossensibilizadores, monitorando-se as concentrações de oxazolona, 4-OH-8-oxodGuo e 8-oxodGuo (figura 16). Ambos induzem a formação destes dois últimos fotoprodutos em quantidades relativas muito maiores que de oxazolona, indicando que ambos atuam preferencialmente pelo mecanismo do tipo II. Em particular, $Zn-TPyPRu_4$ é um fotossensibilizador que atua quase que exclusivamente pelo mecanismo do tipo II, sendo a relação tipo II/tipo I muito superior ao do padrão azul de metileno. Uma evidência direta desse fato foi obtida medindo-se a fosforescência do oxigênio singlete em 1.270 nm, em acetonitrila (figura 17), cujo tempo de vida ($\tau = 8,0 \times 10^{-5}$ s) está em excelente concordância com os dados da literatura⁷⁹.

Fig. 16: Formação dos produtos de foto-oxidação do dGuo em função do tempo, utilizando $H_2-TPyPRu_4$ (gráfico superior) e $Zn-TPyPRu_4$ (gráfico inferior).

Fig. 17: Decaimento da fosforescência do $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, em 1270 nm, após excitação de uma solução 2 μM de Zn-TPyPRu_4 , em acetonitrila saturada com ar.

OBJETIVOS

Complexos de rutênio ligados covalentemente às porfirinas tem sido relatados, mas ainda não existem estudos sistemáticos visando verificar o efeito da coordenação de metais de transição sobre as propriedades das porfirinas e vice-versa. Sendo assim, no presente trabalho visamos o estudo da influência do número de complexos de rutênio periféricos sobre as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas (figura 18), inclusive processos de transferência de energia para moléculas de O₂. Estes estudos têm como intuito verificar a potencialidade desses compostos como sensibilizadores em terapia fotodinâmica.

Fig. 18: Estruturas da série de *meso*-fenil(piridil)porfirinas e seus derivados supramoleculares obtidas a partir da coordenação de grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ aos nitrogênios piridínicos.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

MESO-(4-FENILPIRIDIL)PORFIRINAS

As porfirinas *meso*-substituídas foram preparadas pela condensação e ciclização de quatro moléculas de pirrol e quatro de aldeído, utilizando o método de Adler e Longo⁸⁰. O esquema do mecanismo proposto para a reação de ciclização e formação do intermediário porfirinogênio, durante a reação de obtenção das porfirinas *meso*-substituídas, é mostrado na figura 19.

Fig. 19: Mecanismo da reação de formação do porfirinogênio.

Inicialmente ocorre o ataque eletrofílico do aldeído, em meio ácido, sobre a posição α do pirrol levando à formação de um carbocátion. Este reage sucessivamente com 3 outros carbocátions análogos até a formação de um anel, denominado porfirinogênio. O oxigênio molecular dissolvido na solução oxida rapidamente o porfirinogênio formando a porfirina.

Meso-porfirinas assimétricas podem ser obtidas por meio da condensação de pirrol com uma mistura de aldeídos na proporção adequada. Assim, as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas contendo zero, um, dois, três e quatro substituintes piridina foram obtidas pelo refluxo de uma mistura de benzaldeído, 4-piridilcarboxaldeído e pirrol em ácido propiônico, segundo o método descrito por Fleischer e colaboradores⁸¹. A quantidade relativa das seis porfirinas pode ser modulada pela variação da relação molar dos dois aldeídos utilizados. Neste trabalho a proporção de benzaldeído foi aumentada e a de 4-piridilcarboxaldeído diminuída, de modo a se obter uma maior percentagem das porfirinas com um e dois grupos 4-piridil. Dessa forma, foram transferidos para um balão de 1L, 350 mL de ácido propiônico, 12,5 mL de benzaldeído (0,12 mols) e 7,5 mL de 4-piridilcarboxaldeído (0,078 mols). Em seguida foram adicionados gradativamente e sob agitação, 14 mL de pirrol (0,20 mols) diluído em 150 mL de ácido propiônico. A mistura reacional foi refluxada por 1,5 horas. Inicialmente a solução tornou-se cor de vinho e foi escurecendo gradativamente até ficar totalmente preta.

Vários subprodutos podem ser gerados na reação, sendo a maior parte solúvel em misturas de dimetilformamida/etanol. As *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e subprodutos como o clorin e o florin são pouco solúveis nessa mistura de solventes e só são passíveis de separação por cromatografia em coluna. Assim, após o término do refluxo, o ácido propiônico foi praticamente todo removido no evaporador rotatório até formar uma massa viscosa. A esta foram adicionados 100 mL da mistura dimetilformamida/etanol 1:1, agitada e filtrada em funil de placa sinterizada. O sólido obtido foi lavado com a mistura de dimetilformamida/etanol 1:1 até que a coloração preta inicial do filtrado desaparecesse. Em seguida, o sólido foi lavado com éter etílico e mantido num dessecador sob vácuo. Assim, foram obtidos aproximadamente 7 g de um sólido violeta brilhante constituído pela mistura de mono, bi, tri e tetra-piridil porfirinas e tetrafenilporfirina, além de uma pequena percentagem de outras impurezas.

A separação e purificação final das seis porfirinas foram realizadas por cromatografia em coluna, utilizando uma mistura de diclorometano (98%) e etanol (2%)

como fase móvel e sílica gel como fase estacionária. Foram eluídas frações de cerca de 600 mg do produto bruto de cada vez, utilizando uma coluna de 6 cm de diâmetro e 50 cm de altura. Houve a separação nítida de 5 bandas ($R_f = 0,94, 0,83$ e $0,65$ para as três primeiras), correspondentes às 5 porfirinas obtidas em maior quantidade na síntese. Tais frações foram recolhidas e separadas, mas pequenas frações existentes entre as mesmas foram consideradas como sendo subprodutos da reação e descartadas. As 5 primeiras frações correspondiam a TPP, MPyTPP, trans-DPyDPP, cis-DPyDPP e TPyMPP, respectivamente.

As 5 primeiras frações foram, separadamente, submetidas a uma nova cromatografia, porém numa coluna menor (4,2 cm de diâmetro e 30,0 cm de altura), para se obter produtos de maior pureza. Cada uma dessas frações foi inicialmente eluída com diclorometano puro. Em seguida, a proporção de etanol foi aumentada gradativamente de tal forma a se remover o mais completamente possível todas as impurezas. As massas e os rendimentos das porfirinas sintetizadas encontram-se na tabela III.

Tab. III: Massas e correspondentes número de mols de reagentes utilizados na síntese das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e seus respectivos rendimentos, análises elementares, fórmulas mínimas e pesos moleculares.

	Massa/mg	rend(%)	calc(C,H,N)	Exp(C,H,N)	fórmula mínima	PM/g.mol ⁻¹
TPP	1683 (2,74)	5,17	82,8;5,6;8,0	81,2;5,3;8,6	C ₄₄ N ₄ H ₃₀ .2H ₂ O	650,78
MPyTPP	1768 (2,80)	5,66	82,9;4,7;10,7	81,5;4,9;11,0	C ₄₃ N ₅ H ₂₉ .1H ₂ O	633,75
trans-DPyDPP	161 (0,25)	0,51	79,4;4,6;12,6	79,5;4,7;13,2	C ₄₂ N ₆ H ₂₈ .2H ₂ O	652,76
cis-DPyDPP	182 (0,29)	0,57	80,0;4,6;12,7	79,5;4,7;13,2	C ₄₂ N ₆ H ₂₈ .2H ₂ O	652,76
TPyMPP	440 (0,70)	1,40	75,3;15,0;4,8	76,1;14,9;5,2	C ₄₁ N ₇ H ₂₇ .2H ₂ O	653,74

As porfirinas obtidas apresentam espectro UV-vis muito semelhantes, sendo impossível à determinação do grau de pureza exclusivamente por meio dessa técnica. Sendo assim, findada a etapa de purificação, as amostras de TPP, MPyTPP, trans-DPyDPP, cis-DPyDPP e TPyMPP foram caracterizadas por análise elementar, espectroscopia RMN (¹H e COSY) e voltametria cíclica.

PORFIRINAS SUPERMOLECULARES

Inicialmente foram realizadas várias tentativas para se estabelecer o método mais eficiente para a coordenação dos complexos de rutênio às *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. Dentre elas somente uma se mostrou satisfatória e será descrita em detalhes no final desta seção, após uma descrição sucinta dos métodos testados.

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, onde $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina, foi sintetizado refluxando-se $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e bpy na presença de excesso de LiCl em DMF, segundo o método descrito por Meyer e colaboradores⁸².

Uma síntese em escala de teste foi realizada refluxando-se MPyTPP e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em diclorometano. A mistura reacional foi fracionada por cromatografia em coluna de alumina neutra e diclorometano como eluente. Analisando-se as frações eluídas por espectroscopia UV-vis, verificou-se que a primeira fração a deixar a coluna corresponde a MPyTPP, a segunda ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e a terceira ao produto desejado. Porém, o rendimento da reação foi muito baixo, não podendo ser usado como um método de preparação da porfirina rutenada.

Em seguida foi tentada uma síntese refluxando-se os mesmos reagentes acima em ácido acético. Todavia, o ácido acético demonstrou ser suficientemente forte para protonar os nitrogênios piridínicos e pirrólicos da MPyTPP, baixando ainda mais o rendimento. Esse resultado contrasta com os bons resultados obtidos nas reações de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ com M-TPyP realizadas no grupo.

Um rendimento um pouco superior à síntese em diclorometano foi obtido utilizando-se dimetilformamida como solvente. Contudo, uma quantidade considerável de uma espécie com a mesma cor violeta da fração contendo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ficou retida no topo da coluna cromatográfica. Esta não pode ser eluída mesmo com solventes muito polares como o metanol puro ou uma mistura metanol/água 1:1. Esse problema foi eliminado utilizando-se dimetilacetamida. Todavia o problema do baixo rendimento não foi resolvido. Essa baixa reatividade provavelmente pode ser atribuída a competição do íon Cl^- , liberado do complexo de rutênio no momento da coordenação, e o(s) substituinte(s) piridina(s) das porfirinas. Dessa forma acredita-se que o sistema atinja rapidamente o equilíbrio formando apenas uma pequena quantidade do produto. Para testar essa idéia, o aqua complexo mais reativo foi utilizado como reagente. Essa maior reatividade se deve ao fato do ligante H_2O ser mais lábil que o Cl^- .

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ foi preparado, em um balão de 50 mL, reagindo-se 235,9 mg de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, dissolvido em 15 mL de uma mistura dimetilformamida/etanol 2:1, com 85,1 mg de AgNO_3 dissolvidos em 5 mL de água, de modo a se ter um excesso de cerca de 1% de AgNO_3 . A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento brando ($T = 50^\circ\text{C}$) por 20 minutos, levando à precipitação de AgCl . A mistura foi então filtrada num funil de placa sinterizada, através de uma camada de aproximadamente 1 cm de celite. A reação tem rendimento elevado, de modo que o filtrado essencialmente contém o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Após a redução do volume para aproximadamente 5 mL no evaporador rotatório, foram adicionados à solução marrom escura 5 mL de diclorometano.

Para se obter as espécies supramoleculares, a massa apropriada da porfirina em questão (as massas utilizadas estão relacionadas na tabela IV) dissolvida em 10 mL de uma mistura de diclorometano/dimetilformamida 4:1, foram adicionadas sobre a solução do aqua complexo obtida acima. Após cerca de 20 minutos de agitação e aquecimento brando, o volume do solvente foi reduzido para aproximadamente 5 mL no evaporador rotatório. A solução foi então gotejada sobre uma solução aquosa concentrada de LiTFMS (trifluorometanossulfonato de lítio) e filtrada num funil de placa sinterizada recoberta com uma camada de 2 cm de celite. O funil foi lavado com água à fim de remover a fração de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ que não reagiu e o excesso de LiTFMS. Após a remoção da porfirina supermolecular $(\text{P}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_n)(\text{TFMS})_n$ do funil pela lavagem com acetonitrila, o produto sólido foi obtido após remoção do solvente no evaporador rotatório. A fração de porfirina que não reagiu continua retida no funil e foi removida pela lavagem com diclorometano. Esse tipo de procedimento remove a maior parte dos reagentes de partida. Todavia faz-se necessário uma purificação mais rigorosa por cromatografia em coluna (1,0 cm de diâmetro e 25,0 cm de altura) em alumina neutra, usando uma mistura diclorometano/etanol como eluente.

A porfirina e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ de partida respectivamente, foram as duas primeiras frações eluídas com diclorometano puro. Em seguida, a polaridade do eluente foi aumentada com a adição de etanol (~2%) removendo-se assim uma terceira fração correspondente à porfirina rutenada. No topo da coluna ainda restou uma pequena fração que pode ser removida aumentando-se a concentração de etanol para cerca de 10%. Essa fração apesar de apresentar o mesmo espectro UV-vis que as porfirinas rutenadas não foram misturadas com a fração principal. Os produtos obtidos

são solúveis em solventes polares como etanol, metanol, DMF e acetonitrila. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia RMN (^1H -RMN e COSY), espectroscopia UV-vis e de luminescência, voltametria cíclica e espectroeletrólítica. O rendimento da reação foi de cerca de 90% (tabela IV), quando o complexo de rutênio foi adicionado em pequeno excesso. A coordenação dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ às *meso*-(fenilpiridil)porfirinas pode levar a formação de vários diastereoisômeros. Porém não foi possível distingui-los por meio dos estudos de suas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas, comportando-se como se fossem substâncias puras 41,42,44,45,51,52.

Tab. IV: Massas de porfirina, do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ de partida utilizados e massas e pesos moleculares dos produtos obtidos nas sínteses e suas análises elementares, onde $n = 1, 2, 2$ e 3 , respectivamente.

	Porfirina /mg (mmols)	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ /mg (mmols)	$(\text{PRu})_n(\text{TFMS})_n$ /mg (mmols)	PM /g.mol $^{-1}$	Calc(C,H,N)	Exp(C,H,N)
MPyTPPRu	310,0 (0,50)	235,9 (0,50)	553,2 (0,45) 90%	1229,33	60,6;4,0;9,9	59,1;3,8;9,6
trans-DPyDPPRu ₂	63,4 (0,10)	100,0 (0,20)	167,3 (0,09) 91%	1858,90	53,0;3,7;10,3	54,3;4,0;10,2
cis-DPyDPPRu ₂	67,1 (0,11)	110,0 (0,23)	185,4 (0,10) 91%	1854,00	52,5;3,8;10,2	52,6;3,9;10,0
TPyMPPRu ₃	43,0 (0,07)	120,0 (0,25)	156,5 (0,06) 91%	2608,33	48,5;3,6;10,3	50,0;3,9;10,1

ESPECTROS ELETRÔNICOS

O estudo dos espectros eletrônicos das porfirinas, metaloporfirinas e compostos macrocíclicos correlatos, foi realizado por Gouterman⁸³ e colaboradores. Segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais a_{1u} (π) e a_{2u} (π) (HOMO's) encontram-se completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria e_g (π) (LUMO's). Os dois orbitais preenchidos possuem energias muito próximas (figura 20) podendo haver inversão da posição relativa desses orbitais, dependendo do metal central coordenado ao anel porfirínico. Os estados excitados de menor energia resultam da promoção de um elétron daqueles orbitais para o orbital e_g ,

gerando dois estados de simetria E_u , com energias próximas. Contudo, a interação entre estes dois estados excitados provoca o desdobramento dos mesmos, gerando um estado de menor e outro de maior energia. Os diagramas de orbitais moleculares mostrados na figura 20 são válidos para complexos com simetria D_{4h} , nos quais se observa uma transição intensa na região de 400 nm (banda Soret ou B) e duas transições na região de 500 a 600 nm (bandas Q_{0-0} e Q_{1-0}).

Segundo o modelo de Gouterman^{83,84} a grande intensidade da banda Soret é resultante da somatória dos momentos de transição de dipolo elétrico das duas transições que levam ao estado E_u , enquanto que a intensidade da banda Q_{0-0} é definida pela diferença entre aqueles momentos de transição. Assim, caso os orbitais a_{1u} e a_{2u} sejam degenerados esta banda praticamente desaparece, como no caso da Co-TPP⁸⁵.

No caso das porfirinas base-livre, a diminuição da simetria para D_{2d} provoca a quebra da degenerescência do estado E_u , desdobrando-o nas suas componentes nas direções x e y. Isso leva ao aparecimento de quatro bandas na região do visível (figura 21). Pode se perceber que os espectros eletrônicos das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, são todos muito semelhantes, não permitindo a visualização de nenhuma banda referente aos substituintes piridina. Os espectros apresentam, em ordem decrescente de energia e intensidade, as bandas Soret em 416 nm, $Q_{y(0,0)}$ em 514 nm, $Q_{y(0,1)}$ em 549 nm, $Q_{x(0,0)}$ em 591 nm e $Q_{x(0,1)}$ em 647 nm.

A coordenação de complexos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ acrescenta duas novas bandas aos espectros das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, como pode se observar na figura 22 e 24. A primeira banda em 297 nm pode ser atribuída à transição interna $\pi-\pi^*$ da bipyridina coordenada ao íon rutênio(II). Sua intensidade em relação a da banda Soret é proporcional ao número de grupos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ ligados ao anel porfirínico. A segunda banda do complexo $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ aparece em torno de 490 nm sob a banda Soret e pode ser atribuída à transição de transferência de carga $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi^*)$.

Fig. 20: Esquemas mostrando o diagrama de orbitais moleculares e os estados espectroscópicos da porfirina, considerando-se a simetria D_{4h} . As transições eletrônicas correspondentes às bandas B, Q e da região do ultravioleta foram indicadas.

Fig. 21: Espectro uv-vis das *meso*-fenilporfirinas em solução de diclorometano.

Fig. 22: Espectro uv-vis das porfirinas rutenadas em solução de DMF.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. As soluções das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das respectivas porfirinas supermoleculares foram preparadas em diclorometano ou DMF, respectivamente, e diluídas de tal modo que as absorbâncias máximas fossem iguais a cerca de 1,0 AU. Nessas condições, as concentrações das porfirinas ficaram em torno de $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

A absorptividade molar foi calculada segundo a equação de Lambert-Beer (equação. 2).

$$\text{ABS} = \varepsilon \cdot C \cdot b \quad \text{eq. 2}$$

onde **ABS** é a absorbância em um comprimento de onda específico, ε é a absorptividade molar ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$) nesse comprimento de onda, **C** é a concentração (mol.dm^{-3}) e **b** o caminho óptico ($b = 10 \text{ mm}$). Em virtude das elevadas absorptividades molares apresentadas pelas porfirinas, os valores de ε foram expressos na forma logarítmica. Assim, na tabela V estão compilados os comprimentos de onda e os logaritmos das absorptividades molares ($\log_{10} \varepsilon$) das bandas $\pi-\pi^*$, Soret, $Q_{y(0,0)}$, $Q_{y(0,1)}$, $Q_{x(0,0)}$ e $Q_{x(0,1)}$ das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das respectivas espécies supermoleculares.

Pode-se perceber que o $\log_{10} \epsilon$ das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas mantém-se praticamente constante, com exceção do MPyTPP que é ligeiramente maior que as demais. As espécies rutenadas apresentam um aumento no $\log_{10} \epsilon$ da banda $\pi-\pi^*$ e uma diminuição na banda Soret proporcional ao número de grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados. Além disso, também foi observado um deslocamento batocrômico da banda Soret em relação às das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. A diminuição da banda Soret é causada pela sobreposição da banda transferência de carga (MLCT) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{bpy}(\text{p}\pi^*)$, que provoca seu alargamento e conseqüente diminuição de intensidade. O aumento de intensidade também é observado nas bandas $\text{Q}_{\text{y}(0,0)}$, $\text{Q}_{\text{y}(0,1)}$ e $\text{Q}_{\text{x}(0,0)}$ que também apresentam uma contribuição da banda MLCT dos complexos periféricos. Na banda $\text{Q}_{\text{x}(0,1)}$ a banda MLCT dos complexos de rutênio apresenta uma contribuição muito baixa, por esse motivo sua intensidade mantém-se praticamente constante e semelhante às das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas.

Tab. V: Comprimento de onda e logaritmo da absorvidades molares ($\log_{10} \epsilon$) de bandas das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, em diclorometano, e das porfirinas supermoleculares em solução de DMF.

ϵ	$\pi-\pi^*$	Soret	$\text{Q}_{\text{y}(0,0)}$	$\text{Q}_{\text{y}(0,1)}$	$\text{Q}_{\text{x}(0,0)}$	$\text{Q}_{\text{x}(0,1)}$
TPP	-	416(5,6)	514(4,2)	549(3,8)	591(3,7)	647(3,6)
MPyTPP	-	416(5,7)	514(4,3)	549(3,9)	591(3,8)	647(3,6)
trans-DPyDPP	-	416(5,6)	514(4,3)	549(4,0)	591(3,9)	647(3,7)
cis-DPyDPP	-	416(5,6)	514(4,3)	549(3,9)	591(3,8)	647(3,5)
TPyMPP	-	416(5,6)	514(4,3)	549(3,9)	591(3,8)	647(3,6)
MPyTPPRu	297(4,8)	417(5,5)	514(4,4)	555(4,1)	589(3,9)	647(3,7)
trans-DPyDPPRu₂	297(5,0)	418(5,4)	514(4,5)	555(4,2)	588(4,0)	647(3,8)
cis-DPyDPPRu₂	297(5,0)	418(5,4)	512(4,6)	555(4,3)	588(4,1)	648(3,8)
TPyMPPRu₃	296(5,2)	418(5,3)	512(4,6)	555(4,3)	588(4,1)	648(3,8)

Quando obtida no mesmo solvente (diclorometano), a absorptividade molar da banda Soret das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas é superior a das espécies rutenadas. Como observado na figura 23, onde se encontram os espectros da MPyTPP e MPyTPPRu (em cima) e da trans-DPyDPP e trans-DPyDPPRu₂ (em baixo). Em ambos os casos, pode-se perceber nitidamente a diminuição da intensidade relativa da banda Soret em função da coordenação dos complexos de rutênio, além do seu alargamento e deslocamento batocrômico (420 nm).

Fig. 23: Espectro uv-vis comparativo do MPyTPP e MPyTPPRu e do trans-DPyDPP e do trans-DPyDPPRu₂, em soluções de diclorometano.

VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA

As medidas voltamétricas foram realizadas em DMF usando um potenciostato/galvanostato modelo 283 (PAR) acoplado a um computador com um Software de eletroquímica, modelo 270/250 versão 4.30. O sistema eletroquímico utilizado é constituído de uma célula de 3 eletrodos, o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. O primeiro consiste em um disco de platina e é onde o processo redox ocorre, o segundo é um fio de prata imerso em uma solução de Ag^+ ($0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$) em acetonitrila e o terceiro um fio de platina enrolado. Todos os potenciais foram convertidos para escala de EPH pela adição de $0,503 \text{ V}$ ao dado experimental.

Os voltamogramas das supermoléculas foram obtidos em DMF utilizando soluções com concentração de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, contendo $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de TEAPF_6 , na faixa de $-1,50$ a $1,50 \text{ V}$.

Podem ser observados nos voltamogramas da figura 24 pares de ondas reversíveis em $E_{1/2} = -1,15$, $-0,87$ e $0,85 \text{ V}$. Os dois primeiros processos foram atribuídos à segunda e primeira redução monoeletrônica do anel porfirínico, respectivamente P^{-2-} e P^{-0} . A primeira redução é bastante reversível, mas a segunda parece envolver reações químicas acopladas exceto para a *trans*-DPyDPPRu₂ que apresentou comportamento bastante reversível. Na TPyMPPRu₃, por outro lado, estas ondas são totalmente irreversíveis. A onda reversível em $0,85 \text{ V}$ foi atribuída ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$ dos complexos de rutênio periféricos. Uma segunda, que pode ser melhor observada no voltamograma cíclico da MPyTPPRu, apareceu em $E_{\text{pa}} = 1,26 \text{ V}$. Este é consistente com a oxidação irreversível do anel porfirínico, $\text{P}^{+/0}$. Nas demais supermoléculas a mesma onda apresenta-se em potencial mais elevado, próximo ao limite de oxidação do solvente. Na região catódica, em $E_{\text{pc}} = -1,45 \text{ V}$, pode ser observada outra onda irreversível. Este processo foi atribuído a redução de um dos ligantes bipyridina presentes nos complexos de rutênio periféricos, $\text{bpy}^{0/-}$. Todos os potenciais de redução e oxidação são mostrados na tabela VI.

As quatro espécies analisadas (MPyTPPRu, *trans*-DPyDPPRu₂, *cis*-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃) apresentaram voltamogramas semelhantes, com exceção da relação de intensidades entre as ondas do par $\text{Ru}^{3+/2+}$ e $\text{P}^{0/-}$ que variam proporcionalmente (1, 2, 2 e

3) ao número de complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados ao anel porfirínico. Além disso, as ondas de redução do anel porfirínico do TPyMPPRu_3 foram irreversíveis, mas os potenciais foram consistentes com os das demais espécies. Esse é um indicativo de que cada porfirina tem o número esperado de complexos de rutênio coordenados aos nitrogênios piridínicos. Além disso, a ausência de ondas na região de 0,7 V é um claro indicativo de que as amostras não se encontram contaminadas com o complexo de rutênio de partida.

Fig. 24: Voltamogramas cíclicos de soluções de $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ mmol.dm}^{-3}$ de MPyTPPRu , trans-DPyDPPRu_2 , cis-DPyDPPRu_2 e TPyMPPRu_3 , em DMF, TEAPF_6 0,10 M, eletrodo de platina e em quatro velocidades de varredura diferentes.

Tab. VI: Potenciais redox das supermoléculas, em DMF, obtidos por voltametria cíclica. Onde os sobrescritos r = reversível, c = potencial de pico catódico, a = potencial de pico anódico.

	bpy^{0/-}	P⁻²⁻	P^{0/-}	Ru^{3+/2+}	P⁺⁰
MPyTPPRu	-1,54 ^c	-1,22 ^r	-0,91 ^r	0,86 ^r	1,26 ^a
trans-DPyDPPRu₂	-1,48 ^r	-1,15 ^r	-0,84 ^r	0,85 ^r	1,41 ^a
cis-DPyDPPRu₂	-1,50 ^c	-1,18 ^r	-0,88 ^r	0,84 ^r	1,48 ^a
TPyMPPRu₃	-1,43 ^r	-1,18 ^c	-0,86 ^c	0,86 ^r	1,38 ^a

Os experimentos de espectroeletrólquímica uv-vis foram realizados utilizando uma cubeta de quartzo no qual foi montado um mini-sistema eletroquímico, tendo uma mini-rede (minigrid) de ouro como eletrodo de trabalho. As soluções foram preparadas de modo que as concentrações das porfirinas fossem iguais a cerca de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, em DMF contendo $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de TEAPF₆.

Variando-se o potencial aplicado na região do par Ru^{3+/2+} dos complexos de rutênio periféricos (0,70 a 1,00 V) foi observado o desaparecimento da banda MLCT em $\sim 490 \text{ nm}$, como mostra a figura 25. Pode-se perceber ainda o desdobramento da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ em 298 nm , gerando duas bandas com máximos em 306 e 318 nm . As alterações nos espectros UV-vis são semelhantes para todas as 4 supermoléculas. Além disso, pode-se perceber que apenas pequenas mudanças ocorreram nas bandas da porfirina, demonstrando a existência de um acoplamento fraco com os complexos de rutênio periféricos.

Fig. 25: Espectroeletróquímica, com potencial variando de 0,70 a 1,00 V, de soluções de aproximadamente 2×10^{-4} mol.dm⁻³ de MPyTPPRu, trans-DPyDPPRu₂, cis-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃ em DMF e TEAPF₆ 0,1 mol.dm⁻³.

Mudanças drásticas no espectro eletrônico da porfírina foram observadas quando o potencial aplicado foi aumentando para a faixa de 1,20 a 1,50 V, onde ocorre a oxidação irreversível do anel, P^{0/+}. Como pode ser observado na figura 26, o processo foi caracterizado pela diminuição das intensidades das bandas Soret em 420 nm e das bandas Q. Além disso, foi observado o aparecimento de uma banda larga em torno de 530 nm, consistentes com a formação da porfírina radical cátion^{40,41}.

Fig. 26: Espectroeletróquímica na faixa de 1,20 a 1,50 V, de soluções de aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de MPyTPPRu, trans-DPyDPPRu₂, cis-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃, em DMF e TEAPF₆ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Quando foi aplicado um potencial na região da primeira redução da porfírina (–0,70 a –1,00 V) as bandas dos complexos de rutênio permaneceram inalteradas. Todavia, foi observada a diminuição da intensidade da banda Soret em 420 nm e da banda $Q_{y(0,0)}$ em 520 nm (figura 27). Concomitantemente ocorreu o aparecimento de duas bandas largas com máximo em 450 e em 650 nm. Esta última é característica da formação de uma porfírina π -radical ânion⁸⁶.

Em virtude da irreversibilidade da TPyMPPRu₃ nesse processo os espectros foram obtidos com o potencial fixo em –1,00 V.

Fig. 27: Espectroeletróquímica de soluções de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de MPyTPPRu, trans-DPyDPPRu₂, cis-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃ em DMF e TEAPF₆ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, com potencial variando de $-0,70$ a $-1,00 \text{ V}$ para as três primeiras espécies e fixo em $-1,00 \text{ V}$ para a TPyMPPRu₃.

A segunda redução do anel porfirínico pode ser observada quando o potencial é variado na faixa de $-1,00$ a $-1,30 \text{ V}$, exceto para a TPyMPPRu₃ cujo potencial foi mantido em $-1,30 \text{ V}$ e a variação espectral foi acompanhada em função do tempo (figura 28). Nesse caso pode-se perceber o desaparecimento da banda em 450 nm e o aumento da banda em torno de 650 nm . Ao mesmo tempo, foi observado o aparecimento de uma banda larga em torno de 810 nm para o MPyTPPRu e trans-DPyDPPRu₂, característica do diânion^{41,52}. Para o cis-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃ esta banda é praticamente ausente corroborando a hipótese de reações químicas acopladas. Novamente as bandas características dos complexos periféricos permaneceram praticamente inalteradas, indicando que estes não estão envolvidos no processo eletroquímico.

Fig. 28: Espectroeletróquímica de soluções de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de MPyTPPRu, *trans*-DPyDPPRu₂, *cis*-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃ em DMF e TEAPF₆ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, com potencial variando de $-1,00$ a $-1,30 \text{ V}$ para as três primeiras espécies e com o potencial fixo em $-1,30 \text{ V}$ para a TPyMPPRu₃.

Ao se aplicar potenciais na faixa de $-1,30$ a $-1,60 \text{ V}$, isto é, suficiente para promover a redução de uma das bipyridinas do complexo de rutênio, foi observada a diminuição da banda MLCT. Este fato pode ser melhor observado no espectro do *trans*-DPyDPPRu₂ da figura 29. Ao mesmo tempo, houve uma diminuição da intensidade da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ (298 nm) e da banda característica da porfirina π -radical diânion em 810 nm . Por outro lado, pode-se observar o aparecimento de uma nova banda em 600 nm , característica da bipyridina π radical ânion⁸⁷. Esse comportamento é similar aquele observado durante a redução do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, podendo-se atribuir os eventos ao processo de redução de um dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos.

Fig. 29: Espectroeletróquímica de soluções de aproximadamente $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de MPyTPPRu, *trans*-DPyDPPRu₂, *cis*-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₃ em DMF e TEAPF₆ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, com potencial variando de -1,30 a -1,60 V para as três primeiras espécies e fixo em -1,60 V para a TPyMPPRu₃.

Para potenciais de até -1,30 V, foi observado que o complexo de partida pode ser regenerado quase que completamente ao se aplicar um potencial de 1,1 V, exceto para a TPyMPPRu₃. Dessa forma, pode-se inferir que o grau de decomposição das espécies supermoleculares reduzidas geradas até aquele potencial não é significativa. Além disso, a instabilidade de uma dada espécie no meio, pode ser associada às reações de tais espécies com o solvente ou impurezas contidas no mesmo.

¹H-RMN UNIDIMENSIONAL E BIDIMENSIONAL (COSY)

Os espectros de ¹H-RMN foram obtidos em CDCl₃ em um espectrofotômetro Bruker DRX500, da central analítica do IQ-USP. A interpretação foi feita levando em consideração os estudos realizados por Fleischer e colaboradores⁸¹.

De um modo geral as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas apresentam espectros de ¹H-RMN semelhantes, mostrando sinais na faixa de 7,5 a 9,2 ppm, além de um singlete característico dos prótons internos do anel (H₁) em $\delta \cong -2,85$ ppm, com intensidade correspondente a 2H. A grande diferença observada no deslocamento químico desses prótons é decorrente da forte influência do efeito de corrente do anel. Esse efeito proporciona uma acentuada blindagem e conseqüente deslocamento do sinal para regiões de baixa frequência (campo alto).

A relativa planaridade do anel porfirínico e a possibilidade de livre rotação dos anéis fenílicos e piridínicos em torno da ligação C-C ligados às posições *meso* da porfirina, conferem uma simetria D_{4h} para a TPP, D_{2h} para a trans-DPyDPP e C_{2v} para as demais. Isso pode ser comprovado pela figura 30 onde são mostrados as estruturas das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e do [Ru(bpy)₂Cl]⁺, bem como a numeração dos prótons utilizada nas atribuições dos sinais. Os espectros de ¹H-RMN e as respectivas atribuições dos sinais em CDCl₃ são mostrados na figura 31, de forma a facilitar a comparação.

A simetria D_{4h} implica na equivalência magnética dos oito prótons β -pirrólicos (H₂ a H₉) da TPP. De fato, um único singlete em $\delta = 8,77$ ppm foi observado no espectro. Equivalência magnética também é esperada para os prótons *orto*-fenílicos (H₁₀, H₁₃, H₁₆ e H₁₉), *meta*-fenílicos (H₁₁, H₁₄, H₁₇ e H₂₀) e *para*-fenílicos (H₁₂, H₁₅, H₁₈, H₂₁). Os primeiros aparecem como um dublete correspondente a 8H em $\delta = 8,15$ ppm. Porém, os prótons *m*- e *p*-fenílicos, que deveriam aparecer na forma de um duplo dublete e um triplete, respectivamente, formam um multiplete em $\delta \cong 7,69$ ppm, correspondente a 12H. Como se pode observar na figura 31, os prótons fenílicos comportam-se de forma similar para as cinco espécies. Além disso, é possível perceber um ligeiro deslocamento deste sinal para regiões de campo baixo quando se compara o TPP com o TPpMPP.

Fig. 30: Estrutura das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ mostrando a numeração dos prótons.

A presença de substituintes piridina provoca o aparecimento de mais dois dubletes (2,6- e 3,5-piridínicos) que são observados em $\delta = 8,96$ e $8,10$ ppm e correspondem a 2H cada um, no caso da MPyTPP. Pode-se perceber, como no caso anterior, um deslocamento desse sinal para região de campo baixo quando o número de substituintes piridina é aumentado. Particularmente no caso do *trans*-DPyDPP, um dublete é observado na forma de um sinal largo de intensidade correspondente a 4H.

Novamente para a MPyTPP, o conjunto de sinais atribuídos aos prótons β -pirrólicos aparecem na forma de dois dubletes em $\delta = 8,82$ e $8,72$ ppm. Estes se acoplam, pois apresentam intensidade de 2H cada um, efeito telhado e mesma constante

de acoplamento. O sinal correspondente a 4H em $\delta = 8,79$ ppm, entre esses dubletes, são na realidade dois dubletes sobrepostos com acoplamento muito pequeno. Tais sinais apresentam-se separados no TPyMPP.

Para o *trans*-DPyDPP, por ser o mais simétrico da série que contém piridina, são previstos para os prótons H₂₋₉ apenas dois dubletes acoplados. Estes podem ser confirmados pelos sinais em $\delta = 8,84$ e $8,74$ ppm, pois apresentam além do efeito telhado a mesma constante de acoplamento ($J_1 = 4,55$ Hz). Para o *cis*-DPyDPP foi observado um multiplete de 8H.

Fig. 31: Espectro de ¹H-RMN e atribuição em CDCl₃ da TPP, MPyTPP, *trans*-DPyDPP, *cis*-DPyDPP e TPyMPP.

A introdução de um complexo de rutênio adiciona 16 novos prótons bipyridínicos aos espectros de ^1H -RMN das porfirinas. Na figura 32 foram sobrepostos os espectros COSY em CDCl_3 da MPyTPP (em vermelho) e da MPyTPPRu (em preto). Pode-se perceber claramente, no espectro da MPyTPPRu, sinais oriundos do anel porfirínico como por exemplo o multiplete em $\delta \cong 7,75$ ppm e o singlete em $\delta = 8,88$ ppm. E também sinais decorrentes das bipyridinas dos complexos de rutênio.

Entretanto alguns sinais com perfil e deslocamento químico semelhantes pertencem a prótons distintos, como por exemplo, o dublete em $\delta = 8,96$ ppm. Na MPyTPPRu este sinal corresponde ao próton H_{33} e se acopla com o multiplete em $\delta \cong 7,75$ ppm. Na MPyTPP o sinal é decorrente dos prótons H_{14} e se acoplam com o sinal em $\delta = 8,13$ ppm, onde a espécie rutenada não exibe nenhum acoplamento.

Fig. 32: Espectros de ^1H -RMN bidimensional sobrepostos da MPyTPP (em vermelho) e da MPyDPPRu (em preto) em DCCl_3 .

Os espectros de ^1H -RMN bidimensionais em CDCl_3 da *trans*-DPyDPPRu₂ e *cis*-DPyDPPRu₂ são mostrados nas figuras 33 e 34, enquanto que o da TPyMPPRu₃ encontra-se na figura 35. Este foi obtido em acetona deuterada em decorrência da baixa solubilidade dessa espécie em clorofórmio. Além disso, uma comparação mais detalhada entre os espectros das espécies obtidas no mesmo solvente é ilustrada na figura 36 onde estes foram sobrepostos numa mesma figura. Sendo assim, é possível perceber que os sinais das bipyridinas em $\delta \cong 10,20$ ou $8,95$ ppm, por exemplo, são decorrentes de prótons equivalentes nos dois complexos de rutênio da *trans*-DPyDPPRu₂ e da *cis*-DPyDPPRu₂. Além disso, pode-se perceber a semelhança dos espectros das três espécies supramoleculares bem como o aumento de intensidade relativa dos sinais, referentes as bipyridinas, proporcional ao número de complexos de rutênio coordenados. Isso pode ser observado no duplo dublete em $\delta = 7,20$ ppm, que além de aumentar de intensidade com o número de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, também sofre um deslocamento para regiões de campo alto. A atribuição dos espectros, que também está contida na figura 36, foi realizada por comparação com os espectros das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas correspondentes e os resultados obtidos por Nikolaou⁸⁸ e também por Maruyama⁸⁹ com complexos de rutênio(bipyridina). Segue a seguir a atribuição feita para a MPyTPPRu.

O dublete de maior deslocamento químico ($\delta = 10,26$ ppm) com intensidade relativa de um próton foi atribuído ao H₃₇. Ele acopla com o multiplete de 12H em $\delta \cong 7,75$ ppm, onde se encontram além dos prótons *m,p*-fenílicos (H₁₁, H₁₂, H₁₇, H₁₈, H₂₀ e H₂₁) também os prótons H₂₄, H₃₁ e H₃₆. Este multiplete também mostra acoplamento com o dublete em $\delta = 8,28$ ppm e com o duplo dublete em $\delta = 7,20$ ppm atribuídos aos prótons H₂₅ e H₂₃, respectivamente. Acoplando com este último próton está o H₂₂ em $\delta = 7,70$ ppm. O duplo dublete, H₃₅($\delta \cong 8,12$ ppm), que acoplam com H₃₆($\delta \cong 7,75$ ppm), também mostra acoplamento com o dublete, H₃₄, em $\delta = 8,43$ ppm. O duplo dublete H₂₇ em $\delta = 7,94$ ppm se acopla com o dublete H₂₆ ($\delta = 8,60$ ppm) e com outro duplo dublete em $\delta = 7,44$ ppm (H₂₈). Este se acopla ainda com o dublete em $\delta = 8,07$ ppm, que além de conter H₂₉ também contém os prótons 3,5-piridínicos (H₁₃). O próton H₁₄(2,4-piridínicos) aparece como um sinal largo em $\delta = 8,64$ ppm. O dublete em $\delta = 8,88$ ppm juntamente com o singleto em $\delta = 8,83$ ppm contém os prótons β -pirrólicos, H_{3,4} e H_{2,5,6,7,8,9}, respectivamente. O multiplete em $\delta = 8,17$ ppm contém os 8

prótons *o*-fenílicos (H_{10} , H_{16} , H_{19}) e o próton H_{32} . Este acopla com o multiplete em $\delta \cong 7,75$ ppm, e também com o dublete em $\delta = 8,67$ ppm (H_{33}). O próton H_{30} apresenta deslocamento químico em 9,01 ppm e também acopla com o multiplete em $\delta \cong 7,75$ ppm.

Fig. 33: Espectro COSY bidimensional da *trans*-DPyDPPRu₂ em DCCl₃.

Fig. 34: Espectro COSY bidimensional da cis-DPyDPPRu₂ em DCCl₃.

Fig. 35: Espectro COSY bidimensional da TPyMPPRu₃ em acetona deuterada.

Fig. 36: Comparação entre os espectros de ^1H -RMN da MPyTPPRu trans-DPyDPPRu₂ e cis-DPyDPPRu₂ em DCCl_3 e correspondente atribuição. Espectro COSY do MPyTPPRu em DCCl_3 .

FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA

Para que a absorção de um fóton por um átomo ou por uma molécula ocorra é necessário que haja uma interação do vetor campo elétrico do fóton com o vetor momento de dipolo elétrico oscilante da nuvem eletrônica dessa espécie. Se o fóton tiver a energia adequada, tal perturbação causará a transição de um elétron do estado fundamental para um estado excitado. A diferença de energia entre estes dois estados (E_1 e E_2) é proporcional a frequência de oscilação do fóton incidente (ν). Portanto, segundo a equação 3, para que a transição ocorra o fóton deve ter frequência igual a $(E_2 - E_1)/h$.

$$E(\nu) = h\nu \quad \text{ou} \quad E(\lambda) = hc/\lambda \quad \text{eq. 3}$$

Onde h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) e c é a velocidade da luz no vácuo ($3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹).

O processo de absorção de um fóton por uma molécula induzirá fenômenos distintos dependendo da energia do fóton absorvido. Radiações na faixa de microondas e infravermelho possuem energias que variam de 0,003 a 28,6 Kcal/einstein. Essas energias são suficientes apenas para promover transições entre os níveis rotacionais e vibracionais das moléculas, respectivamente. Radiações eletromagnéticas de comprimentos de onda menores, na região do visível e ultravioleta, possuem energia variando de 40,8 a 190,6 Kcal/einstein. Esses fótons possuem energias suficientes para induzir transições eletrônicas ou mesmo quebrar ligações, e são de fundamental importância para a fotoquímica.

Ao se promover uma certa fração da população de moléculas para o estado excitado pela absorção de fótons, uma série de eventos pode ocorrer de modo que as moléculas percam essa energia adicional e voltem ao estado fundamental energeticamente mais estável. Tais eventos podem ser melhor compreendidos analisando-se o diagrama de Jablonski, representado na figura 37, onde não foram

mostrados os processos fotoquímicos possíveis. De acordo com o princípio de Franck-Condon⁹⁰, uma transição eletrônica ocorre em um tempo muito menor ($\sim 10^{-15}$ segundos) que os movimentos nucleares. Isso ocorre porque os núcleos são muito mais pesados e se deslocam com velocidades muito menores. Como consequência desse efeito, a transição pode ser representada como uma linha vertical (processo 1). Após a absorção de fótons as moléculas no estado excitado iniciam imediatamente um processo de relaxação vibracional, chamado de conversão interna (setas onduladas), até o nível vibracional de menor energia desse estado excitado. Esse processo de relaxação é acompanhado pelo aumento no comprimento das ligações e distanciamento dos núcleos, que só agora conseguem se ajustar à nova configuração eletrônica. Durante esse processo uma parte da população pode sofrer inversão de spins, reduzindo a energia do sistema pela diminuição da repulsão inter-eletrônica e populando um outro estado excitado (triplete). Assim, se ocorrer uma interação não nula entre as funções de onda vibracionais desses dois estados excitados, uma fração da população no estado excitado singlete (S_1) pode sofrer cruzamento intersistema (processo 4) e passar a povoar o estado excitado triplete (T_1). Inicia-se então, rapidamente a relaxação vibracional até o mínimo de energia desse novo estado. Ao atingir esse ponto, a população deve ainda relaxar até um estado vibracionalmente excitado do estado fundamental, que pode ocorrer de forma não radiativa (processo 6) transferindo o excesso de energia térmica (energia vibracional) para a vizinhança, ou de forma radiativa emitindo um fóton ($h\nu$, processo 5). Este último processo recebe o nome de fosforescência e tem um tempo de vida que pode variar de cerca de 10^{-6} a 10^{-3} segundos.

A fração da população que não sofreu cruzamento intersistema para o estado T_1 , continua relaxando até o mínimo de energia vibracional, onde então pode retornar ao estado fundamental radiativa (processo 2) ou não radiativamente (processo 3). Em ambos os casos a população passa a ocupar um nível vibracionalmente excitado do estado fundamental. O processo 2 é chamado de fluorescência, e tem um tempo de vida mais curto que a fosforescência, da ordem de 10^{-12} a 10^{-9} segundos.

Fig. 37: Esquema dos processos fotofísicos envolvidos na desativação dos estados excitados. Estão indicados a absorção do fóton (processo 1), as desativações radiativa e não radiativa do S_1 (processos 2 e 3, respectivamente), o cruzamento intersistema (processo 4) e as desativações radiativa e não radiativa do T_1 (processos 5 e 6, respectivamente).

Todavia ainda não foram levadas em consideração as reações fotoquímicas que podem ocorrer com as espécies no estado excitado. Assim, a absorção de um fóton por uma molécula D gera uma nova espécie *D (equação 4), mais reativa e com propriedades químicas e físicas distintas daquela no estado fundamental.

A energia adicional da espécie *D pode ser transferida⁹¹ para uma outra espécie (A), resultando na relaxação da primeira para o estado fundamental (D) e promoção da

segunda para o estado excitado *A . Esse mecanismo de desativação bimolecular pode ocorrer de forma radiativa ou não radiativa. No primeiro caso a energia é transferida através da emissão de um fóton do doador seguido da absorção do mesmo pelo receptor. Nesse processo o receptor não tem nenhuma influência sobre a eficiência de emissão do doador. Ele apenas reabsorve o fóton emitido.

O mecanismo não radiativo pode ocorrer por interação coulômbica ou por troca de elétron (super-exchange). Em ambos, a emissão do doador é suprimida e o receptor é quem passa a emitir, caso D^* e A^* sejam luminescentes. No primeiro caso, também chamado de ressonância a longa distância ou de mecanismo de Förster, o decaimento do elétron 1 em *D (figura 38 superior) causa uma perturbação no elétron 2 em A. Se houver ressonância, a transferência de energia pode ocorrer pela excitação do elétron 2 e relaxação do elétron 1. A interação ocorre através do espaço, via campo eletromagnético, sem contato físico entre as espécies receptora e doadora. O termo mais importante no mecanismo de interação coulômbica é o de interação dipolo-dipolo, que obedece às mesmas regras de seleção das transições induzidas por dipolo elétrico.

No segundo caso (figura 38 inferior), para que a transferência de energia se efetive, é necessário que haja um recobrimento não nulo entre as funções de onda do doador e do receptor (figura 39). Ou seja, se o doador e o receptor forem espécies distintas seria necessário haver uma aproximação e conseqüente colisão, como no caso de uma reação química. Esse processo bimolecular compete com os demais mecanismos de decaimento unimoleculares do doador no estado excitado. Caso o doador e o receptor estejam covalentemente ligados, a natureza do grupo ponte definirá o grau de interação e conseqüentemente a eficiência do processo de transferência de energia. Assim, grupos ponte que possuam ligações π conjugadas, com orbitais π^* de baixa energia e relativamente próximos de orbitais ocupados por elétrons, favorecem a ocorrência daquele processo pelo mecanismo de Dexter.

Fig. 38: Representação esquática dos processos de transferência de energia pelos mecanismos de interação Coulômbica (Forster) e troca de elétrons (Dexter).

Fig. 39: Esquema mostrando o recobrimento entre as funções de onda de duas espécies, R e P, necessária para a transferência de energia por troca de elétrons.

Processos simples de supressão intermolecular, de um doador por um receptor⁹², podem ser satisfatoriamente regidos pela equação de Stern-Volmer. Nesse caso simples de transferência de energia, a velocidade de decaimento da população do doador num dado estado excitado depende de todos os processos de desativação envolvidos (figura 37) nesse estado. Tais processos podem ser representados pelas equações químicas abaixo, válidas para qualquer estado excitado.

Onde k_r , k_{nr} e k_{sup} são as constantes de velocidade dos processos radiativo, não radiativo e de desativação bimolecular, respectivamente.

O tempo de vida de uma espécie num dado estado excitado é dado pelo inverso da constante de velocidade de supressão daquele estado, $k_T = \sum k_i$. Logo, o tempo de vida do estado excitado singlete (τ^s) de menor energia é dado pelo inverso da somatória das constantes de velocidade dos processos que participam de sua desativação, como ilustra a equação 10:

$$\tau^s = \frac{1}{k_{fl} + k_{nr}^s + k_{cis} + k_{sup}^s [O_2]} = \frac{1}{k_T^s} \quad \text{eq. 10}$$

onde, k_{cis} é a constante de velocidade de cruzamento interssistema. Assim, no caso do estado singlete, o cruzamento interssistema também contribui para a relaxação desse estado. Pode-se perceber que a constante de supressão (k_{sup}^s) deve ser multiplicada pela concentração do supressor⁹³, aqui representado pelo O_2 dissolvido no meio. Uma equação similar é válida para o tempo de vida do estado excitado triplete (equação 11):

$$\tau^T = \frac{1}{k_{fos} + k_{nr}^T + k_{sup}^T [O_2]} = \frac{1}{k_T^T} \quad \text{eq. 11}$$

onde, k_{fos} , k_{nr}^T e k_{sup}^T são as constantes de velocidade dos decaimentos radiativo (fosforescência), não radiativo e de supressão pelo O_2 dissolvido.

Ambas as equações (10 e 11) podem ser modificadas de forma a se obter uma nova equação em função apenas dos tempo de vida de *D na presença (τ) e na ausência (τ_0) de supressor, como mostrado na dedução abaixo para uma espécie no estado S_1 .

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau^s} - (k_{\text{fl}} + k_{\text{nr}}^s + k_{\text{cis}}) &= k_{\text{sup}}^s[\text{O}_2] \\ \frac{1}{\tau^s} - \frac{1}{\tau_0^s} &= k_{\text{sup}}^s[\text{O}_2] \\ \frac{\tau_0^s}{\tau^s} &= 1 + \tau_0^s k_{\text{sup}}^s[\text{O}_2]\end{aligned}\quad \text{eq. 12}$$

Esta última é denominada de equação de Stern-Volmer, que também pode ser expressa em função dos rendimentos quânticos de luminescência (fluorescência ou fosforescência). O rendimento quântico é um número que varia de 0 a 1 e expressa a relação entre o número de moléculas que está sendo desativada por uma determinada via e o número de fótons absorvidos. Ou seja, a fração de moléculas no estado excitado que está sendo desativada por uma dada via de relaxação.

$$\phi_i = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas desativadas pelo processo } i}{\text{n}^\circ \text{ total de fótons absorvidos}}$$

Esta também pode ser escrita na forma de uma relação de constantes de velocidade, como mostrado nas equações abaixo para os estados S_1 (equação 13) e T_1 (equação 14), considerando-se os processos de relaxação radiativa.

$$\phi_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_{\text{fl}} + k_{\text{nr}}^s + k_{\text{cis}} + k_{\text{sup}}^s[\text{O}_2]} = k_{\text{fl}} \tau^s \quad \text{eq. 13}$$

$$\phi_{\text{fos}} = \frac{k_{\text{fos}} \phi_{\text{cis}}}{k_{\text{fos}} + k_{\text{nr}}^T + k_{\text{sup}}^T[\text{O}_2]} = k_{\text{fos}} \tau^T \phi_{\text{cis}} \quad \text{eq. 14}$$

onde, ϕ_{fl} , ϕ_{fos} e ϕ_{cis} são os rendimentos quânticos de fluorescência, fosforescência e cruzamento intersistema, respectivamente. Assim a equação de Stern-Volmer que relaciona os rendimentos quânticos de fluorescência, por exemplo, pode ser obtida multiplicando-se o denominador e o numerador da equação 10 por k_{fl} , como mostrado na dedução abaixo.

$$\frac{k_{fl}}{k_{fl}} \frac{\tau_o^s}{\tau^s} = 1 + \tau_o^s k_{sup}^s [O_2]$$

$$\frac{\phi_{fl}^o}{\phi_{fl}} = 1 + \tau_o^s k_{sup}^s [O_2] \quad \text{eq. 15}$$

onde, ϕ_{fl}^o e ϕ_{fl} são os rendimentos quânticos de fluorescência na ausência e na presença do supressor O_2 , respectivamente.

A partir da equação do tempo de vida do estado S_1 (equação 10) é possível obter ainda uma importante equação que relaciona todos os rendimentos quânticos desse estado.

$$\tau^s = \frac{1}{k_{fl} + k_{nr}^s + k_{cis} + k_{sup}^s [O_2]} \quad \text{eq. 10}$$

$$\tau^s (k_{fl} + k_{nr}^s + k_{cis} + k_{sup}^s [O_2]) = 1$$

$$\phi_{fl} + \phi_{nr}^s + \phi_{sup}^s + \phi_{cis} = 1 \quad \text{eq. 16}$$

A mesma dedução pode ser feita para o estado triplete partindo-se da equação 11, como mostrado abaixo.

$$\tau^T (k_{fos} + k_{nr}^T + k_{sup}^T [O_2]) = 1 \quad \text{eq. 11}$$

Entretanto, para que a comparação com os processos do estado S_1 seja possível é necessário normalizá-la, multiplicando-se ambos os termos por ϕ_{cis} . Isso se torna necessário, pois apenas uma fração da população inicialmente no estado excitado correspondente a ϕ_{cis} foi para o estado triplete. Dessa forma, a soma dos rendimentos

quânticos dos processos que desativam o estado T_1 deve ser igual a ϕ_{cis} que o popula, como mostrado na equação 17.

$$\phi_{cis} \tau^T(k_{fos} + k_{nr} + k_{sup}[O_2]) = \phi_{cis}$$

$$\phi_{cis} = \phi_{fos} + \phi_{nr} + \phi_{sup} \quad \text{eq. 17}$$

LUMINESCÊNCIA DAS PORFIRINAS

As porfirinas base-livre emitem intensamente quando excitados em qualquer de suas bandas de absorção eletrônica, mesmo à temperatura ambiente. Segundo a regra de Kasha⁹⁴, a transição ocorrerá do estado excitado de menor energia (simetria E_u , figura 20) para o fundamental. No entanto, o espectro de emissão apresenta duas bandas de fluorescência em torno de 650 e 720 nm, atribuídos às transições dos estados vibracionais 0, do estado excitado, para o estado vibracional 0 e 1, do estado fundamental. Essas bandas de fluorescência são as imagens especulares das bandas de absorção $Q_{x(0-0)}$ e $Q_{x(1-0)}$.

Quando mantidas as mesmas condições experimentais (solvente, comprimento de onda, temperatura) o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) da amostra e de um padrão (*meso*-tetra(fenil)porfirimina (TPP, $\phi_f = 0,11$)) podem ser relacionados. Para isso é necessário se conhecer o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos do estado excitado singlete (S_1). O primeiro é diretamente proporcional a absorbância no comprimento de onda de excitação. O segundo pode ser estimado calculando-se a integral das bandas de emissão. Assim, como o método é comparativo, basta calcular as razões entre o número de fótons absorvidos e emitidos pela amostra e pelo padrão e relacioná-las com o rendimento quântico do padrão, conforme a equação abaixo:

$$\phi_x = \phi_{TPP} \cdot \frac{\text{int}(x)}{\text{abs}(X)} \cdot \frac{\text{abs}(TPP)}{\text{int}(TPP)} \cdot \frac{\eta_{TPP}^2}{\eta_x^2} \quad \text{eq. 18}$$

onde, $\text{int}(x)$ e $\text{int}(\text{TPP})$ são os valores das integrais das bandas de fluorescência da amostra e do TPP; $\text{abs}(x)$ e $\text{abs}(\text{TPP})$ são suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda de excitação e η_x^2 e η_{TPP}^2 os índices de refração das duas amostras. Para o caso da amostras estar no mesmo solvente que o padrão, $\eta_x^2 = \eta_{\text{TPP}}^2$.

Os estudos de luminescência foram realizados em um espectrofluorímetro da Photon Technology Inc. (PTI), modelo LS 100. Foram realizados estudos de fluorescência em diclorometano e acetonitrila com a finalidade de se verificar a influência dos grupos piridina e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ sobre a emissão na ausência e na presença de oxigênio dissolvido. A fluorescência e a fosforescência a 77 K também foram exploradas, porém com o intuito de estudar o processo de transferência de energia (efeito antena). Neste caso foi utilizado etanol como solvente, devido a sua capacidade de formar vidros de qualidade óptica, a 77 K.

Os espectros de fluorescência das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das respectivas espécies supermoleculares, foram obtidos em soluções de diclorometano desaeradas com N_2 , e absorbância igual a $\sim 0,06$ em 512 nm (banda $Q_{y(0,1)}$). Houve a necessidade da utilização de um filtro para absorver os comprimentos de onda abaixo de 270 nm, na obtenção dos espectros UV-vis em diclorometano. Tal procedimento foi necessário para evitar a fotodecomposição do solvente, que leva a formação de quantidade significativa de HCl e consequente protonação do anel porfirínico.

Procedimento similar, exceto pela necessidade do filtro, foi adotado para soluções em acetonitrila. Nesse caso a excitação foi realizada em 413 nm (banda Soret) com absorbância em torno de 0,11 AU. Os cálculos de ϕ_{fl}^0 foram realizados como descrito na equação 18.

Os espectros de fluorescência das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e porfirinas supermoleculares em diclorometano, normalizados pela absorbância em 512 nm são mostrados na figura 40. Tanto o espectro de fluorescência das porfirinas rutenadas como das porfirinas de partida apresentam o perfil típico de emissão do estado S_1 das porfirinas, não podendo ser observado nenhuma emissão dos complexos periféricos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{py})]^+$. Este exibe uma banda de emissão larga em 660 nm⁹⁵. Entretanto, além das porfirinas rutenadas emitirem menos, também apresentam uma terceira banda em torno de 800 nm. Esta foi atribuída a emissão do estado T_1 e suas implicações serão discutidas mais detalhadamente no momento oportuno. Na figura 40 pode-se ainda notar uma nítida diminuição do rendimento quântico de fluorescência em ambas as

séries, à medida que aumenta o número de substituintes piridina. O mesmo efeito foi observado em acetonitrila, como pode ser percebido comparando-se os valores de ϕ_{fl}^0 contidos na tabela VII. Comparando-se o rendimento quântico das duas séries percebe-se que a diferença é de cerca de duas ordens de grandeza.

Fig. 40: Espectros de fluorescência normalizado das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e porfirinas supermoleculares, em solução des aerada de diclorometano e excitação em 512 nm.

Tab. VII: Rendimentos quânticos de fluorescência das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das respectivas porfirinas supermoleculares, em soluções de diclorometano ($\lambda_{\text{exc}} = 512 \text{ nm}$, $Q_{y(0,1)}$) e de acetonitrila ($\lambda_{\text{exc}} = 413 \text{ nm}$, Soret), desaeradas com N_2 .

$[\text{O}_2] = 0,0 \text{ mM}$	$\phi_{\text{fl}}^{\text{O}} (\text{Exc. } 512 \text{ nm})$ diclorometano	$\phi_{\text{fl}}^{\text{O}} (\text{Exc. } 413 \text{ nm})$ acetonitrila
TPP	0,110	0,150
MPyTPP	0,099	0,101
trans-DPyDPP	0,096	0,131
cis-DPyDPP	0,091	0,108
TPyMPP	0,084	0,109
MPyTPPRu	$2,9 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$
trans-DPyDPPRu₂	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-3}$
cis-DPyDPPRu₂	$8,6 \times 10^{-4}$	$3,90 \times 10^{-3}$
TPyMPPRu₃	$3,2 \times 10^{-4}$	$0,27 \times 10^{-3}$

Esse comportamento pode ser melhor visualizado na figura 41, onde se percebe uma dependência linear de $\phi_{\text{fl}}^{\text{O}}$ com o número de substituintes piridina e de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, exceto apenas pelo *trans*-DPyDPPRu₂ que apresenta a menor fluorescência das espécies supermoleculares. A explicação mais provável dessa tendência, admitindo-se a ausência de reações fotoquímicas, parece ser o aumento do acoplamento dos modos vibracionais da espécie no estado excitado (S_1) com os modos vibracionais do solvente, em função do aumento no número de substituintes piridina. Estes devem interagir mais fortemente com o solvente por meio do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio, acarretando uma maior interação entre os modos vibracionais do estado excitado das porfirinas com os do solvente^{96,97}. Dessa forma se induziria um aumento na velocidade de desativação pelo mecanismo não radiativo. Em consequência disso, os rendimentos quânticos dos demais processos de relaxação (radiativo e

cruzamento intersistema) devem diminuir, como mostrado acima. Segundo esse raciocínio, uma molécula tipicamente apolar como o TPP deve interagir mais fracamente com a acetonitrila que as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. De fato é a espécie que possui o maior rendimento quântico de fluorescência.

Fig. 41: Relação entre o rendimento quântico de fluorescências (ϕ_f^0) e o número de piridinas, para as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, e de complexos de rutênio, no caso das porfirinas supermoleculares, em solução de diclorometano desaerada.

A situação é um pouco mais complicada no caso das porfirinas supermoleculares, pois no comprimento de onda de excitação (413 e 512 nm) existe uma sobreposição das bandas da porfirina com a banda MLCT dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$. Essa sobreposição é comprovada pelo alargamento da base da banda Soret, mas é bem menos importante no caso da banda $Q_{y(0,1)}$. Além disso, como demonstrado anteriormente, essa banda aumenta de intensidade com o aumento do número de complexos coordenados. Portanto, os fótons serão absorvidos tanto pela porfirina como pelos complexos de rutênio periféricos. Logo, a fração relativa de porfirina eletronicamente excitada diminui com o número de grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados. Todavia, como esses complexos periféricos não são luminescentes, deve ocorrer uma diminuição no rendimento quântico de fluorescência proporcional a fração de fótons absorvidos por estes grupos. Além disso, o estado excitado dos complexos de rutênio tem energia pouco superior ao estado excitado singlete da porfirina. Nesse caso, se a transferência de energia dos grupos periféricos para o anel porfirínico fosse extremamente eficiente, esperar-se-ia que o rendimento quântico de fluorescência se mantivesse mais ou menos constante para toda a série. Portanto, supondo-se que todos os demais parâmetros permaneçam inalterados, a diminuição do rendimento quântico de fluorescência com o aumento do número de complexos de rutênio coordenados sugere que os complexos de rutênio não transferem energia para a porfirina no estado singlete.

Obviamente, a contribuição devido ao aumento da velocidade de cruzamento intersistema em função do aumento do número de complexos de rutênio também deve ser considerada. Este parece ser o motivo pelo qual a banda de emissão em 800 nm aparece nos espectros de fluorescência das porfirinas supermoleculares da figura 41. A temperatura ambiente, as bandas de fosforescência não são visíveis nas *meso*-(fenilpiridil)porfirinas devido a sua baixa intensidade em relação a banda de fluorescência. Porém, a diminuição da fluorescência somado ao aumento da velocidade de cruzamento intersistema pode torná-la perceptível. Esse raciocínio é corroborado pelo fato da banda aparecer nos espectros obtidos utilizando um tempo de integração relativamente curto (de 0 a 10 ns). Além disso, esse resultado sugere que a conversão intersistema se tornou muito mais rápida que nas porfirinas de partida. Uma estimativa dessa contribuição poderia ser feita comparando-se os valores de rendimento quântico obtidos excitando-se em 413 e 512 nm, no mesmo solvente, e estimando-se as

absorbâncias dos dois cromóforos nos comprimentos de onda de excitação, por deconvolução.

As bandas de fosforescência podem ser melhor observadas à baixa temperatura, por exemplo, em nitrogênio líquido (77 K), nos diversos solventes que formam vidros de qualidade óptica. Estas consistem de uma banda forte ($T_{0,0}$) e outra de menor intensidade ($T_{1,0}$) na região acima de 750 nm (figura 42).

A obtenção dos sinais a baixa temperatura apresenta diversas complicações que impedem a reprodução exata do experimento para uma mesma amostra. Dentre as complicações possíveis encontram-se as fissuras no vidro de etanol decorrente da presença de água ou de bolhas. Essas imperfeições na matriz acabam provocando o espalhamento da luz incidente e emitida, fazendo com que menos luz alcance a fotomultiplicadora. Sendo assim, a comparação quantitativa das intensidades das bandas de fosforescência se tornou inviável.

Fig. 42: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ nm) da TPyMPPRu₃ em etanol a 77 K, integrando-se na faixa de zero a 50, 100 e 150 ns após pulso de luz incidente na amostra.

Não foi possível obter os espectros de luminescência das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas a baixa temperatura, em consequência da baixa solubilidade desses compostos nos solventes que formam vidro de qualidade óptica. Por outro lado, todas as espécies supermoleculares são solúveis em etanol e apresentam espectros de emissão com perfis similares, característicos de porfirinas (figura 42). Duas bandas (645 e 712 nm) atribuídas a fluorescência e outras duas bandas de menor energia (780 e 845 nm) atribuídas a fosforescência puderam ser observadas. Tanto a 77 K como à temperatura ambiente, os perfis de fluorescência das porfirinas rutenadas são similares aos das porfirinas convencionais. Esse comportamento foi observado (figura 43) mesmo quando a excitação foi realizada nas bandas MLCT (475 nm) e π - π^* (290 nm), onde a absorção da porfirina é ínfima. Todavia, a intensidade das bandas de fluorescência à temperatura ambiente é muito menor quando a excitação é realizada naquelas bandas que quando nas bandas da porfirina em 415 ou 512 nm (figura 43). Este comportamento sugere que aquela fluorescência é provavelmente proveniente de uma pequena fração de fótons diretamente absorvido pelo anel porfirínico central.

Fig. 43: Espectros de emissão a temperatura ambiente da TPyMPPRu₃ em EtOH, em λ_{exc} = 290, 415, 475 e 512 nm.

O espectro de excitação monitorando-se em $\lambda_{em}=720$ nm, à temperatura ambiente, assemelha-se ao espectro de absorção das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas (figura 44) não sendo possível observar as transições $\pi-\pi^*$ e MLCT dos complexos de rutênio periféricos. Esses resultados representam a prova inequívoca de que não está ocorrendo transferência de energia dos complexos de rutênio para a porfirina no estado singlete, corroborando a hipótese levantada a pouco. Todavia, os espectros de excitação a 77K, monitorando-se em $\lambda_{em}=720$ e 850 nm reproduzem os espectros eletrônicos (figura 45). Este é um resultado muito interessante, pois indica que o sistema é fortemente afetado pela energia térmica do meio. Ou seja, a temperatura ambiente nenhuma transferência de energia foi observada, porém em matriz de etanol o efeito antenna passou a ser observado.

Fig. 44: Espectro de excitação ($\lambda_{em}=720$ nm) das porfirinas supermoleculares em ETOH, a temperatura ambiente.

Fig. 45: Espectros de excitação das porfirinas supermoleculares em vidro de etanol, a 77 K com $\lambda_{em} = 720$ nm (gráfico superior) e $\lambda_{em} = 850$ nm (gráfico inferior).

Esse comportamento pode estar relacionado com o tempo de vida do estado MLCT³, localizado nos complexos de rutênio, que se torna maior em matriz de etanol

devido à diminuição das vias de desativação não-radiativas (nr), que competem com o processo de transferência da energia (figura 37). A temperatura ambiente, as interações com os modos vibracionais do solvente desativam rapidamente essa espécie, fazendo com que a transferência de energia (TE) seja pouco eficiente. Porém, ao se congelar o sistema, as constantes de velocidade de desativação não-radiativa são drasticamente diminuídas. Isso implica num aumento do tempo de vida no estado excitado MLCT³ e conseqüentemente aumento na probabilidade de ocorrer à transferência de energia. Os resultados acima nos permitem inferir que, a 77 K, o estado MLCT³ do complexo de rutênio está energeticamente acima dos estados excitados da porfirina (S₁ e T₁), responsáveis pela fluorescência e fosforescência. Além disso, o forte acoplamento spin-orbita proporcionado pelos [Ru(bpy)₂Cl]⁺, parecem relaxar a regra de seleção de spin^{11,98,99}. Assim, tornou-se possível a observação da transferência de energia (à 77 K) não somente para o estado T₁ mas também para o S₁, pois a excitação foi monitorada nas bandas de fluorescência e de fosforescência. Todavia não é possível afirmar para qual destes estados excitados a transferência de energia está ocorrendo mais eficientemente. De qualquer modo, pode-se resumir os resultados discutidos até o momento no diagrama de Jablonski mostrado na figura 46.

Fig. 46: Esquema ilustrativo mostrando os processos de desativação não radiativa (nr, cis (cruzamento intersistema) e TE (transferência de energia) – pontilhada) e radiativa (fl (fluorescência) e fos (fosforescência) – cheia) dos estados excitados MLCT³, centrado no complexo de rutênio e S₁ e T₁ centrados na porfirina.

SUPRESSÃO PELO OXIGÊNIO MOLECULAR

É notória a participação de O_2 em várias reações a nível biológico¹⁰⁰⁻¹⁰³, por exemplo, nos mecanismos de defesa como a fagocitose, na degradação oxidativa de alucinógenos endógenos e na atividade hormonal de prostaglandinas, além da respiração celular. Todavia, apesar do oxigênio molecular estar envolvido diretamente em vários processos biológicos ele também pode ser extremamente tóxico para todas as formas de vida. Essa aparente controvérsia se deve ao fato do oxigênio molecular poder ser encontrado em dois estados eletrônicos diferentes: o estado fundamental triplete paramagnético e o estado excitado singlete^{79,93,104}. No estado fundamental o nível eletrônico ocupado de maior energia, HOMO, possui dois orbitais π degenerados ocupados por dois elétrons com spins paralelos, de acordo com a regra de Hund de máxima multiplicidade de spin. A ativação do oxigênio para o estado eletronicamente excitado, com os spins antiparalelos, envolve uma transição proibida por spin, mas tal estado pode ser alcançado de forma eficiente por meio de uma reação de transferência de energia de um sensibilizador apropriado.

O primeiro estado singlete excitado (figura 47), $^1\Delta_g$, tem dois elétrons com spins opostos no mesmo orbital. O próximo estado singlete de maior energia, $^1\Sigma_g$, tem um elétron em cada orbital π degenerado com spins opostos. O primeiro ($^1\Delta_g$) e o segundo ($^1\Sigma_g$) estados singlete excitados do oxigênio se encontram a 22,5 e 37,5 Kcal/mol acima do estado fundamental⁹³, respectivamente. O estado singlete ($^1\Sigma_g$) tem um tempo de vida extremamente curto (10^{-11} s em fase gasosa; e é cerca de seis ordens de grandeza menor que do estado $^1\Delta_g$ quando em solução), sendo rapidamente desativado para o estado $^1\Delta_g$. Por isso este tem maior importância nos sistemas biológicos e químicos, sendo conhecido seu envolvimento em vários processos fisiológicos e patológicos.

Os estudos envolvendo oxigênio singlete tem aumentado explosivamente na última década^{54,78,93,100,104-107}, em virtude de sua participação direta nos mecanismos de ação das drogas para terapia fotodinâmica. Assim, nos parágrafos a seguir serão apresentados os resultados obtidos nos estudos das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e respectivas espécies supermoleculares em reações de supressão das espécies no estado excitado pelo oxigênio molecular.

Fig. 47: Curvas de energia potencial do oxigênio molecular nos estados fundamental e excitados de menor energia.

Quando os espectros de fluorescência das duas séries de porfirinas em solução desaeerada e após borbulhamento de O_2 são comparadas, pode-se perceber facilmente que o rendimento quântico nesta última condição é menor. Esse fato é mostrado na figura 48 usando uma solução de TPP em acetonitrila, saturada com N_2 , ar e O_2 . Pode-se perceber ainda que a fluorescência na solução saturada com O_2 , tem menos da metade da intensidade daquela observada em solução saturada com N_2 . Além disso, os resultados seguem a equação de Stern-Volmer (equação 15).

Não é possível inferir que esteja ocorrendo um processo de supressão do tipo bimolecular com a molécula de O_2 , pois o tempo de vida do S_1 da porfirina em geral é extremamente curto ($\sim 10^{-9}$ s). Isso implica em uma probabilidade de colisão efetiva extremamente pequena. Além disso, como já foi mencionado, o estado fundamental do O_2 é tripleto (3O_2) enquanto que o estado excitado de menor energia da porfirina é singlete (S_1). Tal tipo de transferência de energia bimolecular, envolvendo estados eletrônicos com multiplicidade de spin diferentes, tem um alto grau de proibição. Assim o mecanismo mais provável para explicar a diminuição da fluorescência proporcionalmente a concentração de O_2 é que este parece estar favorecendo o

cruzamento intersistema. Logo, este fenômeno pode ser tratado da mesma maneira que um processo bimolecular. Uma vez populado o estado T_1 a porfirina pode facilmente transferir energia para o 3O_2 .

Fig. 48: Fluorescência da TPP em acetonitrila em três concentrações diferentes de oxigênio dissolvido (0,0; 1,9 e 9,1 mM).

Assim, com o intuito de se estudar mais detalhadamente a diminuição da emissão do S_1 pela presença de oxigênio dissolvido e calcular sua constante de velocidade (k_{sup}^s), foram realizados estudos de fluorescência com as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, em acetonitrila, em três concentrações diferentes de O_2 (0,0 (saturado com N_2); $1,9 \cdot 10^{-3}$ (saturado com ar) e $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (saturado com O_2), a 25°C). A absorbância foi mantida em torno de 0,11 no comprimento de onda de excitação (413 nm). Os resultados obtidos para as porfirinas supramoleculares não

foram reprodutíveis (provavelmente devido a baixa intensidade de emissão das mesmas) e foram descartados. Os cálculos de ϕ_{fl} foram realizados como anteriormente descrito, utilizando os espectros UV-vis e de fluorescência. Os resultados obtidos estão compilados na tabela IX.

As relações dos rendimentos quânticos de fluorescência, na ausência e na presença de O_2 (ϕ_{fl}^o e ϕ_{fl} , respectivamente), foram plotados em função da concentração de oxigênio dissolvido (figura 49). Assim, foram obtidas retas cujos coeficientes angulares são iguais a $k_{sup}^s \times \tau_o$ (tabela IX), segundo a equação de Stern-Volmer (equação 15, reproduzido abaixo):

$$\frac{\phi_{fl}^o}{\phi_{fl}} = 1 + k_{sup} \tau_o [O_2] \quad \text{eq. 15}$$

Fig. 49: Gráficos de Stern-Volmer para as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas em função da concentração de O_2 dissolvido, em acetonitrila ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Pode-se perceber que a TPP apresenta o maior coeficiente angular ($k_{\text{sup}}^s \times \tau_o$), enquanto que o TPyMPP apresenta o menor coeficiente. Esse comportamento é melhor observado na tabela IX, onde é perceptível a diminuição de $k_{\text{sup}}^s \times \tau_o$ com o aumento do número de substituintes piridina, exceto no caso do *cis*-DPyDPP.

Com os resultados obtidos até o momento, é possível estimar as constantes de velocidade de todos os processos de desativação do estado S_1 das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. Para isso é necessário conhecer de antemão os valores dos demais parâmetros fotofísicos. Assim, foram utilizados os parâmetros encontrados na literatura⁵⁵⁻⁵⁷ para a TPP (ausência de piridinas) e TPyP (ausência de fenilas). Estes estão compilados na tabela VIII e foram tomados como sendo os limites inferior e superior, respectivamente, enquanto que para a série das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas foram atribuídos valores intermediários. Além disso, tais resultados foram obtidos em benzeno e etanol (à 77K), enquanto que os do presente estudo em acetonitrila. Entretanto, pode-se perceber que os valores de ϕ_{fl}^o para o TPP são semelhantes, bem como os tempos de vida do estado excitado singlete (τ_{fl}^o) da TPP e TPyP. Dessa forma, foram assumidos que todas as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas possuem aproximadamente os mesmos tempos de vida (~11 ns) e que ϕ_{cis} aumenta 0,02 unidades para cada substituinte piridina, tomando-se $\phi_{\text{cis}}(\text{TPP}) = 0,82$ como valor inicial. Portanto, o ϕ_{cis}^o do MPyTPP, *trans*-DPyDPP, *cis*-DPyDPP e TPyMPP foram considerados iguais a 0,84, 0,86, 0,86 e 0,88, respectivamente.

Tab. VIII: Rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_{fl}), fosforescência (ϕ_{fos}) e cruzamento intersistema (ϕ_{cis}), além dos respectivos tempos de vida na ausência de supressor (τ_o^s e τ_o^T), do TPP e TPyP em benzeno (298 K) e vidro de etanol (77 K).

	TPP	TPyP
ϕ_{fl}^o (298 K)	0,13	0,06
τ_o^s (ns, 298 K)	13,6	9,0
ϕ_{cis}	0,82	0,90
ϕ_{fos} (77 K)	4×10^{-5}	$\leq 10^{-5}$
τ_o^T (ms, 77 K)	6,6	
τ_o^T (ms, 298 K)	1,4	0,17

Os primeiros resultados, contidos na tabela IX são de soluções desaeradas. As constantes de desativação foram calculadas segundo a equação 13, enquanto que os valores de ϕ_{nr}^{os} foram calculados de acordo com a equação 16.

$$\phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{nr}^s + k_{cis}^s + k_{sup}^s [O_2]} = k_{fl} \tau^s \quad \text{eq. 13}$$

$$\phi_{fl}^o + \phi_{nr}^{os} + \phi_{cis}^o = 1 \quad \text{eq. 16}$$

Os demais parâmetros fotofísicos, que não foram obtidos experimentalmente na condição de saturação com O_2 , e os tempos de vida podem ser calculados utilizando-se as equações de Stern-Volmer 12 e 15, respectivamente.

$$\frac{\tau_o^s}{\tau^s} = 1 + \tau_o^s k_{sup}^s [O_2] \quad \text{eq. 12}$$

O comportamento observado para o sistema contendo O_2 é similar aquele em que este atua como um supressor, ou seja, diminuição do tempo de vida das espécies no S_1 e, portanto, da fluorescência. Porém essa diminuição parece estar ocorrendo por que o cruzamento intersistema se tornou ainda mais eficiente.

Na tabela IX pode-se constatar que as constantes de velocidade, na ausência de O_2 , são da ordem de 10^7 s^{-1} e que k_{cis} é de 5 à 8 vezes maior que k_{fl} , e quase duas ordens de grandeza superior a k_{nr} . Isso indica que a maior parte (82-88%) da população do estado S_1 está rapidamente relaxando para o estado T_1 . É interessante perceber que, mesmo na presença de O_2 e exceto pelo k_{cis} , as constantes de velocidade calculadas permaneceram praticamente iguais aquelas na ausência de O_2 , sugerindo que a interação do O_2 com as porfirinas é fraca. Todavia, os respectivos rendimentos quânticos apresentam uma diminuição devido à reação competitiva. Nessa nova condição ($[O_2] = 9,1 \text{ mM}$), os tempos de vida diminuem cerca de 2,5 vezes.

De um modo geral, k_{sup}^s corresponde à fração da população que está deixando de decair radiativamente e passando a sofrer cruzamento intersistema. Portanto, o ϕ_{cis} ,

nessas condições, é a soma deste processo e a do k_{cis} inicial, como mostram as equações 17 e 18.

$$k_{cis} = k_{cis}^0 + k_{sup}^s [O_2] \quad \text{eq. 17}$$

$$\phi_{cis} = k_{cis}^0 \tau^s + k_{sup}^s [O_2] \tau^s \quad \text{eq. 18}$$

Como pode ser observado na tabela IX, o aumento estimado para o ϕ_{cis} é cerca de 10%. Além disso, sua constante de velocidade parece diminuir com o aumento do número de piridinas.

É interessante ainda perceber que na tabela VIII os ϕ_{fos}^0 para a TPP e TPyP são extremamente pequenos, mesmo a 77 K. Isso indica que o processo de de supressão do estado T_1 (ϕ_{sup}^T) deve ser a forma preferencial de desativação deste estado excitado, dado que seu tempo de vida é maior que o do estado S_1 e que a transferência de energia para o O_2 é permitida. Todavia não se pode descartar a hipótese de que o ϕ_{nr}^T seja relativamente elevado (equação 19).

$$\phi_{cis} = \phi_{fos} + \phi_{nr}^T + \phi_{sup}^T \quad \text{eq. 19}$$

Com o intuito de se compreender melhor os parâmetros de relaxação do estado T_1 , foram realizados experimentos de fotólise relâmpago.

Tab. IX: Rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f), de cruzamento intersistema (ϕ_{cis}), de desativação não radiativa (ϕ_{nr}^s) em três concentrações de oxigênio dissolvido e suas respectivas constantes de velocidade, em acetonitrila. Também foram incluídos o coeficiente angular do gráfico de Stern-Volmer ($k_{sup}^{os} \cdot \tau_o$) e a constante de supressão do estado S_1 (k_{sup}^s). Em **negrito itálico** estão os valores obtidos experimentalmente.

[O ₂] / mM	Excitação / 413 nm	TPP	MPyTPP	trans- DPyDPP	cis- DPyDPP	TPyMPP
0,0	ϕ_f^o	<i>0,15</i>	<i>0,10</i>	<i>0,13</i>	<i>0,11</i>	<i>0,11</i>
	$k_f^o \times 10^7 / s^{-1}$	1,36	0,91	1,18	1,00	1,00
	ϕ_{cis}^o	0,82	0,84	0,86	0,86	0,88
	$k_{cis}^o \times 10^7 / s^{-1}$	7,45	7,64	7,82	7,82	8,00
	ϕ_{nr}^{os}	0,03	0,06	0,01	0,03	0,01
	$k_{nr}^{os} \times 10^7 / s^{-1}$	0,27	0,54	0,09	0,27	0,09
1,9	ϕ_f	<i>0,12</i>	<i>0,12</i>	<i>0,10</i>	<i>0,09</i>	<i>0,09</i>
9,1	ϕ_f	<i>0,06</i>	<i>0,04</i>	<i>0,06</i>	<i>0,05</i>	<i>0,05</i>
	$k_f \times 10^7 / s^{-1}$	1,38	0,91	1,18	1,09	0,99
	$k_{sup}^s \times \tau_o / M^{-1}$	<i>172,6</i>	<i>135,8</i>	<i>129,1</i>	<i>154,2</i>	<i>117,8</i>
	$k_{sup}^s \times 10^{10} / M^{-1} \cdot s^{-1}$	<i>1,57</i>	<i>1,23</i>	<i>1,17</i>	<i>1,40</i>	<i>1,07</i>
9,1	$\tau^s \times 10^{-9} / s^{-1}$	<i>4,28</i>	<i>4,93</i>	<i>5,07</i>	<i>4,58</i>	<i>5,31</i>
	ϕ_{cis}	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94
	$k_{cis} \times 10^8 / s^{-1}$	2,17	1,88	1,85	2,05	1,77
	ϕ_{nr}^s	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01
	$k_{nr}^s \times 10^7 / s^{-1}$	0,28	0,57	0,04	0,24	0,14

FOTÓLISE RELÂMPAGO

Os estudos de fotólise relâmpago foram realizados utilizando um espectrômetro de absorção/emissão com resolução temporal da Edinburgh Analytical Instruments, modelo LP900S1. Este possui um laser pulsado de excitação (355 nm) Continuum Surelite II-10 (largura de pulso $\cong 5$ ns) a 90° do feixe de análise, como mostrado na figura 53. O analisador é constituído por uma lâmpada pulsada de xenônio de 500 W, em linha com um monocromador Czern-Turner (250 a 900 nm, resolução máxima = 0,05 nm) e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 (185 a 900 nm). O sinal do transiente (figura 51) foi armazenado num osciloscópio digital Tektronix TDS 520 e transferido para um microcomputador IBM/PC através de uma interface IEEE-488. Um esquema do equipamento utilizado é mostrado na figura 50.

Fig. 50: Esquema simplificado do sistema de fotólise relâmpago.

A lâmpada de xenônio em linha com o monocromador e a fotomultiplicadora é utilizada para fazer a leitura da variação de absorção da amostra, como num espectrofotômetro convencional. Contudo, as medidas são realizadas em intervalos muito curtos (até nanosegundos), após o pulso do laser, e enviados para um osciloscópio, onde são armazenados. Por isso, o pulso laser, a resposta da fotomultiplicadora e a velocidade de transferência de dados para o osciloscópio devem ocorrer em intervalos de tempo adequados. Os dados armazenados no osciloscópio são

posteriormente transferidos para um microcomputador IBM/PC. A resolução temporal máxima do equipamento utilizado é de cerca de 5 nanosegundos, impossibilitando a determinação do tempo de vida das porfirinas no estado singlete. Assim, apenas o tempo de vida no estado triplete pode ser obtido, pois o decaimento ocorre na faixa de microssegundos. Algumas curvas de decaimento típicas são mostradas na figura 51.

Fig. 51: Curvas de decaimento típicas, no modo absorção, obtidos no equipamento de fotólise relâmpago. Os comprimentos de onda de monitoramento estão indicados nas respectivas curvas de decaimento.

O funcionamento do sistema inicia-se com a abertura do obturador, em linha com a lâmpada de xenônio, para medir a absorbância da amostra no estado fundamental. Após alguns milissegundos, a amostra é irradiada com um pulso de laser de comprimento de onda de 355 nm, fazendo com que uma fração das moléculas no estado fundamental seja promovida ao estado excitado. Simultaneamente, o obturador em linha com a lâmpada de xenônio é aberto, de modo a possibilitar o acompanhamento da variação de absorbância em função do tempo, no comprimento de onda selecionado. As moléculas que se encontram no estado excitado possuem um espectro de absorção diferente daquelas no estado fundamental. Portanto, a absorbância medida após o pulso

laser deve diferir daquela antes do pulso. Contudo, à medida que as moléculas no estado excitado voltam para o estado fundamental a absorvância deve tender à absorvância inicial, ou seja, antes do pulso laser, supondo-se que nenhuma reação fotoquímica ocorra durante esse processo. Os resultados são apresentados na forma diferencial para aumentar a sensibilidade do método, ou seja, são apresentadas as diferenças de absorvância após o pulso e antes do pulso laser em função do tempo.

Assim, ΔAbs pode ser igual, maior ou menor que zero. Se $\Delta\text{Abs} = 0$ a absorvância molar das moléculas no estado excitado é igual ao das moléculas no estado fundamental e nenhuma variação deve ser observada. Se $\Delta\text{Abs} < 0$ ou $\Delta\text{Abs} > 0$ as espécies eletronicamente excitadas tem absorvância molar menor e maior que no estado fundamental, respectivamente. Nesses casos, ΔAbs tende exponencialmente a zero a medida que as moléculas excitadas relaxam para o estado fundamental, como mostrado na figura 51. Nesses casos, a curva ΔAbs vs tempo pode ser tratada como um processo unimolecular simples, descrita por uma função exponencial de primeira ordem do tipo

$$y = y_0 + A \cdot e^{-kx}, \quad \text{eq. 20}$$

onde, k é a constante de velocidade de desativação. O recíproco de k é igual ao tempo de vida das moléculas no estado excitado.

A fotodecomposição é um outro processo que pode ocorrer quando as espécies no estado excitado são muito reativas, reagindo intra ou intermolecularmente inclusive com o solvente. Nesse caso, o processo pode ser identificado pela curva de decaimento que não tende a zero.

Com o intuito de estudar a influência do número de complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados ao anel porfirínico sobre o tempo de vida das moléculas no estado tripleto excitado e a respectiva constante de supressão pelo O_2 , foram preparadas soluções das porfirinas supermoleculares em acetonitrila saturada com N_2 ($[\text{O}_2] = 0,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$), ar ($[\text{O}_2] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) e O_2 ($[\text{O}_2] = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$). As absorvâncias foram mantidas entre 0,5 e 1,0 AU, em 430 nm, e as curvas de decaimento foram monitoradas nesse mesmo comprimento de onda. As *meso*-(fenilpiridil)porfirinas não são solúveis nesse solvente. A fim de contornar esse problema foram feitas tentativas utilizando diclorometano, porém a alta potência do laser provocou significativa fotólise desse

solvente levando a formação de HCl e protonação do anel porfirínico (a solução se tornou verde).

Na figura 52 são mostradas as curvas de decaimento de ΔAbs em função do tempo e as respectivas curvas de ajuste usando uma função exponencial de primeira ordem. Pode-se perceber que o decaimento se torna mais rápido à medida que a concentração de O_2 aumenta. Os tempos de vida foram calculados a partir da recíproca da constante de velocidade em cada concentração de O_2 dissolvido.

Fig. 52: Curvas de ΔAbs em função do tempo obtidas após a incidência do pulso laser sobre soluções de MPyTPPRu em acetonitrila saturada com N_2 , ar e O_2 .

Pode-se perceber na tabela VII que, na ausência de O_2 (τ_0), os tempos de vida do *trans*-DPyDPPRu₂ e TPyMPPRu₂ são 40 % mais longos que do MPyTPPRu e *cis*-DPyDPPRu₂. As constantes de supressão das porfirinas no estado excitado triplete pelo oxigênio molecular (k_{sup}^T) foram calculadas pelo coeficiente angular do gráfico tempo de vida (τ_0) *versus* concentração de O_2 dissolvido ($[\text{O}_2]$), segundo a equação de Stern-Volmer (equação 10). Foi obtido uma reta, cujo coeficiente angular fornece a constante de supressão do estado T_1 (k_{sup}^T), como mostrado na figura 53. Pode-se perceber, que

estas diferem pouco umas das outras, de modo que podem ser consideradas equivalentes dentro do erro experimental. Isso pode ser comprovado na tabela X onde, além de k_{sup}^T , também estão contidos os tempos de vida das porfirinas supermoleculares nas três concentrações de O_2 utilizadas.

Tab. X: Tempos de vida das porfirinas supermoleculares no estado excitado triplete (τ), em acetonitrila saturada com N_2 , ar e O_2 . As respectivas constantes de supressão (k_{sup}^T) e relação dos rendimentos quânticos de supressão do T_1 e cruzamento intersistema (ϕ_{sup}^T/ϕ_{cis}) também são listadas.

	τ_0 (ns) [O_2]=0,0 mM	τ (ns) [O_2]=1,9 mM	τ (ns) [O_2]=9,1 mM	k_{sup}^T ($\times 10^9$) ($dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	ϕ_{sup}^T/ϕ_{cis} [O_2]=9,1 mM
MPyTPPRu	843,4	316,1	77,6	1,3	0,92
trans-DPyDPPRu₂	1180,2	322,1	76,7	1,4	0,98
cis-DPyDPPRu₂	845,2	323,1	78,3	1,3	0,93
TPyMPPRu₃	1173,5	330,3	81,5	1,2	0,89

Logo, a intensidade inicial da curva de decaimento não é importante para o cálculo da constante de velocidade de supressão do estado T_1 . O fator a ser considerado é a inclinação, que exprime a velocidade com que a espécie no estado excitado está sendo desativada. Sendo assim, os fatores que podem afetar os resultados estão relacionados com a facilidade ou dificuldade de interação das nuvens eletrônicas do sensibilizador no estado excitado e do O_2 , além da eficiência da transferência de energia subsequente. Observando a tabela X pode-se perceber que, na mesma concentração de O_2 , os tempos de vida são praticamente iguais. Isso indica que todas as espécies estão sendo suprimidas com velocidades comparáveis. Esse é um resultado bastante interessante, pois no comprimento de onda em que foi realizada a excitação (355 nm), ambos os cromóforos possuem bandas de absorção. Portanto a população no estado excitado, imediatamente após a irradiação, é composta por uma mistura de ambas as espécies no estado excitado. Isso implica que: ou os cromóforos possuem a mesma constante de supressão, ou seja, interagem com o O_2 com a mesma eficiência; ou

somente um dele está participando do processo. Este último parece ser mais coerente, pois são consistentes com os resultados experimentais discutidos anteriormente, onde foi constatado que a desativação não radiativa dos complexos de rutênio é muito rápida. Logo, apenas a porfirina deve estar no estado excitado e ser suprimido pelo O₂. Assim, o que se deveria observar são curvas com a mesma constante de decaimento, porém com intensidades inversamente proporcionais ao número de complexos coordenados, uma vez que a fração de moléculas de porfirina diretamente excitadas se torna menor. Porém, como os valores de k_{sup} e τ para uma dada concentração de O₂ são similares para a série, os rendimentos quânticos de supressão do estado triplete também serão, como mostrado na tabela X. Esse resultado é consistente com a ocorrência de transferência de energia do estado MLCT³ dos complexos de rutênio para o estado T₁ da porfirina à temperatura ambiente. Corrobora para essa hipótese o fato de transições entre estados de mesma multiplicidade de spin (MLCT³ → T₁) serem permitidas e as de multiplicidades diferentes (MLCT³ → S₁) serem proibidas.

Fig 53: Gráfico das constantes de supressão em função da concentração de oxigênio dissolvido em soluções das porfirinas supermoleculares em acetonitrila (absorbância ~ 0,7 AU em 430 nm).

Determinação dos Rendimentos Quânticos de Formação de Oxigênio Singlete

A técnica de flash-fotólise também foi utilizada para se medir os rendimentos quânticos de formação de oxigênio singlete (ϕ_{Δ}), listados na tabela XI. Os sinais foram obtidos num equipamento com detector de germânio, sensível no infravermelho próximo. O laser pulsado de excitação (emissão em 532 nm) com largura de pulso $\cong 5$ ns está orientado a 90° em relação a direção do feixe de entrada na fotomultiplicadora, como no arranjo descrito anteriormente. A detecção da formação do oxigênio singlete foi acompanhada pela medida do decaimento mono-exponencial (figura 54) da sua fosforescência. Para isso o aparelho faz uso de um filtro que absorve os fótons de comprimentos de onda inferiores a 1270 nm (máximo da banda de fosforescência do oxigênio singlete). Para o cálculo de ϕ_{Δ} é necessário obter-se o coeficiente angular do gráfico (figura 55) intensidade da fosforescência *versus* energia (mJ) do laser incidente e compará-lo com o de um padrão conhecido, no caso o TPP. Esse valor expressa a eficiência da formação do $O_2 (^1\Delta_g)$ pelo pulso do laser. Para a comparação com o padrão é necessário dividir os valores de intensidade (calculados em $t = 87 \mu s$) pela absorbância em 532 nm a fim de normalizar os resultados, como realizado na determinação de ϕ_{fl} . Deve-se também encontrar a faixa de concentração onde o gráfico mantém sua linearidade.

A relação utilizada para os cálculos de ϕ_{Δ} é a equação 21, onde ϕ_{TPP} é o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete do padrão TPP e $\delta I/\delta E$ é o coeficiente angular do referido gráfico, normalizado pela relação entre as absorbâncias do padrão e da amostra.

$$\phi_x = \phi_{TPP} \cdot \left(\frac{\delta I}{\delta E} \right)_x \cdot \left(\frac{\delta E}{\delta I} \right)_{TPP} \quad \text{eq. 21}$$

Os valores de ϕ_{Δ} obtidos para as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas em acetonitrila (tabela XI) não são muito confiáveis (baixa reprodutibilidade) devido a baixa solubilidade dos mesmos nesse solvente. Mesmo em soluções saturadas a absorbância em 532 nm é de no máximo cerca de 0,05 AU. Assim, apenas os resultado

de ϕ_A em clorofórmio serão discutidos. Nesse solvente foram obtidas soluções, tanto da TPP como das porfirinas supermoleculares, com absorbâncias iguais a cerca de 0,4 AU em 532 nm. Entretanto, houve a necessidade de se remover de antemão a acidez do solvente, resultante de sua decomposição, através de sua eluição em coluna de alumina básica.

Fig. 54: Decaimento radiativo do oxigênio singlete em 1270 nm após incidência de feixe laser de diferentes intensidades (2,21 até 7,15 mJ), utilizando $[MPyTPP\{Ru(bpy)_2Cl\}](TFMS)$ como sensibilizador, à temperatura ambiente.

Fig. 55: Gráfico, intensidade relativa da fosforescência do $^1\text{O}_2$ (normalizada pela absorbância em 532 nm) versus energia do pulso do laser (mJ), para as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas (acima) e respectivas porfirinas supermoleculares (abaixo), em clorofórmio.

Tab. XI: Rendimentos quânticos de formação de oxigênio singlete em clorofórmio (em negrito) e em acetonitrila, utilizando *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e as respectivas espécies rutenadas como sensibilizadores.

Exc 532 nm	$\delta I/\delta E \times 10^{-2} \text{ (mJ}^{-1}\text{)}$		ABS ($\times 10^{-3}$)		ϕ_{Δ}	
TPP	14,10	2,75	399,00	7,54	0,55	0,60
MPyTPP	16,50	3,2	427,00	14,26	0,64	0,36
trans-DPyDPP	16,10	0,64	399,00	12,70	0,63	0,09*
cis-DPyDPP	16,40	1,12	394,00	4,75	0,64	0,39
TPyMPP	15,30	2,50	398,00	12,02	0,60	0,34
MPyTPPRu	14,10	6,95	388,00	36,02	0,55	0,32
trans-DPyDPPRu₂	12,60	8,16	408,00	52,67	0,49	0,25
cis-DPyDPPRu₂	12,90	11,41	390,00	67,03	0,50	0,28
TPyMPPRu₃	13,50	1,00	393,00	46,30	0,53	0,35

* baixa solubilidade

As *meso*-(fenilpiridil)porfirinas apresentam ϕ_{Δ} ligeiramente superiores a TPP, enquanto que todas as porfirinas supermoleculares exibem rendimentos quânticos semelhantes. Esse comportamento é análogo ao observado para as constantes de supressão do estado T_1 . Ou seja, o rendimento quântico de supressão é praticamente independente do número de complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenados. Isso sugere que a supressão deve estar ocorrendo por meio da colisão do O_2 diretamente com o anel porfirínico.

Somente o estado T_1 deve contribuir para a formação de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ pois, como já foi discutido anteriormente, possui além do tempo de vida, também a multiplicidade de spin adequados.

$$\phi_{\Delta} = \phi_{\text{sup}}^{\tau} \quad \text{eq. 22}$$

Com os resultados obtidos até o momento, é possível se fazer uma estimativa do ϕ_{nr}^{τ} das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. Apesar dos resultados apresentados estarem em

solventes diferentes a variação não deve ser tão significativa a ponto de mudar o comportamento observado. Assim, os parâmetros contidos na tabela XII foram extraídos das tabelas VIII e IX e dos resultados experimentais obtidos utilizando-se a técnica de fotólise relâmpago. A equação 19 também deve ser satisfeita. O termo ϕ_{fos} da equação 19 foi desprezado por ser extremamente pequeno. Portanto, a equação abaixo descreve adequadamente os processos de decaimento das espécies no estado T_1 .

$$\phi_{\text{cis}} = \phi_{\text{nr}}^T + \phi_{\text{sup}}^T \quad \text{eq. 22}$$

Pode-se perceber que os valores de ϕ_{nr}^T são em geral a metade do ϕ_{cis}^T e que, com exceção da TPP, apresentam certo crescimento com o número de substituintes piridina. Esse comportamento é consistente com a sugestão, já mencionada, de aumento do rendimento quântico de relaxação vibracional pela interação do solvente com o par de elétrons dos átomos de nitrogênio piridínicos

Tab. XII: Rendimentos quânticos de cruzamento intersistema (ϕ_{cis}), supressão (ϕ_{sup}^T) e decaimento não radiativo do estado T^1 das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas.

	ϕ_{cis}	ϕ_{sup}^T	ϕ_{nr}^T
TPP	0,93	0,55	0,38
MPyTPP	0,93	0,64	0,29
trans-DPyDPP	0,94	0,63	0,31
cis-DPyDPP	0,94	0,64	0,30
TPyMPP	0,94	0,60	0,34

De posse dessas informações a cerca dos parâmetros fotofísicos das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas é possível montar o diagrama de Jablonski mostrado na figura 56.

Fig. 56: Diagrama simplificado das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, para uma concentração de O₂ de 9,1 mM em acetonitrila, mostrando os rendimentos quânticos de fluorescência (fl), não radiativo do estado S₁ (nr), cruzamento intersistema (cis) e de supressão e não radiativo do estado T₁.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas foi muito trabalhosa devido as inúmeras purificações por cromatografia em coluna. Apesar de algumas tentativas realizadas variando-se a concentração relativa dos dois aldeídos, pode-se observar um rendimento maior da MPyTPP e de TPP, sugerindo que a condensação do benzaldeído é mais eficiente que do 4-piridilcarboxaldeído.

Apesar das porfirinas rutenadas estudadas no presente trabalho serem similares ao complexo $[TPyP\{Ru(bpy)_2Cl\}_4]$, uma nova rota de síntese teve de ser desenvolvida para se obter as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas supermoleculares. A utilização de $[Ru(bpy)_2Cl(H_2O)]^+$ como reagente, ao invés de $[Ru(bpy)_2Cl_2]$, foi sem dúvida a rota mais rápida (10 minutos) e eficiente (rendimento $\cong 90\%$) de efetuar a coordenação. Os resultados espectroscópicos, eletroquímicos e espectroeletroquímicos foram consistentes com as estruturas propostas.

Os espectros eletrônicos das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas apresentam cinco bandas características em torno de 416 (Soret), 514 ($Q_{y(0,0)}$), 548 ($Q_{y(0,1)}$), 590 ($Q_{x(0,0)}$) e 644 nm ($Q_{x(0,1)}$). A coordenação dos grupos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ acrescenta uma banda em 295 nm e outra em 490 nm. Esta última, atribuída a uma transferência de carga (MLCT) $Ru^{II}(d\pi) \rightarrow bpy(p\pi^*)$, causa o alargamento da banda Soret e conseqüente diminuição de sua intensidade. Diferentemente do que ocorre com as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas, as porfirinas supermoleculares apresentam variações significativas em suas absorvidades molares. De um modo geral, observa-se um aumento da intensidade das bandas em 295 e 515 nm em função do número de complexos $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ coordenados ao anel. Porém, a relação entre a banda $\pi \rightarrow \pi^*$, das bipyridinas dos complexos de rutênio, e a banda Soret, da porfirina, não são diretamente proporcionais ao número de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ coordenados, devido aos efeitos eletrônicos decorrentes da coordenação dos complexos de rutênio. Os espectros de 1H -RMN mono e bidimensionais também estão de acordo com as estruturas propostas, tendo sido observados apenas os sinais referentes às *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das bipyridinas dos complexos periféricos, desdobrados de acordo com os acoplamentos 1H - 1H e a simetria molecular.

Os voltamogramas cíclicos das espécies supermoleculares exibem três pares de ondas reversíveis em $E_{1/2} = -1,20, -0,87$ e $0,85$ V. Os dois primeiros processos são

atribuídos à segunda e primeira redução monoelétrônicas do anel porfirínico, respectivamente, $P^{-/2-}$ e $P^{-/0}$. A primeira redução é bastante reversível, exceto para a TPyMPPRu₃, mas a segunda parece envolver reações químicas acopladas. A terceira onda foi atribuída ao par $Ru^{3+/2+}$ dos complexos de rutênio periféricos. Na região anódica, em torno de $E_{pa} = 1,26$ V, foi observada uma onda de oxidação do anel porfirínico ($P^{+/0}$) e na região catódica, em torno de $E_{pc} = -1,45$ V, a onda de redução de um dos ligantes bipyridina dos complexos de rutênio periféricos ($bpy^{0/-}$). Essas duas ondas apresentam características de um processo reversível com reação química acoplada. A relação das intensidades entre as intensidades das ondas dos pares $Ru^{3+/2+}$ e $P^{0/-}$ variam proporcionalmente (1, 2, 2 e 3) com o número de $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ coordenados à porfirina, indicando que as espécies possuem o número esperado de complexos de rutênio. Além disso, não foram observadas ondas próximas a 0,7 V, indicando que as amostras não contém o complexo $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ de partida. As atribuições acima foram confirmadas pelos resultados dos experimentos de espectroeletrólise.

As porfirinas supermoleculares tem um rendimento quântico de fluorescência cerca de 100 vezes inferior ao das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas. Além disso, todas as porfirinas no estado excitado singlete (S_1) ou triplete (T_1) foram suprimidas quando na presença de O_2 dissolvido. No primeiro caso a presença de O_2 induz um aumento na eficiência de cruzamento intersistema, enquanto que transferência de energia promovendo a formação de oxigênio singlete (1O_2) foi observado a partir do estado T_1 . As constantes de supressão das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas e das espécies supermoleculares deste último processo foram todas semelhantes, sugerindo que a supressão esteja ocorrendo por colisão do O_2 com o anel porfirínico. Na ausência de O_2 , o aumento do número de substituintes piridina provoca uma progressiva diminuição no rendimento quântico de fluorescência. Esse comportamento deve estar relacionado principalmente com o aumento da eficiência do processo de cruzamento intersistema. Entretanto o favorecimento dos mecanismos de desativação não radiativa, devido à interação do solvente com o par de elétrons dos nitrogênios piridínicos, não pode ser descartado.

Os resultados dos estudos de fluorescência, à temperatura ambiente, com a série de porfirinas supermoleculares sugerem que o processo de transferência de energia dos complexos de rutênio para o estado excitado singlete da porfirina não está ocorrendo à

temperatura ambiente. Esta afirmativa foi confirmada pelo espectro de excitação, que reproduz apenas o espectro de absorção da porfirina. Entretanto, o espectro de excitação obtido em vidro de etanol (77K), monitorando tanto as bandas de fluorescência como de fosforescência, exhibe todas as bandas de absorção, inclusive as bandas $\pi-\pi^*$ e MLCT dos complexos de rutênio. Logo, nessa condição a transferência de energia do estado MLCT³ para o estado singlete e tripleto da porfirina é eficiente.

De um modo geral, pode-se inferir pelos resultados obtidos que a coordenação dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ aos substituintes piridina das *meso*-(fenilpiridil)porfirinas geram espécies bastante estáveis que reúnem as propriedades de ambas as espécies. Além disso, a interação entre eles é suficientemente forte a ponto de afetar seus estados eletrônicos (deslocamento batocrômico e diminuição da intensidade da banda Soret) e propiciar a ocorrência do efeito antena. Em suma, as propriedades fotofísicas e fotoquímicas observadas tornam as *meso*-(fenilpiridil)porfirinas supramoleculares candidatas promissoras como sensibilizadores em terapia fotodinâmica. Além disso, tem-se a possibilidade de se variar propriedades importantes para a atividade fotodinâmica, tais como a carga, a polaridade, o número e a estereoquímica dos sítios de interação. Assim, pretendemos dar continuidade aos estudos, voltando a nossa atenção para as propriedades fotodinâmicas dessas supermoléculas, em particular, estudando o modo e a força de associação com biomoléculas (DNA, albumina, etc), e a eficiência em promover danos fotoinduzidos *in vitro* e eventualmente *in vivo* pelo mecanismo do tipo II.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3349-3391.
- (2) Merkle, R. C. *Nanotech.* **2000**, *11*, 89-99.
- (3) Asfari, Z.; Vicens, J. *Actual Chim.* **2000**, 5-11.
- (4) Murray, N. E. *Microbiol. Mol. Biol. Rev* **2000**, *64*, 412-+.
- (5) Aviran, A.; Weilacher, K. H.; Bross, H. Z. *Phys. B-Condens. Mat.* **1978**, *29*, 13-15.
- (6) Hudgins, R. R.; Ratner, M. A.; Jarrold, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12974-12975.
- (7) Ratner, M. *Nature* **2000**, *404*, 137-138.
- (8) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- (9) Balzani, V.; Scandola, F. *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood: Chichester, U.K., 1991.
- (10) Flamigni, L.; Armaroli, N.; Barigelletti, F.; Balzani, V.; Collin, J. P.; Dalbavie, J. O.; Heitz, V.; Sauvage, J. P. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5936.
- (11) Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Collin, J. P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J. P.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 671-682.
- (12) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Seely, G.; Liddell, P.; Barrett, D.; Harding, L. O.; Ma, X. C. C.; Lee, S. J.; Gao, F. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4867-4891.
- (13) Anderson, H. L.; Sanders, J. K. M. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 2223-2229.
- (14) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2189-2200.
- (15) Osuka, A.; Nakajima, S.; Okada, T.; Taniguchi, S.; Nozaki, K.; Ohno, T.; Yamazaki, I.; Nishimura, Y.; Mataga, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 92-95.
- (16) Osuka, A.; Yamada, H.; Maruyama, K.; Mataga, N.; Asahi, T.; Ohkouchi, M.; Okada, T.; Yamazaki, I.; Nishimura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9439-9452.
- (17) Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461.
- (18) SteinbergYfrach, G.; Liddell, P. A.; Hung, S. C.; Moore, A. L.; Gust, D.; Moore, T. A. *Nature* **1997**, *385*, 239-241.

- (19) Sessler, J. L.; Wang, B.; Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704-714.
- (20) Kay, A.; Gratzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-6277.
- (21) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *IEEE Eng. Med. Biol.* **1994**, 58.
- (22) Gratzel, M. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376-384.
- (23) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Makings, L. R.; Seely, G. R.; Ma, X. C.; Trier, T. T.; Gao, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7567-7569.
- (24) Wrighton, M. S. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 877-881.
- (25) Kutal, C. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 882-887.
- (26) Gratzel, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1980**, *84*, 981-991.
- (27) Gerischer, H. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1277-1281.
- (28) Kautek, W.; Gerischer, H. *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 355-358.
- (29) Gerischer, H. *Umschau in Wissenschaft Und Technik* **1981**, *81*, 428-431.
- (30) Gerische, H. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 243-&.
- (31) Clark, W. D. K.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4676-4682.
- (32) Watts, R. J. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 834-842.
- (33) Tokeltak, Ne; Hemingwa, Re; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6582-6589.
- (34) Saji, T.; Aoyagui, S. *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *58*, 401-410.
- (35) Nagasaki, T.; Fujishima, H.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. I* **1995**, 1883-1888.
- (36) Takeuchi, M.; Kijima, H.; Hamachi, I.; Shinkai, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 699-705.
- (37) Toma, H. E.; Araki, K. *J. Chem. Research-S* **1990**, 82-83.
- (38) Toma, H. E.; Morino, L. A. *J. Therm. Anal.* **1990**, *36*, 7-15.
- (39) Araki, K.; Toma, H. E. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 293-296.
- (40) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297*, 301-307.
- (41) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 9-17.
- (42) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Photochem. Photobiol. (A)* **1994**, *83*, 245-250.
- (43) Araki, K.; Santos, P. S.; Toma, H. E. *Spectrosc. Lett.* **1993**, *26*, 1417-1426.
- (44) Araki, K.; Toma, H. E. *J. Chem. Research-S* **1994**, 290-290.
- (45) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205-210.
- (46) Araki, K.; Santos, P. S.; Deoliveria, L. F. C.; Toma, H. E. *Spectrosc. Lett.* **1995**, *28*, 118-126.

- (47) Constantino, V. R. L.; Toma, H. E.; Deoliveira, I. F. C.; Santos, P. S. *J. Raman Spectrosc.* **1992**, *23*, 629-632.
- (48) Blom, N.; Odo, J.; Nakamoto, K.; Strommen, D. P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*.
- (49) Mallick, P. K.; Danzer, G. D.; Strommen, D. P.; Kincaid, J. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5628.
- (50) Spiro, T. G.; Czernuszewicz, R. S.; Li, X.-Y. *Coord. Chem. Revs.* **1990**, *100*, 541.
- (51) Araki, K.; Toma, H. E. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 1577-1583.
- (52) Araki, K.; Araujo, A. L.; Toyama, M. M.; Franco, M.; Azevedo, C. M. N.; Angnes, L.; Toma, H. E. *J. Porph. & Phthalocyanines* **1998**, *2*, 467-472.
- (53) Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Adv. Materials* **1995**, *7*, 554-559.
- (54) Araki, K.; Silva, C. A.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; Medeiros, M. H. G.; Di Mascio, P. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 269-273.
- (55) Kalyanasundaram, K. *Academic Press: New York* **1992**, pp 399.
- (56) Kalyanasundaram, k. *Academic Press Inc.: New York* **1992**, pp 105.
- (57) Kalyanasundaram, K. *Academic Press: London* **1992**.
- (58) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- (59) Voet, D.; Voet, J. G. *Biochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1990.
- (60) Bonnett, R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19-33.
- (61) Bonnett, R.; Charlesworth, P.; Djelal, B. D.; Foley, S.; McGarvey, D. J.; Truscott, T. G. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1999**, 325-328.
- (62) Machado, A. E. H. *Quím. Nova* **2000**, *23*, 237-243.
- (63) Sutedja, T. G.; Postmus, P. E. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1996**, *36*, 199-204.
- (64) Kostron, H.; Obwegeser, A.; Jakober, R. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1996**, *36*, 157-168.
- (65) Chirvony, V. S.; Galievsky, V. A.; Kruk, N. N.; Dzhagarov, B. M.; Turpin, P. Y. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1997**, *40*, 154-162.
- (66) Juarranz, A.; Villanueva, A.; Diaz, V.; Canete, M. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1995**, *27*, 47-53.
- (67) Jasuja, R.; Jameson, D. M.; Nishijo, C. K.; Larsen, R. W. *J. Phys. Chem. (B)* **1997**, *101*, 1444-1450.
- (68) Marincola, F. C.; Casu, M.; Saba, G.; Lai, A.; Lincoln, P.; Norden, B. *Chem. Phys.* **1998**, *236*, 301-308.

- (69) Haq, I.; Lincoln, P.; Suh, D. C.; Norden, B.; Chowdhry, B. Z.; Chaires, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4788-4796.
- (70) Satyanarayana, S.; Dabrowiak, J. C.; Chaires, J. B. *Biochem.* **1992**, *31*, 9319-9324.
- (71) Holmlin, R. E.; Yao, J. A.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 174-189.
- (72) Franklin, S. J.; Treadway, C. R.; Barton, J. K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5198-5210.
- (73) Hiort, C.; Lincoln, P.; Norden, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3448-3454.
- (74) Collins, J. G.; Sleeman, A. D.; Aldrich-Wright, J. R.; Greguric, I.; Hambley, T. W. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3133-3141.
- (75) Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1994**, *91*, 5315-5319.
- (76) Toma, H. E.; Serrasqueiro, R. M.; Rocha, R. C.; Demets, G. J. F.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Ribeiro, P. E. A.; Donnici, C. L. *J. Photochem. Photobiol. (A)* **2000**, *135*, 185-191.
- (77) Onuki, J.; Ribas, A. V.; Medeiros, M. H. G.; Araki, K.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; DiMascio, P. *Photochem. Photobiol.* **1996**, *63*, 272-277.
- (78) Ravanat, J. L.; Cadet, J.; Araki, K.; Toma, H. E.; Medeiros, M. H. G.; Di Mascio, P. *Photochem. Photobiol.* **1998**, *68*, 698-702.
- (79) Gorman, A. A.; Rodgers, M. A. J. *Singlet Oxygen*; Scaiano, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton,, 1989; Vol. Vol. II, pp 229-247.
- (80) Adler, A. D.; Shergali, W.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-&.
- (81) Fleischer, E. B.; Shachter, A. M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763-3769.
- (82) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334-3341.
- (83) Gouterman, M. *Academic Press, N.Y.* **1979**, *III*, cap. 1.
- (84) Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-&.
- (85) Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139.
- (86) Kadish, K. M.; Araullo, C.; Maiya, G. B.; Sazou, D.; Barbe, J. M.; Guillard, R. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2528-2533.
- (87) Kalyanasundaram, K. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244.
- (88) Nikolaou, S.; Uemi, M.; Toma, H. E. *Spectrosc. Lett.* **2001**, *34*, 267-277.
- (89) Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *237*, 159-162.
- (90) Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *John Wiley Sons, Inc.* .
- (91) Balzani, V. S., F. *J. Chem. Educ* **1983**, *60*, 814-823.
- (92) Demas, J. N. *J. Chem. Educ* **1983**, *60*, 803-808.

- (93) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 113-262.
- (94) Hochstrasser, R. M.; Kasha, M. *Photochem. Photobiol.* **1964**, 3, 317-331.
- (95) Pinnick, D. V.; Durham, B. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1440-1445.
- (96) Hartmann, P.; Leiner, M. J. P.; Draxler, S.; Lippitsch, M. E. *Chem. Phys.* **1996**, 207, 137-146.
- (97) Zaleski, J. M.; Chang, C. K.; Leroi, G. E.; Cukier, R. I.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3564-3565.
- (98) Araki, K.; Losco, P.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Toma, H. E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:* **2001**.
- (99) Flamigni, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ventura, B.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 661-667.
- (100) Allen, C. M.; Sharman, W. M.; La Madeleine, C.; Weber, J. M.; Langlois, R.; Ouellet, R.; van Lier, J. E. *Photochem. Photobiol.* **1999**, 70, 512-523.
- (101) Hamblin, M. R.; Newman, E. L. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1994**, 26, 45-56.
- (102) Webber, J.; Herman, M.; Kessel, D.; Fromm, D. *Langenbecks Arch. Surg.* **2000**, 385, 299-304.
- (103) Uehlinger, P.; Zellweger, M.; Wagnieres, G.; Juillerat-Jeanneret, L.; van den Bergh, H.; Lange, N. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **2000**, 54, 72-80.
- (104) Dimascio, P.; Bechara, E. J. H.; Medeiros, M. H. G.; Briviba, K.; Sies, H. *FEBS Lett.* **1994**, 355, 287-289.
- (105) Hamblin, M. R.; Newman, E. L. *J. Photochem. Photobiol. (B)* **1994**, 23, 3-8.
- (106) Morin, A. M.; Xu, W. Y.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *J. Fluoresc.* **2000**, 10, 7-12.
- (107) Schmidt, R.; Seikel, K.; Brauer, H. D. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4507-4511.