Universidade de São Paulo
1909
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

File

**QUÍMICA SUPRAMOLECULAR DE HETERODÍMEROS
CONSTITUÍDOS POR METALOPORFIRINAS CATIÔNICAS
PLANARES E NÃO PLANARES E METALOFALOCIANINAS
ANIÔNICAS**

Marcela Gerardo Ribeiro

TESE DE DOUTORAMENTO

Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini

ORIENTADOR

São Paulo

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005347

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Ribeiro, Marcela Gerardo
R484q Química supramolecular de heterodímeros constituídos
por metaloporfirinas catiônicas planares e não planares e
metaloftalocianinas aniônicas / Marcela Gerardo Ribeiro. --
São Paulo, 2003.
291p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Azzellini, Gianluca Camillo

1. Fotoquímica inorgânica 2. Fotofísica 3. Compostos de
coordenação : Química inorgânica 4. Porfirina : Química
orgânica I. T. II. Azzellini, Gianluca Camillo, orientador.

546.55 CDD

***“Química Supramolecular de Heterodímeros
Constituídos por Metaloporfirinas Catiônicas Planares
e Não Planares e Metaloftalocianinas Aniônicas”***

MARCELA GERARDO RIBEIRO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. GIANLUCA CAMILLO AZZELLINI
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ – USP

Prof. Dr. JOSEF WILHELM BAADER
IQ – USP

Prof. Dr. OSVALDO ANTÔNIO SERRA
FFCLRP – USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BATISTA
UFSCar

SÃO PAULO
11 DE ABRIL DE 2003.

Aos meus pais,
pelo apoio incondicional

Ao Fernando,
pelo amor e dedicação

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã pelo carinho, apoio e confiança.

Ao Fernando pelo amor, compreensão e dedicação.

Ao prof. Gianluca Camillo Azzellini pela orientação segura durante todos esses anos.

Ao Rodrigo pela convivência animada no laboratório e ajuda tão importante no começo desse trabalho.

Ao Jorginho pelos conselhos e ajuda durante esses anos.

À Patrícia Dias e à Patrícia Moutinho pela amizade e companhia constantes.

À Renata, Edgard e Sandra pela amizade sincera desde a graduação.

Ao Wendel, Marcos, Melina, Christian, César, Marcos, Sofia, Ana Lúcia e Fernando Dutra pela amizade e convivência sempre tão agradável.

Ao Gianluca e à Amélia pela amizade durante esses anos.

Ao José Geraldo, pela ajuda na dedução das equações do método aplicado na determinação das constantes de associação.

Ao Erick, sempre disposto a resolver problemas de informática.

À prof^a. Maria Regina pelas conversas sempre descontraídas.

À Cida por sua disposição e por ser tão prestativa.

À Ivone por preservar a limpeza e a ordem do laboratório.

À Alzilene pelos serviços prestados.

Aos colegas do B2T.

Aos profs do bloco 2T: Henrique, Koiti, Ana Maria, Neyde, Vera e Denise, pelos reagentes e equipamentos compartilhados. À prof^a. Viktória pela busca e sugestão de artigos relevantes a este trabalho.

Às prof^a. Nina Coichev e Sílvia Serrano pelo uso irrestrito do laboratório.

Ao prof. Frank Quina e ao Paulo pela assessoria durante o uso do equipamento de fotólise por pulso de laser.

Ao prof. Etelvino Bechara, aos seus alunos e à Adriana pelo empréstimo do espectrofluorímetro.

Ao prof. Lique (L. H. Catalani) pelo auxílio nos experimentos para caracterização da emissão fosforescente na região do infravermelho próximo.

Ao prof. Politi pelo empréstimo do espectrofluorímetro e pela cubeta utilizada para degaseificar as amostras.

Ao prof. Ornellas e especialmente ao Leo pela otimização da estrutura das porfirinas, através de cálculos de modelagem molecular.

Aos profs do B5, Liliana, Cláudio e Paulo Olivato, e ao Fejfar e Laércio pelos empréstimos de Br₂ e solventes.

À prof^a. Helena Ferraz, ao Luiz Fernando e ao Joaquim pelo empréstimo de reagentes e pela receptividade.

Aos prof. Hermi pela convivência durante o uso do espectrofluorímetro.

Aos funcionários da Central Analítica: Miriam, Fernando, Márcio e Alessandra pelas incontáveis tentativas e pelos espectros de RMN obtidos.

Aos funcionários da SPG pelo cuidado e eficiência.

Ao Fernando pela revisão gramatical do trabalho.

Ao Rodrigo pela leitura crítica da tese.

À Fapesp pela bolsa concedida.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Compostos porfirínicos desempenham uma grande variedade de funções em sistemas biológicos. Em particular, no processo de respiração e na fotossíntese, dois ou mais macrociclos porfirínicos encontram-se próximos na mesma estrutura protéica. A proximidade e a orientação entre os macrociclos são importantes no tipo de função desempenhada; a disposição cofacial entre os macrociclos é um dos fatores responsáveis pelo processo de transferência de elétrons que ocorre nos fotossistemas de organismos fotossintetizantes.

Vários estudos têm sido realizados *in vitro*, com o objetivo de entender o efeito da proximidade e orientação entre os macrociclos nos processos de transferência eletrônica fotoinduzida que ocorrem durante a fotossíntese. Uma das maneiras de construir sistemas miméticos capazes de armazenar luz e transferir elétrons consiste na **formação de pares iônicos entre moléculas que apresentam cargas opostas.**

Apesar da maior versatilidade desses sistemas, não existem estudos sistemáticos que avaliem os efeitos estruturais provenientes da funcionalização dos macrociclos porfirínicos no processo de formação e nas propriedades espectroscópicas de pares iônicos.

Esse trabalho apresenta um estudo sobre a formação de pares iônicos entre metaloftalocianinas aniônicas e uma nova classe de porfirinas catiônicas planares e não planares.

Através da determinação dos valores das constantes de formação dos heterodímeros, procurou-se avaliar como as características estruturais/eletrônicas dos substituintes β - e meso- do anel se refletem no processo de formação e nas propriedades espectroscópicas dos agregados. Esses estudos foram realizados em diferentes solventes/misturas de solventes e em diferentes forças iônicas, de modo que foi possível avaliar como a mudança do solvente ou da concentração de eletrólito adicionado se reflete no processo de associação entre espécies de carga oposta.

As porfirinas não planares utilizadas derivam de uma classe de porfirinas planares que apresentam grupos benzílicos substituídos ligados aos grupos piridínicos presentes nas posições meso do

macrociclo porfirínico; oito átomos de bromo ligados nas posições β -pirrólicas do macrociclo causam a distorção do anel.

A introdução de 8 átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do macrociclo porfirínico provoca alterações nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas das porfirinas, comparando-se as porfirinas β -octabromadas e seus respectivos análogos não bromados. Essas alterações são decorrentes, tanto da distorção do anel, como do efeito de átomo pesado exercido pelos átomos de bromo. Como principais alterações pode-se citar: **(i)** deslocamento batocrômico dos máximos de absorção e emissão; **(ii)** redução significativa nos valores de Φ_{fl} ; **(iii)** maiores deslocamentos de Stokes; **(iv)** diminuição nos valores dos tempos de vida do estado excitado triplete; e **(v)** em função do tipo de solvente empregado, observa-se a coexistência de duas espécies distintas no estado excitado triplete que decaem com tempos de vida distintos.

Os valores de K_{PI} obtidos demonstraram que a associação entre as porfirinas catiônicas e as ftalocianinas aniônicas é dependente de uma série de fatores, e pode ser modulada alterando-se o tipo de substituinte ligado ao macrociclo porfirínico e as características do meio, tais como o tipo de solvente empregado e a força iônica do meio.

Os estudos de associação realizados em DMSO demonstraram que **(i)** a presença do resíduo benzílico traz interações hidrofóbicas adicionais significativas ao processo de associação; **(ii)** o impedimento estérico decorrente do maior volume do *meso*-substituinte predomina sobre os efeitos eletrônicos dos grupos ligados na posição *para* do anel benzílico; e **(iii)** diferenças na magnitude da distorção da ligação Ni-N e Cu-N para fora do plano, em função da ligação axial a uma molécula de DMSO, se refletem nos valores de K_{PI} .

A partir dos estudos realizados em diferentes misturas de solventes, pôde-se constatar que **(i)** mudanças na esfera de solvatação das porfirinas em meios com maior concentração de H_2O alteram os valores de K_{PI} ao longo da série de porfirinas estudadas; e **(ii)** a formação de dímeros de ftalocianina compete com a formação do heterodímero ftalocianina/porfirina.

O controle da força iônica do meio produz alterações significativas nos valores de K_{PI} ao longo da série de porfirinas

estudadas. A partir desses experimentos foi possível avaliar o efeito eletrônico dos grupos ligados na posição *para* do anel benzílico no processo de associação com as ftalocianinas, em relação à ZnTMPyP.

A introdução de átomos de bromo no macrociclo porfirínico produz uma série de alterações no processo de associação entre as porfirinas e as ftalocianinas. Durante a associação entre as ftalocianinas e as Zn(II)porfirinas β -octabromadas que apresentaram maiores desvios com relação à planaridade do anel, observou-se a formação de uma espécie trimérica constituída por duas moléculas de porfirina e uma molécula de ftalocianina. Uma vez que ambos os macrociclos encontram-se coordenados axialmente a uma molécula de DMSO, que inviabiliza a formação de um trímero onde os macrociclos se encontram dispostos cofacialmente, este trímero deve ser formado a partir de uma sobreposição parcial entre os macrociclos de carga oposta.

Os estudos de fluorescência demonstraram que ocorre uma eficiente supressão da fluorescência da Zn(II)porfirina após a adição de ftalocianina no meio. Demonstraram ainda que esta supressão ocorre através de um processo estático, devido à formação de um complexo de estado fundamental.

A avaliação preliminar dos resultados obtidos durante a caracterização do estado excitado triplete dos heterodímeros CuPcTS/ZnP indica que a espécie transiente monitorada na região de 700nm corresponde ao heterodímero presente em solução. Indica ainda que o estado excitado triplete do heterodímero apresenta um caráter de energia predominantemente da ftalocianina.

ABSTRACT

Macrocyclic tetrapyrroles, like porphyrin derivatives, occur biologically in many enzymes, heme compounds, and photosynthetic protein as chlorophyll. Particularly in the latter, two chlorophylls adopt a face-to-face conformation to form the so-called special pair, the efficient primary electron-donor in the photosynthetic apparatus. It is known that the cofacial arrangement of chlorophylls is a very important feature, because photosynthetic electron transfer process is a function of macrocycle separation and orientation.

The complexity of this process has prompted numerous studies of pairing donor-acceptor molecules to mimic the photosynthetic system and understand how the spatial orientation and proximity between the macrocycles affect the photoinduced electron transfer process.

Spontaneous aggregation between porphyrins and phthalocyanines bearing charged peripheral substituents occurs in solution, and thus, these molecules have been employed to study face-to-face heterodimer bound electrostatically. Despite the fact that these systems share many of the characteristics of naturally occurring special pair, there is no systematic study assessing the structural effects of functionalized porphyrin rings on the association process for anionic macrocycles.

This work reports a heterodimer formation between anionic phthalocyanines and a new class of cationic planar and non planar porphyrins. Heterodimers have been characterized by determining the formation equilibrium constants (K_{PI}) in different media and ionic strength.

The new class of non planar cationic Zn(II)porphyrins synthesized presents eight bromine atoms attached to the β -pyrrole position of the porphyrin ring, leading to a high degree of distortion. The planar cationic precursor presents substituted benzylic groups attached to the nitrogen atoms of the pyridyl residues located at the meso-porphyrin positions.

Both ring distortion and heavy atom effect caused by the introduction of bromine atoms at the macrocycle periphery cause many changes in the spectroscopic and photophysical properties, comparing to the planar precursor. The main differences observed are: **(i)** bathochromic shifts of absorption and emission maxima; **(ii)** lower fluorescence quantum yields; **(iii)** larger Stokes shifts; **(iv)** reduced

triplet lifetimes and; **(v)** depending on the solvent employed, it was observed the coexistence of two distinct species in the excited triplet state that posses different lifetimes.

According to the K_{PI} values obtained, it was inferred that the association process can be modulated by changing the *meso*- and β -substituent attached to the porphyrin ring, and altering medium characteristics.

The K_{PI} values obtained in DMSO solution suggest that steric hindrance from benzylic groups overwhelms the additional hydrophobic/eletronic effects from these *meso*-susbtituents.

When the ionic strength was kept constant, a decrease in the K_{PI} values was observed, as expected to the association between ionic species. It could be noted, therefore, that the additional hydrophobic contribution from benzylic substituent, and also the electronic characteristics of the small groups attached to the benzylic ring affect the association process.

From experiments carried out in solvent mixtures, it could be observed that, if the solvent dielectric constant increases, the K_{PI} values decrease. Likewise, changes in the porphyrin macrocycle solvation alter the K_{PI} value through the porphyrin serie studied. Additionally, as the water concentration increases, the phthalocyanine self-association process competes with heterodimer formation.

The introduction of bromine at ring periphery changes the association process. The K_{PI} values obtained to the heterodimer formed between the anionic phthalocyanines and the β -octabrominated porphyrins, are about 10 times smaller compared to the K_{PI} obtained using the planar precursor. It is a consequence of nonplanar distortion, that diminishes the cofacial approximation between the macrocycles. Additionally, heterotrimers can be formed by altering the porphyrin concentration - this behavior was not found to the aggregates formed between the phthalocyanines and the planar precursor derivatives at the same condition.

Emission studies evidence a ground state complex formation, since the phthalocyanine quenches the Zn(II)porphyrin fluorescence through a static process. The preliminary results obtained to the heterodimer triplet characterization showed that the heterodimer excited triplet state is more delocalized on the phthalocyanine moiety.

ABREVIATURA

Bu ₄ NBr	brometo de tetrabutilamônio
CuPcTS	Cobre(II) 4,4',4'',4'''-tetra(sulfonato)ftalocianina, sal de sódio
CuTBzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)porfirina, Cobre(II)
β-Br ₈ (CuTBzPyP)	5,10,15,20-tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)-2,3,7,8,12,13,17,18-β-octabromoporfirina, Cobre(II)
CuTMPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)porfirina, Cobre(II)
β-Br ₈ (CuTMPyP)	5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-2,3,7,8,12,13,17,18-β-octabromoporfirina, Cobre(II)
CuTNO ₂ BzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-nitro)benzilpiridínio-4-il) porfirina, Cobre(II)
β-Br ₈ (CuTNO ₂ BzPyP)	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-nitro)benzilpiridínio-4-il)-2,3,7,8,12,13,17,18-β-octabromoporfirina, Cobre(II)
CuTPP	5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirina, Cobre(II)
β-Br ₈ (CuTPP)	5,10,15,20-tetrakis(fenil)-2,3,7,8,12,13,17,18-β-octabromoporfirina, Cobre(II)
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	dimetilsulfóxido deuterado
D ₂ O	óxido de deutério
E _T	energia do estado triplete
EtOH	álcool etílico
H ₂ TAMPP	5,10,15,20-tetrakis(trimetilaminofenil)-porfirina
H ₂ TBzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)-porfirina
H ₂ TMeOBzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-metoxi)benzilpiridínio-4-il)-porfirina
H ₂ TMPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina
H ₂ TMPP	5,10,15,20-tetrakis(mesitil)-porfirina
H ₂ TNO ₂ BzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-nitro)benzilpiridínio-4-il)-porfirina
H ₂ TPnPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-pentilpiridínio-4-il)-porfirina
H ₂ TPP	5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirina
H ₂ TPPS	5,10,15,20-tetrakis(sulfonatofenil)-porfirina

ZnTNO ₂ BzPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-nitro)benzilpiridínio-4-il) porfirina, Zinco(II)
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	5,10,15,20-tetrakis(1-(4-nitro)benzilpiridínio-4-il)-2,3,7,8,12,13,17,18- β -octabromoporfirina, Zinco(II)
ZnTPnPyP	5,10,15,20-tetrakis(1-pentilpiridínio-4-il)porfirina, Zinco(II)
ZnTPP	5,10,15,20-tetrakis(fenil)porfirina, Zinco(II)
β -Br ₈ (ZnTPP)	5,10,15,20-tetrakis(fenil)-2,3,7,8,12,13,17,18- β -octabromoporfirina, Zinco(II)
ZnTPPS	5,10,15,20-tetrakis(sulfonatofenil)-porfirina, Zinco(II)
ϵ	absortividade por mol
δ	deslocamento químico
Φ_{fl}	rendimento quântico de fluorescência
$\lambda_{máx.}$	comprimento de onda de máxima absorção
Φ_P	rendimento quântico de fosforescência
τ_s	tempo de vida do estado singlete
Φ_T	rendimento quântico de formação do estado tripleto
τ_T	tempo de vida do estado tripleto

ESTRUTURA DAS FTALOCIANINAS

TERMINOLOGIA EMPREGADA

Base Livre

Monoprotonada ou
Monoácida

Diprotonada ou
Diácida

Metalada

ESTRUTURA DAS PORFIRINAS PIRIDÍNIO SUBSTITUÍDAS

R=

CH₃

M= H, H

H₂TMPyP

Zn

ZnTMPyP

Pd

PdTMPyP

H₂TBzPyP

ZnTBzPyP

PdTBzPyP

H₂TNO₂BzPyP

ZnTNO₂BzPyP

PdTNO₂BzPyP

H₂TMeOBzPyP

ZnTMeOBzPyP

PdTMeOBzPyP

CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃

H₂TPnPyP

ZnTPnPyP

ESTRUTURA DAS PORFIRINAS β -OCTABROMADAS

R=

CH₃

M= H, H
Zn
Cu

β -Br₈ (H₂TMPyP)

β -Br₈ (ZnTMPyP)

β -Br₈ (CuTMPyP)

β -Br₈ (H₂TBzPyP)

β -Br₈ (ZnTBzPyP)

β -Br₈ (CuTBzPyP)

β -Br₈ (H₂TNO₂BzPyP)

β -Br₈ (ZnTNO₂BzPyP)

β -Br₈ (CuTNO₂BzPyP)

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

APRESENTAÇÃO DA TESE

Este trabalho contém 7 capítulos e dois apêndices.

O Capítulo I tem por finalidade apresentar ao leitor aspectos gerais sobre o processo fotossintético, bem como diferentes sistemas que mimetizam o *special pair* da fotossíntese.

Os Capítulos II a V encontram-se divididos em 3 itens principais: Introdução, Materiais e Métodos e Resultados e Discussão.

Os Capítulos II, III e IV apresentam a síntese e caracterização das propriedades espectroscópicas e fotofísicas das porfirinas estudadas. O capítulo V reporta o estudo de formação de heterodímeros entre as porfirinas e ftalocianinas.

O Capítulo VI apresenta uma síntese dos resultados obtidos.

A bibliografia citada ao longo de todo o texto encontra-se no Capítulo VII.

Os Apêndices I e II encontram-se subdivididos da mesma maneira que os Capítulos II, III, IV e V. A bibliografia relacionada ao assunto abordado encontra-se listada ao final do Apêndice.

ÍNDICE

I. PORFIRINAS E SISTEMAS BIOLÓGICOS	1
I.1. O PROCESSO FOTOSSINTÉTICO	3
I.1.1. Centro de Reação Fotossintético	6
I.1.2. Alteração Conformacional do Macrociclo Porfirínico	8
I.2. FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL	13
I.3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	17
II. SÍNTESE DOS LIGANTES PORFIRÍNICOS, DOS METALOCOMPLEXOS E DOS DERIVADOS β-OCTABROMADOS	21
II.1. INTRODUÇÃO	21
II.1.1. Síntese de Porfirinas <i>meso</i> -Piridínio Substituídas	21
II.1.2. Síntese de Porfirinas β -Substituídas	26
II.2. MATERIAIS E MÉTODOS	31
II.2.1. Reagentes	31
II.2.2. Sínteses	32
II.2.2.1. Síntese da H_2TMPyP	33
II.2.2.2. Síntese da $H_2TBzPyP$	33
II.2.2.3. Síntese da H_2TNO_2BzPyP	33
II.2.2.4. Síntese da $H_2TMeOBzPyP$	34
II.2.2.5. Síntese da $H_2TC_5H_{11}PyP$	34
II.2.2.6. Síntese da Zn(II)Porfirina	34
II.2.2.7. Síntese da Cu(II)Porfirina	35
II.2.2.8. Síntese da Pd(II)TMPyP	36
II.2.2.9. Síntese da Pd(II)TBzPyP	36
II.2.2.10. Síntese da PdTMeOBzPyP e PdTNO ₂ BzPyP	37
II.2.2.11. Síntese do complexo $cis-[Pd(H_2O)_2(DMSO)_2](NO_3)_2$	38
II.2.2.12. Síntese das Metaloporfirinas Catiônicas β -Octabromadas	39
II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
II.3.1. Porfirinas Piridínio Substituídas e Seus Metaloderivados de Zn, Cu e Pd	42
II.3.1.1. Caracterização das Porfirinas Piridínio Substituídas por RMN- ¹ H	45
II.3.2. Porfirinas Piridínio Substituídas β -Octabromadas	53
II.3.2.1. Caracterização das Porfirinas Piridínio Substituídas β -Octabromadas por RMN- ¹ H	56
III. PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS METALOPORFIRINAS E DE SEUS DERIVADOS β-OCTABROMADOS	63
III.1. INTRODUÇÃO	63
III.1.1. Espectros Eletrônicos de Absorção UV-Vis	63
III.1.2. Espectros Eletrônicos de Emissão	66
III.1.2.1. Emissão de Compostos Porfirínicos	70

III.2. MATERIAIS E MÉTODOS	72
III.2.1. Instrumentação	72
III.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção: Determinação da Absortividade Por Mol dos Compostos Porfirínicos	72
III.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão	73
III.2.3.1. Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência	73
III.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
III.3.1. Espectros de Absorção das Porfirinas Piridínio Substituídas e Seus Derivados β -Octabromados	75
III.3.1.1. Determinação da Absortividade por Mol dos Compostos Porfirínicos	86
III.3.2. Propriedades de Emissão das Porfirinas Piridínio Substituídas e de Seus Derivados β -Octabromados	94
III.3.2.1. Propriedades de Emissão a 77K	103
III.3.2.2. Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência (Φ_F)	107
 IV. CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE DAS METALOPORFIRINAS E DE SEUS DERIVADOS β-OCTABROMADOS	 110
IV.1. INTRODUÇÃO	110
IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS	114
IV.2.1. Instrumentação	114
IV.2.2. Linha de Ar	114
IV.2.3. Fotólise por Pulso de Laser	115
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
IV.3.1. Caracterização do Estado Excitado Triplete das Porfirinas em H ₂ O	117
IV.3.2. Caracterização do Estado Excitado Triplete em DMSO	124
 V. HETERODÍMEROS CONSTITUÍDOS POR PORFIRINAS CATIÔNICAS E FTALOCIANINAS ANIÔNICAS	 132
V.1. INTRODUÇÃO	132
V.1.1. Pares Iônicos Formados por Complexos Metálicos	133
V.1.2. Pares Iônicos Formados Por Macrociclos Tetrapirrólicos	135
V.1.3. Constantes de Formação de Pares Iônicos	139
V.1.4. Metaloftalocianinas: Aspectos Gerais	144
V.2. MATERIAIS E MÉTODOS	147
V.2.1. Instrumentação	147
V.2.2. Determinação da Absortividade Por Mol das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)	147
V.2.3. Determinação das Constantes de Autoagregação das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)	148
V.2.4. Titulação Espectrofotométrica	150
V.2.5. Determinação do K _{PI} e da Estequiometria do Par Iônico	151
V.2.6. Titulação Fluorimétrica	155
V.2.7. Caracterização do Estado Excitado Triplete dos Heterodímeros	156

V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
V.3.1. Caracterização das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)	157
V.3.2. Efeito do <i>meso</i> -Substituinte na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	165
V.3.3. Efeito do Metal na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	175
V.3.4. Efeito do Solvente no Processo de Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	182
V.3.5. Efeito da Força Iônica no Processo de Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	192
V.3.6. Efeito do β -Substituinte na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	199
V.3.7. Caracterização Fluorimétrica dos Heterodímeros Formados entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	211
V.3.8. Caracterização do Estado Excitado Triplete dos Heterodímeros Formados entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas	214
 VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS	 219
 VII. BIBLIOGRAFIA	 228
 APÊNDICE I	 245
 APÊNDICE II	 273

I. PORFIRINAS E SISTEMAS BIOLÓGICOS

O nome porfirina tem sua origem na Grécia antiga. Naquela época, a palavra *porphura* era utilizada para definir a cor púrpura. Esta definição traduz uma característica peculiar da grande maioria dos compostos porfirínicos: a sua cor púrpura¹.

Quimicamente, o nome porfirina é dado a uma família de compostos intensamente coloridos, de origem natural ou sintética, que apresenta em comum uma estrutura principal, constituída por 20 átomos de carbono e 4 átomos de nitrogênio. Estes átomos, por sua vez, encontram-se distribuídos em uma estrutura aromática formada por 4 unidades pirrólicas, unidas entre si por um átomo de carbono. A esta estrutura básica também se dá o nome de porfina. A Figura I.1 apresenta a estrutura básica do anel porfirínico e a numeração recomendada pela IUPAC².

As porfirinas que apresentam átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios 21 e 23 do anel são chamadas de base livre. A substituição destes átomos de hidrogênio por um íon metálico, coordenado aos quatro nitrogênios do anel, origina a metaloporfirina.

Figura I.1. Estrutura básica do anel porfirínico não substituído².

Macrosciclos tetrapirrólicos encontram-se associados a diversas proteínas, atuando em diferentes processos enzimáticos. Estão presentes, por exemplo, nas proteínas do grupo heme (ferroporfirinas) e nas proteínas fotossintéticas (clorofilas e feofitinas)³.

As porfirinas e outros macrociclos tetrapirrólicos presentes em sistemas biológicos são encontrados na sua forma base livre (intermediários biossintéticos de feofitinas) ou complexados a íons ferro (hemoglobina, mioglobina), magnésio (clorofila), cobalto (vitamina B₁₂), níquel (cofator F₄₃₀) e cobre (pigmentos). Alguns destes macrociclos são apresentados na Figura I.2.

Figura I.2. Estruturas da ferro protoporfirina IX e da clorofila b.

As funções biológicas de compostos tetrapirrólicos são bastante variadas. Participam do transporte de O₂ pelo organismo (hemoglobina), armazenagem de O₂ nos músculos (mioglobina), captação e transporte de energia luminosa (complexo antena), conversão de energia solar em energia química (centro de reação fotossintético), transferência de elétrons na cadeia de respiração celular (citocromo c oxidase), redução de oxigênio (oxidases), além de um extenso número de reações enzimáticas (peroxidases, catalases, citocromo P₄₅₀, etc)³.

Observa-se na Figura I.2 que são alterações na estrutura básica do anel que conferem a esses macrociclos esta ampla gama de funções em sistemas biológicos.

Dentre os diversos processos biológicos citados acima, o processo fotossintético será abordado com mais detalhes nas páginas a seguir.

I.1. O PROCESSO FOTOSSINTÉTICO

A luz solar é a fonte direta e indireta de toda a energia metabólica que garante a manutenção da vida no planeta Terra.

A fotossíntese é o processo através do qual cianobactérias, algas e vegetais, captam energia luminosa e a convertem na energia química necessária para gerar hidratos de carbono e O_2 a partir de CO_2 e H_2O ³, ⁴. O processo químico global pode ser representado pela equação abaixo:

Figura I.3. Representação global do processo fotossintético em vegetais.

A reação da Figura I.3 descreve o resultado final de uma seqüência bastante complexa de reações, algumas fotoquímicas (dependentes da energia solar) e outras que ocorrem no escuro⁵.

Essa seqüência de reações ocorre nos chamados fotossistemas que, por sua vez, são compostos por um aparato antena e um centro de reação. Enquanto cianobactérias, algas e vegetais apresentam dois fotossistemas (PS-I e PS-II)⁶, bactérias fotossintetizantes verdes e púrpuras apresentam somente um fotossistema⁷. Essa diferença estrutural deve-se ao fato de que estas bactérias não geram O_2 como produto final da fotossíntese.

De modo geral, o processo fotossintético pode ser dividido em 3 etapas⁸.

A primeira etapa consiste na captação da energia luminosa por um sistema antena (ou aparato antena) e transferência desta energia a um determinado centro de reação fotossintético.

O sistema antena é constituído por um agregado que contém centenas de moléculas de clorofila, carotenóides e ficobilinas. As clorofilas são as moléculas encontradas em maior quantidade neste sistema e absorvem luz nas regiões entre 440nm-450nm e 650-700nm. Os carotenóides e ficobilinas são encontrados em menor quantidade e apresentam absorção na região de 500nm-600nm. Esta associação permite que o aparato fotossintético absorva luz em praticamente toda a

extensão do visível do espectro eletromagnético. A Figura I.4 apresenta as estruturas do carotenóide e da ficobilina.

Figura I.4. Estrutura de moléculas antena.

A segunda etapa do processo fotossintético consiste na transferência de elétrons ao longo do centro de reação, produzindo uma separação de cargas e convertendo a energia luminosa em energia química. A estrutura do centro de reação e os eventos relacionados à transferência de elétrons serão abordados separadamente no item I.1.1 deste capítulo.

A terceira etapa é a chamada etapa escura da fotossíntese, que por sua vez, consiste na utilização da energia química gerada para redução do CO₂ a carboidratos.

A Figura I.5 apresenta o chamado esquema Z da fotossíntese, com a representação de todas as etapas do processo fotossintético em vegetais.

Figura I.5. Esquema Z da fotossíntese de vegetais³.

Após a absorção de fótons pelo sistema antena do PS-II, ocorre um processo de transferência de energia até o pigmento P_{690} . Através de sucessivas reações de transferência de elétrons, o P_{690} excitado transfere elétrons para a molécula aceitadora Q.

O pigmento P_{690} é então reduzido por um complexo de $Mn(III)/Mn(II)$, representado pela letra Z na figura acima. A oxidação da água transfere elétrons para Z, reoriginando Z na forma reduzida e formando O_2 .

A partir da molécula de quinona, representada pela letra Q na figura acima, os elétrons são sucessivamente transferidos para uma plastoquinona, um citocromo, e finalmente para oceptor final do PS-II, representado como PC, e que corresponde a uma molécula de plastocianina.

Esta plastocianina transfere os elétrons para o PS-I, que transfere o elétron para a molécula aceitadora X. Os elétrons são então transferidos através de uma série de moléculas redutoras, incluindo proteínas de Fe-S e a enzima ferredoxina NADP redutase, para então ocorrer a redução de CO_2 a $(CH_2O)_n$.

I.1.1. Centro de Reação Fotossintético

O estudo do processo fotossintético entrou em uma nova fase a partir de 1984, com a publicação detalhada da estrutura do centro de reação fotossintético (RC) da bactéria *Rhodopseudomonas viridis* determinada por cristalografia de raio-X⁹.

Pesquisadores puderam mais facilmente correlacionar função e estrutura dos pigmentos que participam do processo de transferência de elétrons fotoinduzida, que gera a separação de cargas no RC. Sob vários aspectos houve progresso na compreensão de como, através do processo fotossintético, bactérias e vegetais convertem energia luminosa em energia química armazenada¹⁰⁻¹³.

O centro de reação fotossintético dos vegetais localiza-se em um espaço intermembranoso da membrana tilacóide, no interior de organelas celulares denominadas cloroplastos. Neste ambiente lipoprotéico, encontram-se embebidas algumas moléculas orgânicas que são responsáveis pelo processo de transferência eletrônica⁵.

A Figura I.6 apresenta a estrutura do RC da *Rhodopseudomonas viridis*¹⁴.

Figura I.6. Estrutura do centro de reação fotossintético da *Rhodopseudomonas viridis*¹⁴.

O centro de reação fotossintético é constituído por duas clorofilas *a* dispostas cofacialmente e que formam a unidade denominada *special pair*; duas clorofilas *b*, duas feofitinas, duas quinonas e um carotenóide.

A unidade denominada de *special pair* também é chamada de P_{690} e/ou P_{700} (Figura I.5), e recebe esta denominação em função do comprimento de onda máximo que absorve.

A disposição cofacial entre os constituintes do *special pair* resulta em forte acoplamento eletrónico entre as clorofilas. Este acoplamento, associado à interação do dímero com a estrutura protéica, resulta em um deslocamento dos máximos de absorção do *special pair* para a região de menor energia do espectro. O fato deste dímero apresentar níveis energéticos na região de menor energia do espectro, comparado às outras moléculas constituintes do sistema antena, tem por finalidade facilitar e maximizar o processo de transferência de energia de qualquer molécula excitada do sistema antena para o *special pair*. Daí a importância tanto da composição como da orientação das moléculas que formam o *special pair*¹⁵.

O processo de transferência eletrônica fotoinduzida propriamente dito tem início quando o *special pair* (dímero de porfirinas dispostas cofacialmente) é excitado a seu estado singlete. Esta excitação ocorre preferencialmente através de transferência de energia por moléculas antena localizadas fora do espaço intermembranoso, mas pode ocorrer por absorção direta de luz pelo *special pair*.

Após a excitação, ocorrem etapas sucessivas de transferência de elétrons na seguinte ordem: *special pair* → clorofila *b* → feofitina → quinona A → quinona B. O rendimento quântico deste processo tem valor unitário e tempo de vida de aproximadamente 100 μs^{10, 14}.

Este processo de transferência gera um potencial elétrico ao longo da membrana e um gradiente de prótons que então dá início à etapa de reações do escuro da fotossíntese, descritas anteriormente e representadas na Figura I.5.

Enquanto a transferência eletrônica ocorre pelo lado direito do centro de reação, o lado esquerdo é responsável pela preservação do mesmo^{16, 17}. A eventual formação do estado triplete dos constituintes do *special pair* é suprimida por moléculas de carotenóide presentes somente no lado esquerdo do RC. Através de um processo de transferência de energia, o estado excitado triplete da clorofila é suprimido, e o carotenóide no estado excitado triplete decai para o estado fundamental, evitando a fotoprodução de O₂ singlete a partir do estado excitado triplete das moléculas de clorofila. Devido a sua alta reatividade, a presença de O₂ singlete causaria danos irreversíveis ao sistema.

I.1.2. Alteração Conformacional do Macro ciclo Porfirínico

Dados de cristalografia demonstraram que as clorofilas dos sistemas antenas e dos RCs podem assumir diferentes conformações *in vivo* e *in vitro*. Demonstraram também que estes macrociclos adotam preferencialmente uma conformação não planar *in vivo*¹⁸.

Fatores como microambiente protéico, maior proximidade a determinados aminoácidos das cadeias protéicas, ligações axiais e ligações de hidrogênio ajudam a controlar e definir a conformação destes macrociclos porfirínicos em sistemas biológicos¹⁹.

Inicialmente, alguns estudos demonstraram que a orientação e a distância entre as moléculas constituintes tanto do sistema antena, como do RC, são importantes moduladores do processo de transferência eletrônica e de energia²⁰.

Observou-se também que pequenas variações na estrutura do anel, ou seja, distorções da sua forma planar, causam mudanças na orientação, distância e acoplamento eletrônico entre as moléculas de clorofila e, portanto, influenciam diretamente a velocidade da transferência eletrônica no RC fotossintético²¹.

A deformação do anel porfirínico não é uma característica exclusiva do sistema fotossintético; β -hemoglobina, citocromos do tipo c e peroxidases associadas a estruturas protéicas também apresentam distorção do anel porfirínico²².

Alguns estudos demonstraram que para porfirinas do grupo heme, a distorção é uma ferramenta para diferenciar a ligação entre O_2 ou CO com a hemoglobina e a mioglobina²³.

Estruturas tipicamente não planares são apresentadas na Figura I.7. As deformações são apresentadas somente para o macrociclo porfirínico; para fins de ilustração, os substituintes nas posições *meso* (posições 5,10,15,20 da Figura I.1) e β (2,3,7,8,12,13,17,18 da Figura I.1) do anel foram omitidos da representação abaixo²⁴.

Figura I.7. Deformações apresentadas por macrociclos porfirínicos: A- saddle; B- wave; C- ruffle; D- dome²⁴.

A descrição das diferentes conformações que a porfirina pode adotar é realizada com base no deslocamento das unidades pirrólicas e dos carbonos *meso* do macrociclo acima ou abaixo do plano do anel, assumindo inicialmente uma conformação totalmente planar.

A conformação *saddle* (macrociclo A, Figura I.7) é caracterizada pela distorção de pirróis opostos do macrociclo acima e abaixo do plano do anel. Nesse tipo de conformação, os carbonos β da mesma unidade pirrólica, encontram-se deslocados ambos acima ou abaixo do plano do anel²⁵.

O macrociclo porfirínico assume a conformação denominada *wave* (macrociclo B, Figura I.7) quando 2 pirróis opostos encontram-se um acima e outro abaixo do plano do anel porfirínico, respectivamente²⁶.

Na deformação do tipo *ruffle* (macrociclo C, Figura I.7), os carbonos *meso* adjacentes encontram-se um acima e outro abaixo do plano do anel, respectivamente. Nesse tipo de conformação, os carbonos β da mesma unidade pirrólica, também se encontram um acima e outro abaixo do plano do anel²⁷.

O macrociclo porfirínico assume a conformação denominada *dome* (macrociclo D, Figura I.7) quando os carbonos β de todas as unidades pirrólicas do macrociclo encontram-se abaixo do plano do anel. Essa distorção é pouco descrita na literatura e somente é observada quando o macrociclo encontra-se complexado a metais muito volumosos e que apresentam ligantes axiais²⁸.

A introdução, por exemplo, de grupos periféricos volumosos nas posições *meso* e β -pirrólicas do anel porfirínico²⁶ ou de íons metálicos muito grandes ou muito pequenos em relação à cavidade do macrociclo^{29, 30} provoca a distorção do anel e promove uma série de mudanças nas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas das porfirinas. A Figura I.8 apresenta a estrutura de um exemplo clássico de porfirina não planar que apresenta distorção do tipo *saddle*³¹.

Figura I.8. Estrutura da Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(fenil)-2,3,7,8,12,13,17,17- β -octabromoporfirina^{24, 32}.

Com o intuito de compreender melhor como a distorção da porfirina altera as propriedades redox, espectroscópicas e fotofísicas, tanto do estado fundamental como do estado excitado do macrociclo, uma grande variedade de porfirinas não planares vem sendo sintetizadas³³⁻³⁵.

A propriedade mais comumente reportada decorrente da distorção do anel é o deslocamento batocrômico das bandas do espectro de absorção UV-Vis, decorrente da mudança acentuada na diferença de energia HOMO-LUMO. São comuns deslocamentos de até 50nm da banda Soret, dependendo do grau de distorção introduzido no anel. As bandas Q muitas vezes apresentam deslocamentos batocrômicos maiores que os da banda Soret. Observa-se também um alargamento das bandas decorrente da distorção do anel^{36, 37}.

Ravikanth demonstrou que, para porfirinas não planares, ocorre uma diminuição do rendimento quântico e do tempo de vida do estado singlete, devido ao maior cruzamento intersistemas para o estado tripleto, favorecido pela distorção do anel³⁵.

Estudos envolvendo os estados excitados destas porfirinas não planares sugeriram, com base na complexidade dos espectros obtidos, que a excitação desta classe de moléculas pode promover um equilíbrio entre várias conformações possíveis decorrentes da distorção do anel. Isto implica que no estado excitado, a conformação mais estável pode ser diferente da adotada no estado fundamental^{35, 38}.

A possibilidade de alterar as propriedades fotofísicas destas moléculas através da distorção do anel, e o reflexo dessas novas propriedades do estado excitado, influenciam diretamente as propriedades de óptica não linear desta classe de compostos³⁹.

Em alguns casos, a distorção do anel leva à formação de moléculas quirais, como resultado da conformação do anel e dos substituintes que se encontram, na maioria das vezes, fora do plano⁴⁰.

Compostos porfirínicos β -halogenados apresentam propriedades espectroscópicas e eletroquímicas diferenciadas, como deslocamentos batocrômicos das bandas de absorção e alteração da estabilidade frente a processos redox, decorrentes da halogenação e da perda da planaridade⁴¹. A introdução de átomos de bromo que exercem efeitos de átomo pesado também altera as propriedades fotofísicas da molécula²².

Dentre os trabalhos que reportam a influência destas distorções do anel na química das porfirinas, a propriedade mais comumente explorada é a propriedade redox das porfirinas. Estudos inicialmente reportados por Fajer²¹ e Ravikanth³⁵, mostraram que porfirinas não planares são mais facilmente oxidadas e mais dificilmente reduzidas. Nesse caso a ZnOETPP foi utilizada para o estudo. Estudos mais recentes mostram que para a série H_2Br_xTPP (derivados β -bromo substituídos da meso-tetrakis-fenilporfirina), $x = 0$ a 8 , inicialmente a porfirina torna-se mais difícil de oxidar, devido ao efeito eletronegativo do bromo. Mas, à medida que x se aproxima de 8 , a porfirina torna-se mais facilmente oxidável, devido à maior distorção da planaridade do anel⁴². Kadish demonstrou que grupos aceptores de elétrons afetam de maneira similar os processos de oxidação e de redução e que a não planaridade do anel afeta o sítio (metal ou anel) de oxidação, onde processos de $2e^-$ passam a ser observados com maior frequência que processos de $1e^-$ ⁴².

Os aspectos gerais relativos às mudanças das propriedades físicas e químicas de macrociclos porfirínicos descritas acima, em função da não planaridade do anel, demonstram que a alteração conformacional do macrociclo apresenta-se como uma ferramenta bastante atrativa e relativamente simples para modular as características não só estruturais, mas também espectroscópicas, fotofísicas e redox destes compostos.

I.2. FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

De maneira bastante simplificada, pode-se dizer que o centro de reação fotossintético é um sistema fotovoltaico de dimensões moleculares que utiliza energia solar para gerar um estado de cargas separadas.

No entanto, a complexidade e peculiaridades do processo fotossintético impulsionaram uma série de estudos com o intuito de desenvolver sistemas que mimetizem o processo fotossintético^{15, 43-46}, ou ainda que permitam uma interpretação dos processos de transferência eletrônica observados durante a fotossíntese^{11, 47}.

O objetivo destes estudos visa produzir estados de cargas separadas com longos tempos de vida, ou seja, unir espécies onde o processo de transferência de elétrons seja rápido e a reação de recombinação seja lenta. Adicionalmente, estes processos devem apresentar alta eficiência, ou seja, altos valores de rendimento quântico de formação destes estados^{15, 48-53}.

Dentre os vários fatores que devem ser levados em consideração para se produzir um sistema fotossintético artificial, pode-se citar a distância e orientação entre as moléculas⁵⁴, a forma, o tamanho, o acoplamento eletrônico entre as espécies, o meio^{55, 56} e também a natureza da ligação entre os doadores e aceptores de elétrons⁵⁷⁻⁶⁰.

A Figura I.9 apresenta dois sistemas contendo um doador e um aceptor de elétrons. Estes sistemas exemplificam como a forma e tamanho das moléculas influenciam o processo de separação de cargas. Neste caso, o doador de elétrons (molécula de porfirina) foi mantido constante e os espaçadores entre as unidades também são bastante similares. Como unidade aceptora de elétrons, utilizou-se uma quinona no sistema A e um fulereno no sistema B. Estudos realizados por Sakata e colaboradores⁵⁸ demonstraram que a eficiência de separação de cargas é maior no sistema B, onde o aceptor de elétrons apresenta uma estrutura mais volumosa e mais rígida (que dificulta o processo de recombinação de cargas).

Figura I.9. Exemplos de sistemas unindo um doador (porfirina) e aceptores de elétrons com forma e tamanho diferentes (A: quinona; B: C₆₀)⁵⁸.

Dentre os diversos trabalhos publicados, pode-se definir duas linhas distintas de estudo. A primeira consiste na união de doadores e um aceptores de elétrons, como porfirinas e quinonas, para estudar o processo de separação de cargas do centro de reação fotossintético⁶¹. A segunda linha consiste na união de macrociclos tetrapirrólicos na tentativa de mimetizar o *special pair* do RC^{15, 62}. A Figura I.10 apresenta um sistema formado por uma Zn(II)porfirina e uma quinona⁶³.

Figura I.10. Sistema constituído por uma porfirina e uma quinona⁶³.

A construção de sistemas miméticos *in vitro*, capazes de armazenar luz e transferir elétrons, vem sendo feita de diversas maneiras ao longo dos anos^{15, 43, 64-67}.

A Figura I.11 apresenta um sistema dimérico, que mimetiza o *special pair* da fotossíntese, onde as moléculas de porfirinas encontram-se unidas por ligações de hidrogênio⁶⁸.

Figura I.11. Porfirinas unidas por pontes de hidrogênio; sistema que mimetiza o *special pair* do RC fotossintético⁶⁸.

A união entre as espécies doadoras eceptoras de elétrons, também vem sendo realizada através de ligações covalentes⁶⁹⁻⁷¹, ligação através de longas cadeias alquílicas⁷², associação via ligantes^{73, 74}, via espaçadores rígidos^{75, 76}, interações host-guest⁷⁷, ou ainda através da formação de pares iônicos entre moléculas que apresentam cargas opostas⁷⁸⁻⁸⁰.

Pares iônicos estáveis com estequiometria 1:1 podem ser obtidos colocando-se em contato macrociclos tetrapirrólicos de carga oposta, como porfirinas e ftalocianinas⁸¹⁻⁸⁵.

Nestas condições, ocorrem tanto a interação coulômbica entre os grupos carregados, como a interação hidrofóbica entre os macrociclos aromáticos, resultando em uma disposição cofacial entre os monômeros.

A formação de pares iônicos porfirina/porfirina ou porfirina/ftalocianina é importante pois:

(i) estes sistemas são mais facilmente obtidos que os sistemas covalentemente ligados;

(ii) contrariamente ao observado nos sistemas covalentemente ligados, a interação entre as duas moléculas é mais forte, e resulta em mudanças significativas do espectro de absorção, como diminuição e

deslocamento dos máximos de absorção. Observa-se também o aparecimento de novos máximos de absorção⁸⁶;

(iii) tanto a porfirina, como a ftalocianina, permitem a coordenação de grande número de íons metálicos, assim como a funcionalização do próprio macrociclo com grupos de diferentes naturezas. Esta ampla gama de combinações possibilita a investigação dos fatores estruturais relevantes à formação e às propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos heterodímeros; e

(iv) em função da estrutura dos macrociclos podem ocorrer processos de transferência de energia ou elétrons fotoinduzida^{87, 88}.

Figura I.12. Heterodímero formado por uma porfirina aniônica e uma ftalocianina catiônica⁸⁹.

Enquanto um número significativo de artigos reporta a construção de sistemas diméricos, tríméricos e agregados moleculares maiores, unidos principalmente por ligações covalentes^{11, 90, 91}, o estudo de formação de pares iônicos entre macrociclos tetrapirrólicos com o intuito de mimetizar o *special pair* da fotossíntese ainda é pouco significativo^{84, 92}.

A construção de sistemas miméticos semelhantes ao apresentado na Figura I.12 pode trazer informações relevantes sobre o *special pair* da fotossíntese, uma vez que as unidades constituintes do dímero encontram-se unidas e dispostas em uma geometria mais próxima ao observado no modelo fotossintético natural.

I.3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo geral desse trabalho é estudar a formação de heterodímeros entre metaloftalocianinas aniônicas e uma nova classe de porfirinas catiônicas planares e não planares.

Apesar da grande versatilidade desses sistemas, não existem ainda estudos que avaliem de maneira sistemática, os efeitos estruturais provenientes da funcionalização dos macrociclos porfirínicos no processo de formação e nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas de pares iônicos.

As porfirinas catiônicas não-planares foram sintetizadas pela introdução de átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do macrociclo porfirínico.

Por se tratar de uma nova classe de porfirina, os macrociclos β -octabromados foram inicialmente caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção e emissão. Caracterizou-se também o estado excitado triplete desses novos derivados, utilizando a técnica de fotólise por pulso de laser (*laser flash photolysis*).

A partir desses resultados, foi possível comparar as propriedades das porfirinas β -octabromadas com as propriedades de seus análogos planares e avaliar como a introdução de átomos de bromo no anel se reflete nas características espectroscópicas e fotofísicas desses macrociclos.

Apesar da relevância e do número crescente de estudos reportando as propriedades de macrociclos porfirínicos distorcidos, dados relativos à caracterização espectroscópica/fotofísica de porfirinas β -octabromadas ainda são escassos na literatura.

Adicionalmente, poucos artigos reportam a síntese e caracterização espectroscópica de porfirinas não planares catiônicas⁹³; a maioria dos estudos é realizada com metaloderivados β -octabromados da meso-tetrafenilporfirina.

A estrutura das porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas é apresentada na Figura I.13. As porfirinas *meso*-piridínio substituídas foram ressintetizadas de acordo com procedimento desenvolvido anteriormente⁹⁴, e as respectivas estruturas encontram-se representadas na Figura I.14.

Figura I.13. Estrutura das porfirinas catiônicas β -octabromadas investigadas.

Figura I.14. Estrutura das porfirinas catiônicas piridínio substituídas investigadas.

A formação de heterodímeros, entre as Zn(II)porfirinas catiônicas benzilpiridínio substituídas e as ftalocianinas tetrassulfonadas de Cu(II) (CuPcTS) e de Ni(II) (NiPcTS), permite avaliar como as características estruturais/eletrônicas dos *meso*-substituintes do anel se refletem no processo de associação e nas propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos heterodímeros.

As características desta classe de metaloporfirinas catiônicas benzilpiridínio substituídas são extremamente atrativas do ponto de vista de formação de heterodímeros, uma vez que, são catiônicas, apresentam mudanças no sistema π do macrociclo, possuem sistemas π periféricos adicionais, maior grau de hidrofobicidade e podem apresentar grupos com características doadoras ou aceptoras de elétrons ligados ao resíduo benzílico.

Estes fatores podem originar uma interação diferenciada com espécies aniônicas aromáticas com reflexo nas propriedades fotofísicas dos heterodímeros. Além disso, apresentam diferentes contribuições estruturais provenientes da substituição dos grupos benzílicos.

A ZnTMPyP foi utilizada como modelo simplificado de porfirina catiônica, enquanto os derivados benzilpiridínio substituídos representam uma contribuição diversa e adicional ao modelo simplificado.

Para avaliar o efeito do metal complexado ao macrociclo porfirínico no processo de formação de heterodímeros, foram realizados estudos utilizando os ligantes na sua forma base livre e complexados a íons Pd(II).

Para avaliar o efeito do solvente no processo de associação entre as espécies de carga oposta, foram realizados estudos de formação de heterodímeros entre as ftalocianinas aniônicas e as Zn(II)porfirinas catiônicas benzilpiridínio substituídas em diferentes meios.

Apesar de se tratar de um equilíbrio envolvendo espécies carregadas, os dados reportados na literatura referentes à formação de heterodímeros entre porfirinas e ftalocianinas, não apresentam nenhum tipo de controle da força iônica. Sendo assim, foram realizados estudos controlando a força iônica do meio, para avaliar

como o controle dessa variável altera o processo de associação entre as espécies.

Estudar a formação de heterodímeros entre as Zn(II)porfirinas catiônicas benzilpiridínio substituídas β -octabromadas e as ftalocianinas aniônicas é extremamente interessante.

A associação entre as ftalocianinas e esta classe de porfirinas pode trazer contribuições significativas à avaliação dos parâmetros estruturais envolvidos na formação deste tipo de agregado, uma vez que ocorrem acentuadas distorções da estrutura planar do anel, decorrentes da inserção dos átomos de bromo. Adicionalmente, existe apenas um exemplo na literatura que descreve a utilização de porfirinas β -substituídas na formação de heterodímeros⁹⁵.

Essas porfirinas distorcidas se apresentam como um modelo sintético mais próximo ao modelo natural, uma vez que já foi constatado que as clorofilas não são planares.

A associação com espécies não planares pode ainda trazer alterações às propriedades espectroscópicas dos heterodímeros pois ocorrem acentuados deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção desta classe de porfirinas. Há ainda o efeito do átomo pesado exercido pelo bromo, que produz alterações nas propriedades do estado excitado desses macrociclos, e conseqüentemente, alterações sobre os processos de transferência de elétrons/energia envolvidos. Além disso, característica aceptora de elétrons do bromo modifica a estabilidade do par redox frente a processos de transferência eletrônica.

II. SÍNTESE DOS LIGANTES PORFIRÍNICOS, DOS METALOCOMPLEXOS E DOS DERIVADOS β -OCTABROMADOS

II.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma breve introdução à síntese das porfirinas *meso*-substituídas e β -substituídas estudadas.

A síntese das porfirinas *meso*-benzilpiridínio substituídas já foi discutida em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa^{94, 96}, e portanto serão abordados apenas aspectos gerais relativos ao processo de obtenção destes derivados.

A síntese das porfirinas β -substituídas, por sua vez, será discutida mais detalhadamente, uma vez que as condições para obtenção dos derivados β -octabromados das porfirinas *meso*-piridínio substituídas foram desenvolvidas durante este trabalho.

II.1.1. Síntese de Porfirinas *meso*-Piridínio Substituídas

A obtenção das porfirinas tetraalquilpiridínio substituídas se dá a partir da reação de quaternização dos nitrogênios piridínicos da H₂TPyP, utilizando eletrófilos adequados, geralmente haletos ou tosilatos de alquila.

Esta reação pode ser classificada como uma reação de substituição nucleofílica, com ataque do par de elétrons livres do nitrogênio piridínico ao carbono deficiente de elétrons do haleto ou tosilato de alquila.

As reações de substituição nucleofílica podem ser classificadas como S_N1 (unimolecular) ou S_N2 (bimolecular), de acordo com o mecanismo da reação. No mecanismo S_N1 a etapa lenta da reação envolve a formação de um carbocátion intermediário, que é então atacado pelo nucleófilo. No mecanismo S_N2 , a etapa lenta da reação corresponde à formação de um estado de transição, no qual a entrada do nucleófilo ocorre simultaneamente à saída do grupo de partida (no caso, o haleto ou tosilato)⁹⁷. A representação destes mecanismos é apresentada na Figura II.1.

Figura II.1. Representação dos mecanismos de substituição nucleofílica.

Dois produtos secundários podem ser formados durante a reação entre a H_2TPyP e haletos ou tosilatos de alquila: (i) porfirinas parcialmente alquiladas, ou seja, aquelas que apresentam nitrogênios piridínicos não alquilados; e (ii) porfirinas N-pirrol alquiladas, ou seja, porfirinas com o nitrogênio pirrólico interno alquilado.

A formação do produto N-pirrol alquilado só ocorre em condições reacionais drásticas, uma vez que o nitrogênio pirrólico é pior nucleófilo que o nitrogênio piridínico, pois o par de elétrons desemparelhado do nitrogênio no pirrol está comprometido com a aromaticidade do anel, enquanto o nitrogênio piridínico possui um par de elétrons livre^{98, 99}. Desse modo, o produto N-pirrol alquilado só se forma na presença de agentes alquilantes muito reativos, que apresentam um bom grupo de partida e formação de um carbocátion estável⁹⁷. Reações entre piridil porfirinas assimétricas com brometo de benzila em DMF resultam na formação de produtos N-pirrol alquilados¹⁰⁰; entretanto, a reação da H_2TPyP com cloreto de benzila em DMF não apresenta nenhuma evidência de alquilação do nitrogênio pirrólico⁹⁴.

Por outro lado, a formação de porfirinas parcialmente alquiladas pode ser evitada prolongando-se o tempo de reação, aumentando-se a temperatura da reação, o excesso do alquilante ou a concentração dos reagentes. A Figura II.2 mostra a possibilidade de formação dos produtos mencionados acima.

Figura II.2. Reação de alquilação da TPyP: formação das porfirinas semi-alquilada, tetraalquilada e N-pirrol alquilada.

Em trabalho anterior desenvolvido por Liegel⁹⁴, foram estudadas diversas condições experimentais, variando-se tempo de reação, o solvente, a concentração dos reagentes e os grupos de partida (haletos de alquila), possibilitando otimizar as condições de reação para a obtenção de porfirinas benzilpiridínio substituídas. Essas condições também se mostraram aplicáveis para as demais porfirinas piridínio substituídas, como por exemplo a H₂TMPyP, aumentando o rendimento da reação e a pureza do produto obtido.

Não foram realizados estudos cinéticos sistemáticos, de modo que não é possível afirmar o tipo de mecanismo predominante nas reações entre os haletos de alquila e a H₂TPyP. Sabe-se no entanto, que a formação de um carbocátion estável deve favorecer a formação do produto N-pirrol alquilado^{94, 101}. Desta maneira, a escolha das condições de reação (haleto de alquila e solvente utilizados) deve favorecer o mecanismo S_N2, e conseqüentemente a formação do produto *meso*-tetraalquilado.

O solvente mais adequado para a reação de alquilação da H₂TPyP é o DMF. Esse solvente polar aprótico possibilita uma boa solvatação das espécies intermediárias carregadas, sendo adequado para reações de substituição nucleofílica tanto pelo mecanismo S_N1 (unimolecular), como para o mecanismo S_N2 (bimolecular). No caso do mecanismo S_N1, a formação do carbocátion é favorecida pela solvatação por um solvente polar, aumentando a sua estabilidade. Em reações S_N2, o estado de transição apresenta carga, e é melhor solvatado pelo DMF que os reagentes de partida que não apresentam cargas; neste caso, o solvente favorece a formação da espécie intermediária^{97, 102}.

No entanto, o DMF é um solvente instável, que se decompõe facilmente em temperaturas acima de 50°C e na presença de luz¹⁰³. Os produtos provenientes dessa decomposição dificultam o isolamento da porfirina tetraalquilada, resultando em um rendimento baixo.

A temperatura de reação deve ser mantida ao redor de 130°C, pois reações realizadas em refluxo de DMF apresentam uma decomposição do solvente consideravelmente maior, diminuindo o rendimento da reação, enquanto que reações realizadas em temperaturas abaixo de 100°C não produzem um rendimento de porfirinas tetraalquilada razoável.

A concentração da H_2TPyP ideal deve variar entre 1 e 3 $mmol.dm^{-3}$; concentrações inferiores prolongam o tempo de reação, favorecendo a decomposição do solvente e dificultando o isolamento do produto principal, enquanto concentrações superiores causam a precipitação da porfirina durante a reação, obtendo-se quantidade considerável do produto semi-alquilado.

O excesso molar do alquilante utilizado deve variar entre 160 a 300 vezes, dependendo da reatividade do mesmo, com o intuito de finalizar a reação o mais rápido possível. Vale lembrar, no entanto, que o excesso de alquilante dificulta o isolamento da porfirina tetraalquilada, devido à sua solubilidade no agente alquilante.

O DMF utilizado deve ser recém destilado, após tratamento com $CuSO_4$ anidro, e armazenado sob atmosfera inerte em geladeira. A reação deve ser realizada no escuro, evitando-se assim a decomposição do DMF¹⁰³.

O produto isolado nessas condições reacionais pode ser purificado a partir de recristalizações em mistura metanol/éter dietílico, e resultados de análise elementar e $RMN-^1H$ demonstram a obtenção da porfirina tetraalquilada.

Com relação à reatividade do agente alquilante, observou-se um comprometimento entre a estabilidade do carbocátion e o grupo de partida (haletos) escolhido. Desse modo, deve-se utilizar os cloretos de benzila *p*-substituídos, no caso de grupos doadores de elétrons como metóxi e o próprio benzil não substituído. A utilização de brometo nesses casos pode levar à formação de porfirinas N-pirrol alquiladas. Para os substituintes benzílicos substituídos por grupos aceptores de elétrons, como nitro e ciano, deve-se utilizar o respectivo brometo de benzila *p*-substituído. O cloreto de *p*-nitrobenzila, por exemplo, não é reativo o suficiente para obtenção do produto tetraalquilado com pureza e rendimento satisfatórios.

II.1.2. Síntese de Porfirinas β -Substituídas

Estudos recentes demonstraram que dentre os diversos fatores (como a ligação a um íon metálico, ligações com aminoácidos, ambiente protéico, etc.) que conferem às porfirinas do grupo heme determinada atividade biológica, a não planaridade do anel parece ser de grande importância. Para as clorofilas do centro de reação fotossintético, verificou-se que a distorção do anel influi diretamente sobre o processo de transferência eletrônica²².

Muitos estudos têm sido realizados para verificar se a distorção do anel é responsável por mudanças significativas nas propriedades das moléculas. Com o intuito de entender o papel destas distorções, uma grande variedade de porfirinas não planares vem sendo sintetizada, e suas propriedades espectroscópicas, fotofísicas e eletroquímicas estudadas³⁵.

De modo geral, pode-se dizer que existem 4 maneiras diferentes de induzir o anel porfirínico à perda da planaridade: (i) substituição por grupos periféricos volumosos nas posições *meso* ou β do anel porfirínico¹⁰⁴; (ii) introdução de íons metálicos muito grandes ou muito pequenos em relação à cavidade do anel³⁰; (iii) ligação axial com o íon metálico do anel¹⁰⁵; e (iv) incorporação de *straps* ou *basket-handle* entre os grupos periféricos¹⁰⁶. A Figura II.3 apresenta um exemplo de porfirina substituída por grupos volumosos nas posições *meso* e β do anel.

Figura II.3. Estrutura da dodecafenilporfirina¹⁰⁷.

A inserção de átomos de bromo na posição β do anel, promove a distorção do macrociclo porfirínico, e por isso, muitos esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver porfirinas β -octabromadas.

Enquanto diversos artigos reportam a obtenção de derivados β -octabromados da H_2TPP ^{31, 108} e da H_2TMPP ^{109, 110}, somente dois artigos reportam um método sintético para obtenção do derivado β -octabromado da H_2TMPyP ^{93, 111}.

Compostos porfirínicos β -octabromados normalmente são obtidos pela reação entre Br_2 (líquido) e a correspondente metaloporfirina, como mostra o esquema da Figura II.4.

Figura II.4. Esquema da reação de substituição de um próton pirrólico do macrociclo porfirínico por Br, a partir da reação com Br_2 .

Essa reação ocorre através de um mecanismo de substituição eletrofílica aromática¹⁰¹. De um modo geral, esse mecanismo pode ser representado de acordo com o esquema da Figura II.5:

Figura II.5. Esquema de reações de substituição eletrofílica aromática¹⁰¹.

Com base no esquema da Figura II.5, pode-se dizer com relação ao grupo **X** ligado ao anel aromático: (i) se **X** é um grupo doador de elétrons (NH_2 , OCH_3 , OH), estabiliza o carbocátion intermediário, e ativa o anel frente a reações de substituição eletrofílica aromática, (ii) se **X** é um grupo sacador de elétrons (NO_2 , SO_3H , CN), desestabiliza o complexo intermediário e desativa o anel frente ao eletrófilo. Com relação ao eletrófilo **E**, pode-se dizer que dependendo da sua reatividade frente à espécie aromática, pode reagir sem a presença de um catalisador, à temperatura e pressão ambientes, ou precisar de catalisadores como ácidos de Lewis, e somente reagir sob altas temperaturas.

Para reações de halogenação o aumento da reatividade é representado pela seguinte ordem: $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2$. Na presença de anéis aromáticos ativados, a reação com halogênios ocorre sem necessidade de catalisadores, porém, na maioria das reações, necessita de um ácido de Lewis como catalisador (formação de um intermediário ativo) e temperatura acima da ambiente. Anéis aromáticos como benzeno e piridina reagem com Cl_2 ou Br_2 apenas na presença de um ácido de Lewis.

Figura II.6. Esquema da reação entre Br_2 e benzeno⁹⁸.

Observando a Figura II.4, pode-se notar que, no caso de porfirinas benzilpiridínio substituídas, teoricamente existem 3 grupos aromáticos distintos que poderiam ser atacados pelo Br_2 : o pirrol, o piridínio e o resíduo benzílico.

Porém, como descrito acima, nas condições em que a reação é conduzida (temperatura ambiente e ausência de catalisador), a reatividade do grupamento benzílico e do piridínio frente à substituição eletrofílica é muito baixa, não existindo a possibilidade de reação entre o Br_2 e estes anéis (benzeno e piridina reagem com Cl_2 ou Br_2 apenas na presença de um ácido de Lewis).

Por outro lado, a reatividade do pirrol nestas condições é alta, e a substituição dos hidrogênios β -pirrólicos por átomos de bromo ocorre na presença de Br_2 , à temperatura ambiente e ausência de catalisador.

Observando a Figura II.7, pode-se notar que no anel pirrólico os orbitais p do carbono contribuem com 1 elétron, enquanto o orbital p do nitrogênio contribui com 2 elétrons para a formação da ligação π . No anel piridínico, cada átomo de carbono e também o átomo de nitrogênio contribuem com somente 1 elétron para a formação da ligação π ; nesse caso, o par de elétrons do nitrogênio piridínico encontra-se não-compartilhado em um orbital sp^2 do plano. Pode-se então dizer que no anel pirrólico há um excedente de elétrons, ou seja, os mesmos 6 que formam a ligação π da piridina, porém em um anel com um membro a menos. Isso explica a diferença de reatividade do pirrol e da piridina frente às reações de substituição eletrofílica aromática⁹⁸.

No caso das porfirinas catiônicas, esta possível competição é minimizada, pois se uma piridina é menos reativa que um pirrol frente às reações de substituição eletrofílica aromática, um grupo piridínio que apresenta carga positiva no nitrogênio, será ainda menos susceptível a este tipo de reação.

Figura II.7. Susceptibilidade do anel frente à reações de substituição eletrofílica aromática: pirrol vs. Piridina.

Além da reação com Br_2 , outro método bastante seletivo para reações de β -octabromação é a reação entre a porfirina e N-Bromosuccinimida (NBS)¹¹⁰. O mecanismo da reação é o mesmo proposto para as reações com Br_2 .

Os artigos que reportam sínteses utilizando NBS como agente de bromação, ressaltam que a possibilidade de bromação dos grupos aromáticos ligados na posição *meso* do anel porfirínico, é minimizada pelo uso deste agente de bromação.

Conforme descrito acima, a reação com Br_2 à temperatura ambiente é altamente seletiva. O ataque aos grupos aromáticos, ligados nas posições *meso* do macrociclo, poderia eventualmente ocorrer se o *meso*-substituinte aromático estiver substituído com grupos altamente doadores de elétrons^{111, 112}.

II.2. MATERIAIS E MÉTODOS

II.2.1. Reagentes

Todos os reagentes e solventes obtidos comercialmente são de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia, exceto quando indicado.

Substância	Fórmula	Procedência
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Merck
Acetonitrila	CH_3CN	Mallinckrodt
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Merck
Brometo de p-nitrobenzila	$\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Aldrich
Bromo	Br_2	Aldrich
*N-Bromosuccinimida	$\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2$	Aldrich
Cloreto de benzila	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Aldrich
Cloreto de Cobre (II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Reagen
Cloreto de Lítio	LiCl	Mallinckrodt
Cloreto de Pd-bis(benzonitrila)	$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2\text{Cl}_2$	Aldrich
Cloreto de p-metóxibenzila	$\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	Aldrich
Cloreto de Zinco	$\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Cinética
Clorofórmio	CHCl_3	Mallinckrodt
*N,N-Dimetilformamida	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	Merck, Sigma
Dimetilsulfóxido	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Merck
Dimetilsulfóxido-d6	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	Merck, Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Mallinckrodt
Éter Dietílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Synth, Mallinckrodt
H_2TPyP	$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_8$	Aldrich
1-iodopentano	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$	Aldrich
Metanol	CH_3OH	Merck, Mallinckrodt
Óxido de deutério	D_2O	Merck, Fluka
Pentóxido de Fósforo	P_2O_5	Riedel de Haen
Perclorato de Sódio	NaClO_4	Aldrich
i-Propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Merck
*p-toluenossulfonato de metila	$\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$	Merck
Sulfato de Cobre(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Synth
Tetracloropaladato de Sódio	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	Aldrich

A N-Bromosuccinimida (NBS) foi dissolvida em H_2O à temperatura de ebulição e filtrada à quente. Foi mantida em banho de gelo por 2 horas, filtrada e seca sob vácuo¹¹³.

A N,N'-dimetilformamida (DMF) foi seca em MgSO_4 por 24h. Após filtração, o solvente foi mantido sob agitação por 12 horas na presença de CuSO_4 anidro. A mistura de coloração verde foi destilada, na ausência de luz, à pressão de 6mmHg. O solvente foi recolhido a 42°C ¹⁰³.

O CuSO_4 anidro foi obtido, deixando-se o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por 24 horas na estufa a 120°C .

II.2.2. Sínteses

As condições de síntese descritas a seguir referem-se às concentrações dos reagentes utilizadas e não às quantidades empregadas, uma vez que parte das sínteses foram repetidas diversas vezes.

Adicionalmente, tais condições correspondem ao método otimizado, que forneceu melhor rendimento e teor de pureza adequado.

Para síntese dos ligantes porfirínicos, foram evitadas reações com quantidades de H_2TPyP superiores a 200mg, pois nestas condições a separação do produto do meio reacional é dificultada, uma vez que a grande quantidade de agente alquilante utilizada solubiliza a porfirina tetralaquilada, mesmo adicionando-se grandes quantidades de CHCl_3 ou acetona⁹⁴.

Os compostos porfirínicos foram inicialmente caracterizados por RMN- ^1H e análise elementar pela Central Analítica do IQ-USP. Os espectros de RMN- ^1H foram obtidos utilizando os equipamentos Bomen AC 200MHz, Bruker DPX 300MHz e Bruker DRX 500MHz.

Todos os compostos porfirínicos sintetizados foram secos à pressão reduzida em Abderhalden, utilizando P_2O_5 como dessecante, por cerca de 12 horas, antes de serem submetidos à caracterização por análise elementar e RMN- ^1H .

II.2.2.1. Síntese da H_2TMPyP

Em um balão foram adicionados $1,2\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2TPyP e $0,3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de *p*-toluenossulfonato de metila dissolvidos em DMF. A reação foi mantida a 130°C , sob agitação constante durante 3 horas.

O solvente foi destilado a pressão reduzida em evaporador rotatório, e o excesso de alquilante foi eliminado lavando-se o sólido obtido com CHCl_3 . O produto foi posteriormente recristalizado a partir da mistura MeOH/éter dietílico, obtendo-se um sólido de coloração púrpura. **$H_2TMPyP\cdot 8H_2O$** : $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{S}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1507\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %C 57,3 (57,4 calc); %H 5,49 (5,44); %N 7,40 (7,43). **Rendimento**: 70%.

II.2.2.2. Síntese da $H_2TBzPyP$

Em um balão foram adicionados $1,5\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2TPyP e $0,3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de cloreto de benzila dissolvidos em DMF. A reação foi mantida a 130°C , sob agitação constante durante 3 horas.

O solvente foi destilado a pressão reduzida em evaporador rotatório, e o excesso de alquilante foi eliminado lavando-se o sólido obtido com CHCl_3 . O produto foi posteriormente recristalizado a partir da mistura MeOH/éter dietílico, obtendo-se um sólido de coloração púrpura. **$H_2TBzPyP\cdot 9H_2O$** : $\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Cl}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1286\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %C 63,5 (63,6 calc); %H 5,41 (5,60); %N 8,83 (8,71). **Rendimento**: 80%.

II.2.2.3. Síntese da H_2TNO_2BzPyP

Em um balão foram adicionados $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2TPyP e $0,2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de brometo de *p*-nitrobenzila dissolvidos em DMF. A reação foi mantida a 130°C , sob agitação constante durante 2,5 horas.

O solvente foi destilado a pressão reduzida em evaporador rotatório, e o excesso de alquilante foi eliminado lavando-se o sólido obtido com CHCl_3 . O produto foi posteriormente recristalizado a partir da mistura MeOH/éter dietílico, obtendo-se um sólido de coloração púrpura. **$H_2TNO_2BzPyP\cdot 7H_2O$** : $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Br}_4\text{O}_8\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1616\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %C 50,9 (50,5 calc); %H 3,87 (3,96); %N 10,2 (10,3). **Rendimento**: 80%.

II.2.2.4. Síntese da $H_2TMeOBzPyP$

Em um balão foram adicionados $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2TPyP e $0,25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de cloreto de *p*-metoxibenzila dissolvidos em DMF. A reação foi mantida a 130°C , sob agitação constante durante 3 horas.

O solvente foi destilado a pressão reduzida em evaporador rotatório, e o excesso de alquilante foi eliminado lavando-se o sólido obtido com $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. O produto foi posteriormente recristalizado a partir da mistura MeOH/éter dietílico, obtendo-se um sólido de coloração púrpura. $H_2TMeOBzPyP\cdot 10H_2O$: $C_{72}H_{62}N_8O_4Cl_4\cdot 10H_2O$, $MM=1424\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %C 60,5 (60,7 calc); %H 5,78 (5,76); %N 7,86 (7,86). **Rendimento:** 60%.

II.2.2.5. Síntese da $H_2TC_5H_{11}PyP$

Em um balão foram adicionados $1,5\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de H_2TPyP e $0,30\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de 1-iodopentano dissolvidos em DMF. A reação foi mantida a 115°C , sob agitação constante e atmosfera de N_2 durante 5 horas.

O solvente foi destilado a pressão reduzida em evaporador rotatório, e o excesso de alquilante foi eliminado lavando-se o sólido obtido com $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. O produto foi posteriormente recristalizado a partir da mistura MeOH/éter dietílico, obtendo-se um sólido de coloração púrpura. $H_2TC_5H_{11}PyP$: $C_{60}H_{70}N_8I_4$, $MM=1411\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, %C 51,3 (51,2 calc); %H 5,03 (5,01); %N 8,01 (7,94). **Rendimento:** 60%.

II.2.2.6. Síntese da $Zn(II)Porfirina$

Os complexos de $Zn(II)$ das porfirinas catiônicas foram obtidos pela reação entre $0,5\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ do respectivo ligante porfirínico e $5\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de $ZnCl_2$ em H_2O . A reação permaneceu sob agitação constante e refluxo por 1 hora. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de $NaClO_4$ $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, promovendo a precipitação da porfirina. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH_3CN . Adicionou-se, então, à metaloporfirina solubilizada em CH_3CN , solução de $LiCl$ saturada também em CH_3CN , levando à precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e

posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter dietílico. Todos os compostos, com exceção da ZnTMPyP, apresentam coloração verde.

ZnTMPyPCL₄.10H₂O: $\text{ZnC}_{68}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Cl}_4.10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1063,8\text{g.mol}^{-1}$, %C 49,6 (49,6 calc), %H 5,25 (5,30), %N 10,4 (10,5). **Rendimento:** 80%.

ZnTBzPyPCL₄.4H₂O: $\text{ZnC}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1259,9\text{g.mol}^{-1}$, %C 64,9 (64,8 calc), %H 4,89 (4,81), %N 8,86 (8,89). **Rendimento:** 90%.

ZnTNO₂BzPyPCL₄.4H₂O: $\text{ZnC}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1440,1\text{g.mol}^{-1}$, %C 56,7 (56,7 calc), %H 4,00 (3,92), %N 11,4 (11,7). **Rendimento:** 85%.

ZnTMeOBzPyPCL₄.7H₂O: $\text{ZnC}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4.7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1441,7\text{g.mol}^{-1}$, %C 59,9 (59,9 calc), %H 5,52 (5,20), %N 6,95 (7,07). **Rendimento:** 80%.

ZnTC₅H₁₁PyPCL₄.15H₂O: $\text{ZnC}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{Cl}_4.15\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1379,1\text{g.mol}^{-1}$, %C 52,3 (52,2 calc), %H 6,90 (7,00), %N 7,95 (8,10). **Rendimento:** 90%.

II.2.2.7. Síntese da Cu(II)Porfirina

Os complexos de Cu(II) das porfirinas catiônicas foram obtidos pela reação entre 0,5mmol.dm⁻³ do respectivo ligante porfirínico e 5mmol.dm⁻³ de CuCl₂ em H₂O. A reação permaneceu sob agitação constante e refluxo por 1 hora. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de NaClO₄ 3mol.dm⁻³, promovendo a precipitação da porfirina. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH₃CN. Adicionou-se, então, à metaloporfirina solubilizada em CH₃CN, solução de LiCl saturada também em CH₃CN, levando à precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter dietílico. Todos os compostos apresentam coloração vinho.

CuTMPyP(ClO₄)₄.1H₂O: $\text{CuC}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cl}_4.1\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1155,7\text{g.mol}^{-1}$; %C 45,7(45,7 calc), %H 3,32(3,33), %N 9,72(9,70). **Rendimento:** 90%.

CuTBzPyP(ClO₄)₄.5H₂O: $\text{CuC}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Cl}_4.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1532,1\text{g.mol}^{-1}$; %C 53,3(53,3 calc), %H 4,10(4,09), %N 7,29(7,31). **Rendimento:** 85%.

CuTNO₂BzPyP(ClO₄)₄.4H₂O: $\text{CuC}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1438,2\text{g.mol}^{-1}$; %C 56.6 (56.6 calc), %H 4.02 (3,96), %N 11.2 (11.5). **Rendimento:** 80%.

II.2.2.8. Síntese da Pd(II)TMPyP

Em um balão contendo $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de H_2TMPyP dissolvidos em H_2O sob agitação constante e à temperatura de refluxo, adicionou-se lentamente $1,6 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2PdCl_4 dissolvidos no mesmo solvente. A reação permaneceu em refluxo por 1 hora. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de NaClO_4 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ocasionando a precipitação da porfirina. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH_3CN . Adicionou-se então, à metaloporfirina solubilizada em CH_3CN , solução de LiCl saturada também em CH_3CN , ocasionando a precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter dietílico. O composto apresenta coloração vermelha. **PdTMPyPCL₄.12H₂O:** $\text{PdC}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1140,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %C 46,5 (46,3 calc), %H 4,90 (5,30), %N 9,71 (9,80). **Rendimento:** 90%.

II.2.2.9. Síntese da Pd(II)TBzPyP

Em um balão contendo $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de H_2TBzPyP dissolvidos em H_2O , sob agitação constante e à temperatura de refluxo, adicionou-se lentamente $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2PdCl_4 também dissolvido em H_2O . A reação permaneceu em refluxo por 2 horas. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de NaClO_4 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ocasionando a precipitação da porfirina. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH_3CN . Adicionou-se então, à metaloporfirina solubilizada em CH_3CN , solução de LiCl saturada também em CH_3CN , ocasionando a precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter dietílico. O composto apresenta coloração vermelha. **PdTBzPyPCL₄:** $\text{PdC}_{68}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1409,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %C 57,9 (57,9 calc), %H 5,12 (5,16), %N 7,93 (7,95). **Rendimento:** 80%.

II.2.2.10. Síntese da PdTMeOBzPyP e PdTNO₂BzPyP

Não foi possível obter os respectivos complexos de Pd(II) da H₂TMeOBzPyP e da H₂TNO₂BzPyP nas condições experimentais descritas para a síntese da Pd(II)TBzPyP, utilizando Na₂PdCl₄ como agente de metalação.

Utilizando-se de excesso molar de 4 vezes de Na₂PdCl₄, ocorria somente a metalação parcial da porfirina, mesmo após longas horas de refluxo. Por outro lado, a adição de maior excesso molar de Na₂PdCl₄, causava precipitação imediata da porfirina no meio reacional.

Abaixo encontram-se descritas as 2 rotas sintéticas utilizadas para obtenção dos complexos de Pd(II) das porfirinas benzilpiridínio substituídas H₂TMeOBzPyP e H₂TNO₂BzPyP.

Rota 1: Em um balão contendo $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de H₂TMeOBzPyP (ou H₂TNO₂BzPyP) dissolvidos em DMF, sob agitação constante e à temperatura de refluxo, adicionou-se lentamente $3,7 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Pd(PhCN)₂Cl₂ também dissolvido em DMF. A reação permaneceu em refluxo por 2 horas.

O solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido obtido foi lavado exaustivamente com CHCl₃ para eliminar o excesso de Pd(PhCN)₂Cl₂.

O sólido obtido foi dissolvido em pequeno volume de CH₃CN, e adicionou-se então, à metaloporfirina solubilizada em CH₃CN, solução de LiCl saturada também em CH₃CN, ocasionando a precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter etílico. Os compostos apresentam coloração vermelha.

PdTNO₂BzPyPCL₄: PdC₆₈H₄₆N₁₂O₈Cl₄·13H₂O, MM=1643,5 g.mol⁻¹, %C 49,5 (49,6 calc), %H 3,83 (4,50), %N 9,90 (10,1). **Rendimento:** 80%.

PdTMeOBzPyPCL₄: PdC₇₂H₆₀N₈O₄Cl₄·45H₂O, MM=2160 g.mol⁻¹, %C 39,8 (40,0 calc), %H 3,45 (7,01), %N 5,19 (5,19). **Rendimento:** 80%.

Rota 2: Em um balão contendo $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $\text{H}_2\text{TMeOBzPyP}$ (ou $\text{H}_2\text{TNO}_2\text{BzPyP}$) dissolvidos em H_2O , sob agitação constante e à temperatura de refluxo, adicionou-se lentamente $8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de **cis**- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2](\text{NO}_3)_2$ também dissolvido em H_2O . A reação permaneceu em refluxo por 5 horas. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de NaClO_4 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ocasionando a precipitação da porfirina. O precipitado foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH_3CN . Adicionou-se então, à metaloporfirina solubilizada em CH_3CN , solução de LiCl saturada também em CH_3CN , ocasionando a precipitação da metaloporfirina. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em acetonitrila/éter dietílico. Os compostos apresentam coloração vermelha.

$\text{PdTNO}_2\text{BzPyPCL}_4$: $\text{PdC}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1589,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %C 51,4 (51,4 calc), %H 4,36 (4,32), %N 10,6 (10,6). **Rendimento:** 75%.

PdTMeOBzPyPCL_4 : $\text{PdC}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MM}=1512 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, %C 57,2 (57,2 calc), %H 5,23 (5,21), %N 7,40 (7,41). **Rendimento:** 75%.

II.2.2.11. Síntese do complexo cis- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2](\text{NO}_3)_2$

Em um balão contendo $0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de Na_2PdCl_4 dissolvido em 6mL de H_2O , adicionou-se $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de DMSO. A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 12h. Os cristais amarelados de cis- $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ formados foram filtrados e lavados com EtOH, éter dietílico e secos sob vácuo.

Em um balão contendo $0,11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de cis- $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ suspensos em 8mL de H_2O , adicionou-se $0,55 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de AgNO_3 dissolvidos em 3mL do mesmo solvente. A mistura foi mantida sob agitação por 3h e depois centrifugada. O sobrenadante recolhido corresponde ao complexo **cis**- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2](\text{NO}_3)_2$.

II.2.2.12. Síntese das Metaloporfirinas Catiônicas β -Octabromadas

Abaixo estão descritos os diferentes métodos sintéticos empregados para obtenção dos derivados catiônicos β -octabromados. Para fins de simplificação β -Br₈(CuP) corresponde à Cu(II)porfirina β -octabromada e β -Br₈(ZnP) corresponde à Zn(II)porfirina β -octabromada.

Rota 1: Em um balão contendo 0,3mol.dm⁻³ de Br₂ dissolvido em CHCl₃, adicionou-se lentamente 1,0mmol.dm⁻³ da respectiva Zn(II)porfirina dissolvida em MeOH, sob agitação constante e temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, até não serem observadas mais mudanças no espectro de absorção UV-Vis (aproximadamente 6 horas).

À medida que as porfirinas reagem com o bromo ocorre precipitação do produto no meio reacional. O sólido formado foi recuperado por centrifugação, lavado exaustivamente com CHCl₃ para remover traços de bromo adsorvido, até que a coloração do solvente não apresentasse mais alteração. O produto resultante foi recristalizado duas vezes em CH₃CN/éter dietílico.

β -Br₈(ZnTMPyP)Cl₄: ZnC₄₄H₂₈N₈Br₈Cl₄, MM=1514,7g.mol⁻¹, %C 35,5 (34,9 calc), %H 2,10 (1,87), %N 7,45 (7,39). **Rendimento:** 60%.

β -Br₈(ZnTBzPyP)Cl₄: ZnC₆₈H₄₄N₈Br₈Cl₄, MM=1819,1g.mol⁻¹, %C 46,2 (44,9 calc), %H 3,43 (2,44), %N 6,35 (6,16). **Rendimento:** 55%.

β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP)Cl₄: ZnC₆₈H₄₀N₁₂O₈Br₈Cl₄, MM=1999,1g.mol⁻¹, %C 42,1 (40,9 calc), %H 3,20 (2,02), %N 8,20 (8,41). **Rendimento:** 60%.

Rota 2: Em um balão contendo 7,0mmol.dm⁻³ da respectiva Zn(II)porfirina dissolvida em DMF, adicionou-se 0,5mol.dm⁻³ de Br₂ dissolvido no mesmo solvente, lentamente, sob agitação vigorosa e temperatura ambiente. A reação foi mantida sob estas condições durante aproximadamente 18 horas. Adicionou-se ao balão H₂O gelada para finalizar a reação. O sólido formado foi filtrado e lavado com 5cm³ de etanol:isopropanol 1:1.

O sólido obtido foi redissolvido em pequeno volume de CH_3CN . Adicionou-se então, à porfirina solubilizada em CH_3CN , solução de LiCl saturada também em CH_3CN , ocasionando a precipitação da mesma. O sólido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em CH_3CN /éter dietílico. Os compostos apresentam coloração verde.

$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})\text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1640,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 32,2(32,2 calc), %H 2,62(2,58), %N 6,74(6,83). **Rendimento:** 8%.

$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnC}_{68}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1927,2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 42,4(42,4 calc), %H 2,90(2,93), %N 5,80(5,82). **Rendimento:** 12%.

$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\text{ZnC}_{68}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=2143,3\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 38,1(38,1 calc), %H 2,70(2,64), %N 7,81(7,84). **Rendimento:** 16%.

Rota 3: Em um balão contendo $8,0\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ da respectiva Cu(II) porfirina dissolvida em DMF, adicionou-se $0,6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de Br_2 dissolvido no mesmo solvente, lentamente, sob agitação vigorosa e temperatura ambiente. A reação foi mantida sob estas condições durante aproximadamente 18 horas. Adicionou-se ao balão H_2O gelada para finalizar a reação. O sólido formado foi filtrado e lavado com 5cm^3 de etanol:isopropanol 1:1.

A porfirina obtida foi solubilizada em H_2O e isolada do meio reacional na forma **$\beta\text{-Br}_8(\text{CuP})(\text{ClO}_4)_4$** , por adição de solução gelada de NaClO_4 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal, e posteriormente recristalizado em CH_3CN /éter dietílico. Os compostos apresentam coloração verde.

$\beta\text{-Br}_8(\text{CuTMPyP})(\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\text{CuC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=1912,9\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 27,7(27,6 calc), %H 2,50(2,32), %N 6,00(5,86). **Rendimento:** 51%.

$\beta\text{-Br}_8(\text{CuTBzPyP})(\text{ClO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $\text{CuC}_{68}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=2253,3\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 36,2(36,2 calc), %H 3,01(2,87), %N 5,03(4,97). **Rendimento:** 55%.

$\beta\text{-Br}_8(\text{CuTNO}_2\text{BzPyP})(\text{ClO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $\text{CuC}_{68}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Br}_8\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{MM}=2433,4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; %C 33,5(33,5 calc), %H 2,65(2,49), %N 6,88(6,91). **Rendimento:** 65%.

A obtenção da base livre β -octabromada e do respectivo complexo de Zn(II), a partir da β -Br₈Cu(II)porfirina, é descrita a seguir.

Em um balão contendo a β -Br₈(CuP), adicionou-se H₂SO₄ gota a gota, sob agitação e em banho de gelo, até a cor da solução mudar de verde para alaranjado. Manteve-se então a agitação, à temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas. Novamente sob banho de gelo, adicionou-se ao balão H₂O gelada para finalizar a reação (aproximadamente o mesmo volume de ácido). A esta solução adicionou-se então, pequeno volume de uma solução saturada de NaClO₄. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

Para obtenção da β -Br₈(H₃P)Cl₄, adicionou-se à β -Br₈(H₃P)(ClO₄)₄ previamente solubilizada em CH₃CN, solução de LiCl saturada também em CH₃CN. O sólido obtido foi filtrado, lavado com acetona e posteriormente recristalizado em CH₃CN/éter etílico.

A β -Br₈ZnP foi obtida pela reação entre 0,5mmol.L⁻¹ do respectivo ligante porfirínico, β -Br₈(H₃P)Cl₄, e 5mmol.L⁻¹ de ZnCl₂ em H₂O. A reação permaneceu sob agitação por 1,5 hora. Adicionou-se então, à mistura reacional previamente resfriada, solução gelada de NaClO₄ 3mol.dm⁻³. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água gelada para eliminar o excesso do sal.

Para obtenção da β -Br₈(ZnP)Cl₄ foi realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente utilizando LiCl e CH₃CN.

β -Br₈(ZnTMPyP)Cl₄.8H₂O: ZnC₄₄H₂₈N₈Br₈Cl₄.8H₂O; MM=1658,8 g.mol⁻¹; %C 31,7(31,8 calc), %H 2,85(2,68), %N 6,70(6,76). **Rendimento:** 78%.

β -Br₈(ZnTBzPyP)Cl₄.7H₂O: ZnC₆₈H₄₄N₈Br₈Cl₄.7H₂O; MM=1945,2g.mol⁻¹; %C 41,9(42,0 calc), %H 3,08(3,01), %N 5,77(5,76). **Rendimento:** 80%.

β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP)Cl₄.5H₂O: ZnC₆₈H₄₀N₁₂Br₈Cl₄.5H₂O; MM=2089,2g.mol⁻¹; %C 39,1(39,1 calc), %H 2,50(2,42), %N 8,05(8,05). **Rendimento:** 85%.

*** β -Br₈(H₃P):** a porfirina isolada do meio reacional na etapa de demetalização encontra-se na forma monoácida.

II.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito na introdução deste capítulo, para obtenção dos ligantes porfirínicos catiônicos H_2TMPyP , $H_2TBzPyP$, $H_2TMeOBzPyP$ e H_2TNO_2BzPyP , $H_2TPenPyP$ e dos respectivos complexos de $Cu(II)$ e $Zn(II)$ foram reproduzidas as condições de síntese anteriormente utilizadas em nosso grupo^{94, 114}.

Portanto, os aspectos relativos à reatividade dos haletos de alquila em reações de quaternização e os aspectos relativos às reações de complexação envolvendo íons $Zn(II)$ e $Cu(II)$ não serão discutidos. Apenas serão discutidos os aspectos relativos à caracterização destes compostos.

II.3.1. Porfirinas Piridínio Substituídas e Seus Metaloderivados de Zn , Cu e Pd

A Figura II.8 apresenta a estrutura dos ligantes porfirínicos sintetizados.

Figura II.8. Estrutura dos ligantes porfirínicos sintetizados.

Os ligantes porfirínicos foram obtidos pela reação de quaternização dos nitrogênios piridínicos da H₂TPyP na presença dos correspondentes haletos de alquila, conforme esquema apresentado na Figura II.9.

Figura II.9. Representação esquemática da reação de quaternização dos nitrogênios piridínicos do anel porfirínico.

A reação de complexação de íons Zn(II) e Cu(II) aos ligantes porfirínicos foi realizada em meio aquoso, baseando-se no procedimento proposto anteriormente por Pasternack¹¹⁵. Esse método apresenta-se como uma alternativa ao método proposto para metalação da H₂TPyP a partir da reação com Zn(oAc)₂ em ácido acético e posterior alquilação da ZnTPyP¹¹⁴.

Para o isolamento das metaloporfirinas catiônicas do meio reacional, no caso H₂O, Pasternack propôs a adição de íons volumosos ao fim da reação, que diminui significativamente a solubilidade do composto porfirínico em H₂O, causando a precipitação da porfirina¹¹⁶. As porfirinas sintetizadas neste trabalho foram isoladas por adição de íons perclorato ao meio reacional.

A troca do ânion perclorato, que diminui muito a solubilidade da porfirina em H₂O, pelo ânion cloreto foi realizada solubilizando-se a porfirina em CH₃CN e precipitando por adição de solução saturada de LiCl em CH₃CN.

Os resultados de análise elementar sugerem tanto a obtenção dos ligantes porfirínicos, como a obtenção dos metaloderivados de Zn(II) e Cu(II).

As metaloporfirinas PdTMPyP e PdTBzPyP foram obtidas utilizando-se Na_2PdCl_4 como agente de metalação, conforme procedimento análogo ao descrito por Pasternack¹¹⁵. Porém, não foi possível sintetizar as porfirinas benzilpiridínio substituídas contendo grupos mais volumosos na posição *para* do anel benzílico, $\text{H}_2\text{TMeOBzPyP}$ e $\text{H}_2\text{TNO}_2\text{BzPyP}$, por esta mesma rota sintética. Ao utilizar a mesma relação molar entre o respectivo ligante porfirínico e o Na_2PdCl_4 utilizada nas reações com as porfirinas H_2TMPyP e H_2TBzPyP , ocorria a metalação parcial do ligante porfirínico. Por outro lado, adicionando excesso molar maior de sal, ocorria a precipitação imediata de uma mistura contendo porfirinas metalada e não metalada no meio reacional.

A precipitação da porfirina nestas condições deve estar relacionada à possível formação de pares iônicos entre os ligantes porfirínicos e o $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

Na tentativa de obter estes metalocomplexos foi proposto o método descrito como rota 1 do item II.2.2.10, utilizando DMF como solvente e $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ como agente de metalação. Nestas condições observou-se que, independentemente da concentração ou do excesso molar de sal utilizado, ocorria somente a metalação parcial da porfirina, mesmo após longas horas de refluxo.

O método empregado para metalação destes ligantes porfirínicos mais volumosos (rota 2; item II.2.2.10) foi análogo ao proposto por Pasternack¹¹⁷ para obtenção da PtTMPyP, através da reação entre H_2TMPyP e o sal complexo *cis*- $[\text{Pt}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ em H_2O . Foram modificadas, no entanto, a concentração da porfirina no meio racional e o excesso molar do complexo utilizado, no caso o $[\text{Pd}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.

A adaptação do método proposto por Pasternack viabilizou a obtenção destes derivados porfirínicos resultando em bom rendimento e grau de pureza, conforme demonstrado pelos resultados de análise elementar e, a seguir, pelos espectros de RMN- ^1H .

II.3.1.1. Caracterização das Porfirinas Piridínio Substituídas por RMN- ^1H

Esta seção não tem por objetivo se aprofundar nos princípios da espectroscopia de RMN- ^1H , nem desenvolver considerações teóricas sobre o fenômeno. Para melhor compreensão do assunto recomenda-se a leitura de textos básicos sobre a técnica^{118, 119} e textos aplicados à caracterização de compostos porfirínicos^{120, 121}.

A espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{15}N é amplamente utilizada na caracterização de porfirinas, fornecendo informações sobre a densidade eletrônica da molécula, suas interações com o meio e com outras moléculas, e no estudo da estrutura conformacional.

As páginas a seguir têm por objetivo principal a caracterização das porfirinas *meso*-substituídas utilizando a espectroscopia de RMN- ^1H .

A Figura II.10 apresenta as estruturas das porfirinas estudadas e a identificação dos prótons adotada neste trabalho.

Figura II.10. Estrutura das porfirinas piridínio substituídas: identificação dos prótons atribuídos por RMN- ^1H .

O espectro de RMN- ^1H apresenta os sinais dos prótons do anel porfirínico e dos *meso*-substituintes. Devido à planaridade do anel e simetria da molécula, o espectro de RMN- ^1H destes derivados é relativamente simples, pois os conjuntos de prótons representados por diferentes letras na figura acima são equivalentes. Abaixo será descrito o perfil do espectro de RMN- ^1H destas porfirinas⁹⁴.

Os sinais dos prótons internos e dos prótons β -pirrólicos do anel porfirínicos representados pelas letras **a** e **b** na Figura II.10 aparecem como um singlete, na região de -3ppm e 9ppm, respectivamente. Uma vez que nesta classe de compostos as posições *meso* encontram-se substituídas, o anel porfirínico apresenta somente os dois sinais descritos acima.

Os sinais dos prótons piridínicos aparecem como dois dubletes bem definidos. Devido à carga positiva presente no anel, observa-se que os sinais dos prótons nas posições 2,6 em relação ao grupo piridínio (representados pela letra **d** na Figura II.10) encontram-se na região de campo mais baixo que os sinais dos prótons nas posições 3,5 (representados pela letra **c** na Figura II.10).

No caso de alquilação parcial dos nitrogênios piridínicos, pode-se facilmente diferenciar o cátion piridínio da piridina, a partir do espectro de RMN- ^1H . Por exemplo, um anel piridínico não alquilado ligado ao anel porfirínico na posição *meso* apresenta bandas em 9,02 ppm (2,6 piridina) e 8,16 ppm (3,5 piridina), enquanto o derivado metilado tem picos em 9,59 ppm (2,6 N-metilpiridínio) e 9,12 ppm (3,5 N-metilpiridínio).

O sinal dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ ligado ao resíduo benzílico, representado pela letra **e** na Figura II.10, aparece como um singlete na região de 4-6ppm. Os sinais dos prótons benzílicos, representados pelas letras **f** e **g** na Figura II.10, aparecem como dois dubletes bem definidos na região de 7ppm. Se o anel benzílico apresentar um átomo de hidrogênio como substituinte na posição 4 do anel, o sinal correspondente aos prótons **g** passa a aparecer como um multiplete.

A Tabela II.1 apresenta a caracterização por RMN- ^1H dos ligantes porfirínicos benzilpiridínio substituídos.

Tabela II.1. Atribuição dos prótons por RMN-¹H para os ligantes porfirínicos meso-piridínio substituídos

Porfirina	a	b	c	d	e	f	g
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
H ₂ TMPyP ¹	-3,11s	9,17s	8,95d	9,45d	4,71s	—	—
H ₂ TBzPyP	-3,12s	9,20s	9,03d	9,69d	6,25s	7,90d	7,61m
H ₂ TNO ₂ BzPyP	-3,10s	9,27s	9,08d	9,72d	6,41s	8,19d	8,49d
H ₂ TMeOBzPyP ²	-3,13s	9,20s	9,01d	9,68d	6,17s	7,86d	7,18d
H ₂ TC ₅ H ₁₁ PyP ³	-3,09s	9,22s	9,02d	9,57d	4,97t	2,31m	1,61m

s-singlete, d-dublete, m-multiplete; solvente: dms_o-d₆

¹e: δCH₃; ²h: δOCH₃= 3,85ppm(s); ³g/h: δCH₂= 1,61(m) e ³i: δCH₃= 1,13(t)

Os dados de RMN-¹H apresentados na tabela acima estão de acordo com o descrito anteriormente, evidenciando a obtenção dos ligantes porfirínicos.

Pode-se observar que o efeito do substituinte presente no resíduo benzílico reflete-se em todo o conjunto de prótons da molécula, e é proporcional ao efeito eletrônico exercido pelo substituinte ligado na posição 4 do anel benzílico.

Os deslocamentos químicos dos prótons dependem do caráter doador/aceptor de elétrons do substituinte ligado na posição para do anel benzílico. Quanto maior o caráter doador de elétrons do substituinte, o sinal dos prótons se encontra em campo mais alto, ou seja, mais protegido.

Uma vez que a ligação entre os anéis piridínicos e benzílicos é feita através de um grupo -CH₂ com geometria sp³, que dificulta efeitos de ressonância entre os anéis, esse resultado indica que a transmissão dos efeitos eletrônicos dos substituintes benzílicos ao anel piridínico deve ocorrer através de efeito indutivo.

Estudos de RMN-¹H realizados em nosso grupo para uma série da H₂TBzPyP substituída com grupos doadores/aceptores de elétrons na posição 4 do resíduo benzílico, demonstram que o efeito indutivo não é o único responsável pelo comportamento espectral descrito acima, indicando que essa transmissão dos efeitos eletrônicos também deve ser feita através do espaço⁹⁴.

O grupo CH_2 permite que o grupo benzílico não adote uma conformação coplanar, mas sim angular em relação aos anéis piridínicos e porfirínico, o que permite maior proximidade entre os grupos na posição 4 do resíduo benzílico, e os hidrogênios piridínicos e pirrólicos externos, induzindo o deslocamento dos sinais destes prótons, conforme representado na Figura II.11.

Figura II.11. Representação esquemática da conformação do anel benzílico em relação ao anel piridínio obtida a partir de modelagem molecular¹²²⁻¹²⁶.

É possível observar ainda na Tabela II.1, que os prótons internos representados pela letra **a** não sofrem influência das características doadoras/aceptoras de elétrons dos substituintes benzílicos.

A baixa influência sobre os prótons internos do macrociclo, reforça a proposta de transmissão do efeito via espaço, pois, levando-se em conta fatores estruturais, que delimitam a distância entre os grupos, pode-se supor que o anel benzílico aproxime-se dos hidrogênios piridínicos e, mesmo em menor extensão, pode se aproximar dos hidrogênios pirrólicos externos ao macrociclo, exercendo influência nos deslocamentos dos sinais destes prótons. Porém, como a distância em relação aos prótons internos do macrociclo é maior, os substituintes benzílicos não têm influência sobre os sinais destes prótons.

A Figura II.12 apresenta o espectro de RMN- ^1H da $\text{H}_2\text{TMeOBzPyP}$. O espectro não apresenta supressão do pico da água, conseqüentemente, os sinais referentes aos prótons da molécula aparecem de forma reduzida.

Figura II.12. Espectro de RMN- ^1H da $\text{H}_2\text{TMeOBzPyP}$. Solvente: DMSO-d_6 .

A Tabela II.2 e a Tabela II.3 apresentam a caracterização por RMN-¹H dos metaloderivados de Zn(II) e Pd(II) das porfirinas sintetizadas.

Tabela II.2. Atribuição dos prótons por RMN-¹H para os metaloderivados de Zn(II) das porfirinas piridínio substituídas.

Porfirina	a	b	c	d	e	f	g
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
ZnTMPyP ¹	—	9,00s	8,84d	9,43d	4,70s	—	—
ZnTBzPyP	—	9,00s	8,91d	9,60d	6,23s	7,89d	7,63m
ZnTNO ₂ BzPyP	—	9,04s	8,98d	9,68d	6,42s	8,19d	8,48d
ZnTMeOBzPyP ²	—	8,99s	8,88d	9,54d	6,15s	7,86d	7,18d
ZnTC ₅ H ₁₁ PyP ³	—	9,07s	8,93d	9,51d	4,97t	2,28m	1,55m

s-singlete, d-dublete, m-multiplete; solvente: dmsO-d₆

¹e: δCH₃; ²h:δOCH₃= 3,85ppm(s); ³g/h: δCH₂= 1,55(m) e ³i: δCH₃= 1,05(t)

Tabela II.3. Atribuição dos prótons por RMN-¹H para os metaloderivados de Pd(II) das porfirinas piridínio substituídas.

Porfirina	a	b	c	d	e	f	g
	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
PdTMPyP ¹	—	9,10s	8,95d	9,47d	4,71s	—	—
PdTBzPyP	—	9,13s	9,00d	9,65d	6,21s	7,89d	7,65m
PdTNO ₂ BzPyP*	-3,10s	9,16s	9,04d	9,70d	6,72s	8,17d	8,48d
PdTMeOBzPyP* ²	-3,13s	9,10s	8,97d	9,61d	6,12s	7,86d	7,18d
PdTNO ₂ BzPyP	—	9,17s	9,04d	9,70d	6,70s	8,17d	8,48d
PdTMeOBzPyP ³	—	9,10s	8,97d	9,61d	6,12s	7,86d	7,18d

s-singlete, d-dublete, t-triplete, m-multiplete; solvente: dmsO-d₆

¹e: δCH₃; ²h:δOCH₃= 3,85(s) e *sintetizados pela rota 1.

O desaparecimento do sinal correspondente ao próton interno do anel porfirínico, representado pela letra **a** nas tabelas acima, evidencia a metalação da porfirina, uma vez que estes prótons são substituídos pelo íon metálico.

É possível observar que os dados de RMN-¹H das porfirinas PdTMeOBzPyP e PdTNO₂BzPyP, obtidos pela reação entre o respectivo ligante porfirínico e Pd(PhCN)₂Cl₂ em DMF (rota 1), sugerem a metalação parcial da porfirina, fato já evidenciado pelo resultado da análise elementar e confirmado pelo aparecimento do sinal referente ao próton interno do anel. Os resultados obtidos sugerem, no entanto, que as mesmas porfirinas podem ser obtidas pela rota 2.

A inserção do metal desloca os sinais dos prótons pirrólicos **b** e piridínicos **c** e **d** para campo mais alto. Esse comportamento foi verificado anteriormente por Caughey¹²⁷, que atribuiu esse deslocamento à diminuição da corrente no anel do macrociclo, em função da metalação do anel. Devido à grande distância, os sinais referentes aos prótons benzílicos não sofrem influência da inserção do íon metálico.

Pode-se observar ainda, que o deslocamento dos prótons pirrólicos e piridínicos para campo alto é mais acentuado nos complexos de Zn(II), quando comparado aos complexos de Pd(II). Esse deslocamento em maior proporção é devido à maior planaridade do anel quando complexado ao íon Pd(II), que acentua o efeito da corrente do macrociclo.

A Figura II.13 apresenta o espectro de RMN-¹H da ZnTNO₂BzPyP. O espectro não apresenta supressão do pico da água e portanto os sinais referentes aos prótons da molécula aparecem de forma reduzida.

Figura II.13. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ da $\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP}$. Abaixo observa-se a ampliação da região entre 6ppm e 10ppm. Solvente: DMSO-d_6 .

II.3.2. Porfirinas Piridínio Substituídas β -Octabromadas

A Figura II.14 apresenta a estrutura das porfirinas β -octabromadas sintetizadas.

Figura II.14. Estrutura das porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas.

Inicialmente, as sínteses dos compostos porfirínicos β -octabromados foram realizadas de acordo com procedimento descrito por D'Souza¹¹¹ para a obtenção da $\beta\text{-Br}_8$ (ZnTMPyP), pela reação entre Br_2 e ZnTMPyP em $\text{CHCl}_3\text{:MeOH}$ 1:1 (v:v) (rota 1, item II.2.2.12).

Independentemente da concentração de porfirina ou do excesso molar de bromo utilizado, não foi possível obter o derivado β -octabromado para nenhum dos ligantes porfirínicos catiônicos, mesmo após dias de reação. Os resultados de análise elementar demonstravam que o produto obtido era uma mistura de porfirinas com diferentes graus de β -substituição.

Como alternativa a esta rota sintética, utilizou-se metodologia análoga à proposta por Richards⁹³ para a obtenção da $\beta\text{-Br}_8$ (CuTMPyP), pela reação entre Br_2 e CuTMPyP em DMF (rotas 2 e 3, item II.2.2.12), variando-se, entretanto, a concentração da porfirina e o excesso molar de bromo no meio reacional.

As duas rotas testadas em DMF, partindo-se tanto da porfirina complexada ao íon Zn(II) como da porfirina complexada ao íon Cu(II), forneceram o produto β -octabromado, porém maiores rendimentos foram obtidos utilizando a Cu(II)porfirina como reagente de partida.

Com base nestas observações, estabeleceu-se que as porfirinas β -Br₈(ZnP) fossem obtidas a partir da seguinte rota sintética: CuP → β -Br₈(CuP) → β -Br₈(H₃P) → β -Br₈(ZnP), uma vez que íons Cu(II) são facilmente extraídos do macrociclo porfirínico.

Pode-se observar com base no comportamento descrito acima, dois fatores determinantes para obtenção destes derivados: (i) o solvente utilizado; e (ii) o metal complexado ao macrociclo porfirínico.

Com relação ao efeito do solvente em reações de substituição eletrofílica aromática, deve-se levar em consideração a capacidade do solvente de estabilizar o intermediário formado¹⁰¹. Neste caso, o intermediário apresenta uma carga positiva, e sendo assim, solventes mais polares estabilizam melhor o intermediário. A constante dielétrica do meio é um bom indicador da habilidade do solvente de estabilizar o intermediário formado, ou seja, quanto maior a constante dielétrica, maior a sua polaridade e mais adequado a reações de substituição eletrofílica aromática. Comparando-se os três solventes utilizados, observa-se que o DMF apresenta maior valor de constante dielétrica ($\epsilon_{\text{DMF}} = 37$ vs $\epsilon_{\text{MeOH}} = 31$ e $\epsilon_{\text{CHCl}_3} = 5$), e portanto estas reações são mais favorecidas utilizando-se tal solvente.

Ainda com relação ao solvente utilizado, observou-se que na mistura CHCl₃/MeOH ocorria a precipitação da porfirina após algum tempo de reação. Aparentemente, à medida que os hidrogênios pirrólicos eram substituídos por átomos de bromo, ocorria a precipitação da porfirina no meio reacional, que dificultava a bromação completa do anel porfirínico.

Observa-se ainda uma variação acentuada no rendimento da reação dependendo do metal complexado ao macrociclo porfirínico. Esta variação está relacionada mais especificamente à eletronegatividade do metal. Durante o estudo realizado com compostos-modelo (ver Apêndice I), constatou-se que a síntese das porfirinas β -octabromadas apresentava maiores rendimentos utilizando a TPP complexada a Pd e Cu (rendimento aproximado de 75%; Pd > Cu), enquanto a síntese da β -Br₈(MTPP) a partir da ZnTPP apresentava rendimentos da ordem de 10%.

Esse comportamento provavelmente está associado aos potenciais redox das metaloporfirinas. Estudos realizados por Kadish para a série $\beta\text{-Br}_x(\text{H}_2\text{TPP})$, $x = 0-8$, demonstram que devido ao efeito aceptor de elétrons exercido pelos átomos, inicialmente as porfirinas se tornam difíceis de oxidar; porém, à medida que o número de átomos de bromo aumenta, devido à distorção do anel, as porfirinas se tornam mais fáceis de oxidar que seus respectivos análogos planares⁴².

Paralelamente, à medida que o metal complexado ao anel porfirínico se torna menos eletronegativo, o macrociclo se torna mais susceptível a processos de oxidação^{128, 129}, o que deve favorecer a decomposição da porfirina na presença de bromo (agente oxidante moderado), justificando os rendimentos obtidos para a síntese a partir da ZnTPP, uma vez que a eletronegatividade dos metais estudados aumenta na seguinte ordem: $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pd}$.

Com relação à série de ligantes porfirínicos estudados, não foi possível obter a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMeOBzPyP})$ a partir da ZnTMeOBzPyP.

Como descrito na introdução deste capítulo, a reação entre o Br_2 e as porfirinas é uma reação de substituição eletrofílica aromática. Para a síntese da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ é pouco provável que ocorra a substituição dos hidrogênios benzílicos. Como já descrito, nestes casos além do eletrófilo, são necessários um catalisador e temperaturas elevadas.

No caso da ZnTMeOBzPyP, o anel benzílico encontra-se substituído com um grupo $-\text{OCH}_3$, que por sua vez apresenta um caráter doador de elétrons, possibilitando eventualmente a substituição dos hidrogênios benzílicos por átomos de bromo. Neste caso, os resultados de análise elementar e principalmente de $\text{RMN-}^1\text{H}$, apresentados a seguir, evidenciam a substituição dos hidrogênios benzílicos por átomos de bromo.

Na tentativa de obter o derivado $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMeOBzPyP})$, foram realizados vários testes utilizando NBS como agente de bromação. As reações com NBS conduziram a produtos parcialmente bromados, independentemente das condições de síntese utilizadas (solvente, concentração de NBS, tipo de ligante porfirínico utilizado, etc).

II.3.2.1. Caracterização das Porfirinas Piridínio Substituídas β -Octabromadas por RMN- ^1H

A caracterização desta classe de compostos por RMN- ^1H é relativamente simples. A evidência mais significativa da inserção de oito átomos de bromo no macrociclo porfirínico, é o desaparecimento, no espectro de RMN- ^1H , do sinal singlete na região de 9ppm, correspondente aos prótons β -pirrólicos, que permite avaliar se a substituição dos prótons pirrólicos foi total ou parcial³¹.

Alguns estudos envolvendo porfirinas não planares no entanto relatam resultados mais complexos. Como os anéis estão distorcidos, pode existir um equilíbrio entre as diferentes conformações (*saddle*, *ruffle*, *dome*, etc) que o macrociclo distorcido pode adotar. Se esses processos tornam-se suficientemente lentos para a escala de RMN, os sinais dos prótons tornam-se inequivalentes, e o resultado é um espectro complexo, com muitos multipletes e sinais alargados²².

É importante ressaltar ainda que, na literatura, somente um artigo apresenta o espectro de RMN- ^1H da porfirina β -octabromada sintetizada¹⁰⁸; é comum encontrar apenas a descrição dos deslocamentos químicos dos prótons das moléculas.

A Figura II.15 apresenta as estruturas das porfirinas estudadas e a identificação dos prótons adotada neste trabalho. A Tabela II.4 apresenta a caracterização por RMN- ^1H das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas. Os deslocamentos dos prótons dos precursores não bromados constam da tabela para fins de comparação.

Figura II.15. Estrutura das porfirinas β -octabromadas: identificação dos prótons atribuídos por RMN- ^1H .

Tabela II.4. Atribuição dos prótons por RMN- ^1H para as Zn(II)porfirinas β -octabromadas

Porfirina	b δ (ppm)	c δ (ppm)	d δ (ppm)	e δ (ppm)	f δ (ppm)	g δ (ppm)
β -Br $_8$ (ZnTMPyP) ^{1,a}	—	8,83d	9,11d	*	—	—
ZnTMPyP ^a	8,95s	8,81d	9,10d	*	—	—
β -Br $_8$ (ZnTBzPyP) ^a	—	8,91d	9,22d	5,99s	7,72d	7,29m
ZnTBzPyP ^a	8,87s	8,76d	9,19d	6,04s	7,68d	7,45m
β -Br $_8$ (ZnTNO $_2$ BzPyP) ^a	—	8,90d	9,25d	6,15s	7,75d	8,31d
ZnTNO $_2$ BzPyP ^a	8,93s	8,84d	9,25d	6,20s	7,75d	8,30d
β -Br $_8$ (ZnTMPyP) ^b	—	9,07d	9,50d	4,70s	—	—
ZnTMPyP ^b	9,00s	8,84d	9,43d	4,70s	—	—
β -Br $_8$ (ZnTBzPyP) ^b	—	9,13	9,71	6,23s	7,71	7,58
ZnTBzPyP ^b	9,00s	8,91d	9,60d	6,23s	7,89d	7,63m
β -Br $_8$ (ZnTNO $_2$ BzPyP) ^b	—	9,21d	9,70d	6,35s	7,89	8,46d
ZnTNO $_2$ BzPyP ^b	9,04s	8,96d	9,68d	6,42s	7,90d	8,40d

s-singlete, d-dublete, m-multiplete; solvente: ^aD $_2$ O; ^bdmsO-d $_6$.

¹e: * δCH_3 = 4,70ppm na mesma região do pico da H $_2$ O

O desaparecimento do sinal referente aos prótons pirrólicos, representados pela letra **b** na Figura II.15, é uma evidência de formação do derivado β -octabromado. O sinal referente à letra **a** da Figura II.15 foi suprimido da tabela para fins de simplificação, uma vez que todas as porfirinas encontram-se complexadas ao íon Zn(II) .

A inserção de átomos de bromo no anel porfirínico desloca os sinais dos prótons piridínicos (representados pelas letras **c** e **d** na Tabela II.4) para campo baixo, em função do caráter aceptor de elétrons dos átomos de bromo. Como os grupos piridínicos estão ligados diretamente ao anel porfirínico, por efeito de ressonância entre os anéis, a substituição dos H pirrólicos por átomos de bromo se reflete nos deslocamentos químicos dos prótons piridínicos.

Os deslocamentos dos prótons do grupo $-\text{CH}_2$ (letra **e** da tabela acima) e dos prótons benzílicos (letras **f** e **g** da tabela acima) não são homogêneos, e encontram-se deslocados ora para campo mais alto, ora para campo mais baixo, comparados aos sinais dos análogos planares; este comportamento independe do solvente utilizado.

Como descrito anteriormente, a inserção de íons metálicos no anel exerce pouca influência nos deslocamentos dos prótons benzílicos, devido ao fato de não haver ressonância entre os anéis. Analogamente, a inserção de átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do anel deveria influenciar de maneira pouco acentuada os deslocamentos destes prótons.

No entanto, discutir os efeitos da β -octabromação nos deslocamentos dos prótons dos *meso*-substituintes porfirínicos não é algo tão simples. O caráter aceptor de elétrons dos átomos de bromo é apenas um dos fatores que podem influenciar os deslocamentos químicos observados. Não se pode desconsiderar entretanto, o efeito da distorção do anel sobre os deslocamentos observados^{22, 35}.

Os resultados apresentados indicam claramente a obtenção das porfirinas β -octabromadas. Estes dados não permitem, no entanto, discutir de maneira mais aprofundada os efeitos eletrônicos do bromo nos deslocamentos dos prótons dos substituintes benzílicos ligados nas posições *meso* do anel porfirínico, devido à distorção do macrociclo.

Os valores de deslocamentos dos prótons da β -Br₈(ZnTMeOBzPyP) foram omitidos da tabela, uma vez que os sinais dos prótons piridínicos apareciam como multipletos mal definidos e o sinal do grupo -CH₂ aparece como um dublete em 6,15ppm, evidenciando a existência de uma mistura de porfirinas com diferentes graus de bromação. Os deslocamentos na região dos prótons benzílicos passam de dois dubletes bem definidos (ZnTMeOBzPyP), para 2 dubletes em 7,98ppm e 7,32ppm, e um tripleto em 7,71ppm, como resultado da possível substituição dos prótons benzílicos por átomos de bromo.

As figuras a seguir apresentam os espectros de RMN-¹H das porfirinas β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) e β -Br₈(ZnTBzPyP) em DMSO. O espectro não apresenta supressão do pico da água e portanto os sinais dos prótons da molécula aparecem de forma reduzida.

Figura II.16. (a) espectro de RMN- ^1H da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$; (b) ampliação da região entre 6ppm e 10ppm. Solvente: dmsd_6 .

Figura II.17. (a) espectro de RMN-¹H da β -Br₈(ZnTBzPyP); (b) ampliação da região entre 6ppm e 10ppm. Solvente: dmsO-d₆.

Como descrito anteriormente, os sinais referentes aos prótons piridínicos e benzílicos aparecem como dubletes bem definidos, e não se observa o sinal singlete referente aos prótons β -pirrólicos, evidenciando a β -octabromação do macrociclo porfirínico. Deve-se lembrar que no caso da β -Br₈(ZnTBzPyP), devido à existência de um próton ligado na posição *para* do anel benzílico, o sinal em 7,58ppm correspondente aos prótons **g** da Figura II.15 aparece como multipltete e não mais como um dublete.

A Figura II.18 apresenta o espectro de RMN-¹H da β -Br₈(ZnTMPyP) sintetizada a partir da ZnTMPyP e Br₂ em MeOH/CHCl₃.

Figura II.18. (a) espectro de RMN- ^1H da ZnTMyP parcialmente bromada; (b) ampliação da região entre 7ppm e 10ppm; (c) ampliação da região entre 4ppm e 6ppm. Solvente: dmsO-d_6 .

É possível observar que o sinal correspondente ao $-\text{CH}_3$ em 4,7ppm aparece como um dublete, e que os sinais correspondentes aos prótons piridínicos aparecem como multipletes, evidenciando a bromação parcial da porfirina conforme já discutido no item II.3.2 deste capítulo, e já demonstrado pelos resultados de análise elementar.

Os experimentos de RMN- ^1H , apresentados e discutidos acima, permitiram identificar e caracterizar os compostos β -octabromados e juntamente com os dados de análise elementar, demonstraram que a síntese realizada em DMF conduz à substituição total dos prótons β -pirrólicos por átomos de bromo, enquanto a síntese realizada em $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ produz uma mistura de porfirinas com diferentes graus de β -substituição.

III. PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS METALOPORFIRINAS E DE SEUS DERIVADOS β -OCTABROMADOS

III.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será dada uma breve introdução sobre as propriedades espectroscópicas (absorção e emissão) gerais de porfirinas e metaloporfirinas. Deve-se observar, no entanto, que se trata de uma abordagem simplificada destas propriedades, uma vez que fatores como alterações na conjugação do sistema π do macrociclo porfirínico através da introdução de substituintes nas posições *meso* e β do anel, mudanças no íon metálico central coordenado ao anel, adição de ligantes axiais, provocam alterações nas propriedades espectroscópicas destes macrociclos.

O objetivo dessa seção é apenas familiarizar o leitor aos termos básicos e às atribuições usuais dos espectros eletrônicos de porfirinas e metaloporfirinas *meso* substituídas; para um resumo mais completo da teoria indica-se algumas publicações que tratam o tema de maneira mais detalhada^{114, 130}.

III.1.1. Espectros Eletrônicos de Absorção UV-Vis

Compostos porfirínicos e seus metaloderivados apresentam espectros de absorção característicos na região do visível, constituídos normalmente por uma banda intensa na região de 400-450nm e bandas de menor intensidade acima de 500nm^{1, 8}.

A banda de maior intensidade, comumente chamada de banda Soret ou banda B, é originária da transição ao segundo estado excitado singlete, e apresenta coeficiente de extinção molar da ordem de $2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

As bandas menos intensas, deslocadas para o vermelho em relação à banda Soret e denominadas bandas Q, são originárias da transição ao primeiro estado excitado singlete ($S_1 \leftarrow S_0$), e apresentam coeficiente de extinção molar da ordem de 10^3 - $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$.

As porfirinas apresentam ainda bandas pouco intensas deslocadas hipsocromicamente em relação à banda Soret (250nm-350nm) denominadas bandas N, L e M. As bandas N e L podem ser observadas em solução, enquanto que a banda M só é observada na fase de vapor.

Todas as transições observadas no espectro de absorção são de origem $\pi^* \leftarrow \pi$. A nomenclatura Q ou B foi adotada originalmente por Platt¹³¹, onde B significa uma transição fortemente permitida, e Q significa uma transição *quasi*-permitida.

O número de bandas Q observadas em um espectro eletrônico de absorção de porfirinas é diferente para uma base livre e para uma metaloporfirina. As bases livres apresentam 4 bandas Q, denominadas bandas $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ e $Q_y(1,0)$, cuja ordem crescente de energia corresponde a $Q_x(0,0) < Q_x(1,0) < Q_y(0,0) < Q_y(1,0)$. As metaloporfirinas apresentam duas bandas Q, chamadas de $Q(0,0)$ e $Q(1,0)$; a banda $Q(1,0)$ apresenta máximo de absorção na região de maior energia do espectro. A Figura III.1 apresenta o espectro de absorção da H_2TMPyP e da $ZnTMPyP$ em H_2O .

Figura III.1. Espectros eletrônicos de absorção em H_2O : (a) H_2TMPyP e (b) $ZnTMPyP$.

Essas diferenças espectrais são decorrentes da diferente simetria do anel porfirínico na ausência/presença de um íon metálico.

As metaloporfirinas apresentam simetria D_{4h} . De acordo com o modelo dos quatro orbitais de fronteira, proposto por Gouterman^{1, 130}, a banda Soret é decorrente da transição $e_g \leftarrow a_{1u}$, enquanto que as bandas Q são decorrentes dos diferentes níveis vibracionais da transição $e_g \leftarrow a_{2u}$ (onde a_{1u} e a_{2u} correspondem aos orbitais moleculares de fronteira HOMO, e e_g corresponde ao LUMO). As porfirinas diácidas ou dianiônicas também apresentam simetria D_{4h} .

As bases livres, por sua vez, apresentam abaixamento de simetria para D_{2h} , ocorrendo um desdobramento da transição $e_g \leftarrow a_{2u}$ em duas novas transições $b_{2g} \leftarrow b_{1u}$ (referente ao eixo x) e $b_{3g} \leftarrow b_{1u}$ (referente ao eixo y), uma vez que as transições do dipolo nas direções x e y não são mais equivalentes. Esse desdobramento explica o aparecimento das duas novas bandas no espectro de absorção. Na Figura III.2 é possível observar a representação esquemática das transições acima descritas.

Figura III.2. Representação esquemática das transições eletrônicas incluindo os diferentes níveis vibracionais de porfirinas (D_{2h}) e metaloporfirinas (D_{4h}).

III.1.2. Espectros Eletrônicos de Emissão

O estado excitado de uma dada molécula, formado após absorção de luz, é um estado energeticamente mais rico que o estado fundamental. A dissipação deste excesso de energia, e retorno da molécula ao seu estado fundamental (mais estável e de menor energia), pode ocorrer através de diferentes vias. Estes processos de decaimento podem ser classificados como radiativos, quando ocorre a emissão de luz, e não radiativos, quando ocorre apenas a liberação de calor^{132, 133}.

Os processos de formação e desativação dos estados excitados das moléculas podem ser representados pelo diagrama de Jablonski¹³⁴. Neste diagrama são apresentadas de forma esquemática as energias relativas dos estados excitados, bem como os processos de desativação radiativos e não radiativos.

A Figura III.3 apresenta um diagrama de Jablonski simplificado, exemplificando as possíveis transições eletrônicas após excitação do macrociclo porfirínico. As linhas contínuas referem-se a processos radiativos, enquanto as linhas tracejadas referem-se a processos não radiativos. Os estados excitados singlete estão representados pela letra S e o estado excitado triplete é representado pela letra T. Por se tratar de um esquema simplificado, este diagrama apresenta somente a representação do primeiro estado excitado triplete. As linhas horizontais numeradas referem-se aos níveis vibracionais de cada estado eletrônico apresentado.

Figura III.3. Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas após excitação por $h\nu$ (1): decaimento não radiativo $S_n \rightarrow S_1$ (2); emissão de fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$ (3); decaimento não radiativo $S_1 \rightarrow S_0$ (4) e $T_1 \rightarrow S_0$ (8); cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$ (5), $T_1 \rightarrow S_1$ (6) e $T_1 \rightarrow S_0$ (8); e emissão de fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ (7).

À temperatura ambiente, os elétrons estão preferencialmente no nível vibracional mais baixo do estado fundamental singlete (S_0). Após a absorção de energia, ocorrem transições para os diferentes níveis vibracionais (1,2,...,n) dos estados excitados singlete ($S_1, S_2, \dots, S_n$).

O excesso de energia é dissipado termicamente, populando-se então o nível vibracional 0 do estado excitado S_1 , em um processo chamado de conversão interna.

O estado excitado S_1 pode ser depopulado por diferentes vias de desativação. A primeira conduz a molécula ao seu estado S_0 por uma transição térmica (não radiativa) $S_1 \rightarrow S_0$, denominada conversão interna. A segunda via de desativação conduz a molécula ao seu estado S_0 por uma transição radiativa com emissão de luz $S_1 \rightarrow S_0$, chamada fluorescência. Essa transição pode ocorrer para um nível vibracional do estado fundamental diferente de zero, originando diferentes bandas no espectro de emissão. As duas vias descritas acima envolvem estados com mesma multiplicidade de spin e são classificadas como transições permitidas por spin.

Há ainda a possibilidade de ocorrer transições proibidas por spin, ou seja, transições entre estados de multiplicidade diferente. Como exemplo, pode-se citar a transição não radiativa singleto-triplete $S_1 \rightarrow T_1$, denominada cruzamento intersistemas. O estado T_1 também pode ser depopulado pela via não radiativa (cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$), ou ainda por um processo com emissão de luz, chamado fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$. A transição $T_1 \rightarrow S_0$ também ocorre entre estados com multiplicidade diferente e, sendo assim, são proibidas por spin.

A caracterização desses processos se dá pela determinação (i) das constantes de velocidade dos processos radioativos e não radioativos; (ii) dos tempos de vida destes decaimentos; e (iii) dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F), de fosforescência (Φ_P) e de formação do estado triplete (Φ_T). A magnitude destes parâmetros permite determinar as propriedades fotofísicas intrínsecas das moléculas¹³⁵. Abaixo se encontram apresentadas expressões que permitem determinar tais parâmetros.

	Processo de desativação	Velocidade	Rendimento Quântico
$h\nu + S_0 \longrightarrow S_1$	excitação	1	
$S_1 \longrightarrow S_0 + \text{calor}$	conversão interna	$k_{IC}[S_1]$	$\Phi_{IC} = k_{IC}\tau_S$
$S_1 \longrightarrow T_1 + \text{calor}$	cruzamento intersistemas	$k_{ST}[S_1]$	$\Phi_{ST} = k_{ST}\tau_S$
$T_1 \longrightarrow S_0 + \text{calor}$	cruzamento intersistemas	$k_{TS}[T_1]$	$\Phi_{TS} = \Phi_{ST} k_{TS}\tau_T$
$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	fosforescência	$k_P[T_1]$	$\Phi_P = \Phi_{ST} k_P\tau_P$
$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	fluorescência	$k_F[S_1]$	$\Phi_F = k_F\tau_S$

Figura III.4. Processos de desativação dos estados excitados S_1 e T_1 , suas respectivas expressões de velocidade e determinação do rendimento quântico de formação dos estados.

Perturbações internas ou externas podem alterar todo o conjunto de propriedades fotofísicas intrínsecas das moléculas. Como exemplo clássico de perturbação, pode-se citar o efeito de átomo pesado. O átomo pesado pode estar ligado diretamente à molécula estudada (efeito de átomo pesado interno), ou encontrar-se associado a moléculas de solvente (efeito de átomo pesado externo)¹³³.

De acordo com as regras de seleção, somente são permitidas transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin. Transições envolvendo estados com diferente multiplicidade de spin (transições entre estado singlete e estado triplete) são teoricamente proibidas^{132, 133}.

Perturbações internas ou externas, entretanto, podem muitas vezes originar misturas de estados, que geram estados singletes e tripletes impuros. Estas *misturas de estados* têm origem em interações magnéticas entre o movimento orbital do elétron e o momento magnético do spin. Esta interação é comumente denominada de acoplamento spin-órbita, e favorece transições entre estados com multiplicidade de spin diferentes.

A magnitude do acoplamento spin-órbita é decorrente do campo magnético gerado próximo ao núcleo, e por outro lado, a magnitude deste campo é diretamente proporcional à massa nuclear do átomo. Sendo assim, o acoplamento spin-órbita torna-se maior à medida que a massa do átomo aumenta. Deste modo, nota-se que átomos mais pesados originam maiores acoplamentos que átomos mais leves, e daí o nome efeito de átomo pesado.

Conforme dito acima, o efeito de átomo pesado se reflete em todos os processos onde estados de diferente multiplicidade de spin estão envolvidos, e conseqüentemente altera o conjunto de propriedades fotofísicas intrínseco das moléculas, conforme exemplificado na Tabela III.1.

Tabela III.1. Efeito da introdução de átomos de halogênio nas transições do naftaleno e naftalenos substituídos

Molécula	k_{ST}	k_{TS}	Φ_F	Φ_P
Naftaleno	10^6	10^{-1}	0,55	0,05
1-Cloronaftaleno	10^8	10	0,06	0,54
1-Bromonaftaleno	10^9	50	0,002	0,55

Dados obtidos a 77K¹³³.

III.1.2.1. Emissão de Compostos Porfirínicos

As moléculas que apresentam fluorescência ou fosforescência são chamadas de luminescentes.

Grande parte dos compostos porfirínicos é luminescente¹³⁰. A classificação da emissão como fluorescência ou fosforescência pode ser feita de acordo com a magnitude dos rendimentos quânticos e tempo de vida de emissão, como dito anteriormente.

As porfirinas na sua forma base livre, de um modo geral, apresentam predominantemente emissão de fluorescência à temperatura ambiente; a emissão fosforescente só é detectada a baixa temperatura e em meio rígido.

As propriedades de emissão de metaloporfirinas variam de acordo com o íon metálico coordenado ao anel. A luminescência de metaloporfirinas foi inicialmente estudada por Becker e Kasha¹³⁶, envolvendo complexos de Zn(II), Cu(II), Ni(II) e Mg(II) da etioporfirina, ftalocianina e clorofilas. Becker e Allison ampliaram estes estudos, e correlacionaram as propriedades de emissão com o número atômico, raio iônico, configuração eletrônica e eletronegatividade do metal complexado ao macrociclo^{137, 138}.

A existência de metaloporfirinas contendo um grande número de elementos metálicos e semi-metálicos em diferentes estados de oxidação coordenados ao macrociclo, torna, no entanto, a sistematização das características de emissão bastante complexa, quando correlacionadas a um dos parâmetros mencionados acima (número atômico, raio iônico, eletronegatividade, etc.).

Whitten e Hopf¹³⁹ classificaram a emissão das porfirinas de acordo com a distribuição eletrônica do metal coordenado ao macrociclo, como porfirinas complexadas a metais de camada fechada, porfirinas complexadas a metais de camada aberta diamagnéticos e porfirinas complexadas a metais de camada aberta paramagnéticos. Esta classificação foi baseada nos estudos de Becker e Allison mencionados acima. Abaixo serão descritos os aspectos mais importantes relacionados a esta sistematização.

Os complexos de camada fechada incluem os metais possuindo orbitais d vazios ou totalmente preenchidos. Estas metaloporfirinas geralmente apresentam somente fluorescência a temperatura ambiente.

Porém, em meio rígido a baixa temperatura, exibe tanto fluorescência como fosforescência. O rendimento quântico de fluorescência e o tempo de vida de fosforescência destes complexos tendem a diminuir com o aumento da massa atômica do metal^{130, 139}.

Porfirinas complexadas a metais com orbitais d parcialmente preenchidos diamagnéticos, apresentam normalmente fosforescência a baixa temperatura e em meio rígido com tempos de vida curtos. Complexos de Pd(II) e Pt(II) no entanto, apresentam uma forte fosforescência tanto em baixa temperatura como em solução de aerada a temperatura ambiente. Apresentam ainda fraca fluorescência a temperatura ambiente^{130, 139}.

Porfirinas complexadas a metais de transição paramagnéticos são normalmente não luminescentes. Quando exibem luminescência esta só é observada a baixas temperaturas. Esta luminescência, por sua vez, não pode ser classificada como fluorescência ou fosforescência, uma vez que os estados excitados não podem ser classificados como singlete ou triplete puros, devido a um caráter de transferência de carga metal-porfirina ($d-\pi$). Os estados excitados originados desta interação e em decorrência do elétron desemparelhado passam a ser classificados de uma outra maneira: a partir do estado excitado singlete é gerado um dublete denominado singdublete (2S_1), e a partir do desdobramento do estado triplete, gera-se um dublete e um quarteto denominados tripdublete (2T_1) e tripquartete (4T_1) ^{130, 139}.

III.2. MATERIAIS E MÉTODOS

III.2.1. Instrumentação

Os espectros eletrônicos de absorção foram registrados nos espectrofotômetros HP8453 e Beckman DU70, utilizando cubetas de quartzo de caminho ótico 10mm e capacidade de 3mL.

Os espectros de emissão foram registrados nos espectrofluorímetros SPEX-Fluorolog-2 modelo FL212 (duplo feixe com monocromador 0,22m) e SPEX Fluorolog 1681, equipados com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e operado através do software DM3000F. A excitação da amostra é feita com uma lâmpada de Xe 450W. Todos os espectros apresentados foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora, uma vez que sua sensibilidade não é linear em função do comprimento de onda.

Os espectros de emissão na região de 800nm a 1450nm foram registrados em um fotômetro Edinburgh FLS 920, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R5509-20 (800nm-1450nm), e interfaceado com uma placa de aquisição de alta resolução temporal (10ns por canal) PCS900. Para uma boa relação sinal ruído, a fotomultiplicadora é mantida resfriada a -80°C , passando-se vapor de N_2 líquido em uma camisa de refrigeração.

III.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção: Determinação da Absortividade Por Mol dos Compostos Porfirínicos

Os valores de absortividade por mol (ϵ) dos macrociclos foram obtidos a partir dos coeficientes angulares dos gráficos *Absorção x Concentração da espécie*, nas condições experimentais de força iônica e solvente utilizados nos estudos de formação de par iônico (DMSO, DMSO/ H_2O 80/20, 50/50 e 20/80 e piridina/ H_2O 20/80. Nos experimentos com força iônica controlada, utilizou-se brometo de tetrabutilamônio nas concentrações $10\text{mmol}.\text{dm}^{-3}$, $5\text{mmol}.\text{dm}^{-3}$ e $1\text{mmol}.\text{dm}^{-3}$).

Foram preparadas soluções estoque de concentração $1\text{mmol}.\text{dm}^{-3}$ para cada espécie. Dessas soluções foram feitas diluições de modo a obter pontos onde a absorção variasse de 0,1 a 1 para cada uma das bandas Soret e Q.

III.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Os espectros de emissão (500-850nm) foram registrados excitando-se as soluções dos compostos porfirínicos e de seus derivados β -octabromados em H₂O e DMSO, na região de absorção das bandas Soret e Q, na presença e ausência de O₂.

As concentrações das soluções foram ajustadas de modo que a absorção no comprimento de onda de excitação fosse aproximadamente 0,1. Utilizou-se a geometria *right angle* entre os feixes de excitação e emissão.

Para a realização de espectros a 77K, utilizou-se N_{2(l)} como líquido refrigerante. As medidas a baixa temperatura foram feitas em tubos com 3mm de diâmetro e colocadas em *dewar* contendo N₂ líquido. O compartimento contendo o *dewar* foi purgado com N_{2(g)} para evitar condensação de água na parede do mesmo. Foram preparadas soluções de porfirinas de concentração 10⁻⁶mol.dm⁻³ em mistura glicerina/água (2:1) e glicerina/DMSO (3:1).

Para os espectros registrados na região de 800nm a 1450nm as soluções de porfirina foram preparadas de modo que a absorbância no comprimento de onda de excitação (532nm) fosse de 0,20 ± 0,01, em equilíbrio com o ar. O espectro é determinado ponto a ponto.

As medidas na ausência de O₂ foram realizadas, após as amostras serem deaeradas borbulhando-se Ar livre de traços de O₂ durante 90 minutos em uma cubeta de quartzo adaptada com torneiras para alto vácuo, antes de se registrar os espectros.

III.2.3.1. Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência, Φ_{fl} , pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por um dado sistema. Ou seja, consiste em medir a eficiência da emissão de luz no processo de decaimento do estado excitado singlete para o estado fundamental de mesma multiplicidade (decaimento radiativo singlete-singlete)¹³².

O valor de Φ_{fl} relativo é determinado, normalmente, comparando-se a eficiência de emissão do sistema estudado com a de um sistema padrão, de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{\Phi_{fl1}}{\Phi_{fl2}} = \frac{A_2 \times \Delta_1 \times \eta_2^2}{A_1 \times \Delta_2 \times \eta_1^2}$$

Onde Φ_{fl} é o rendimento quântico de fluorescência relativo, A corresponde à absorbância da solução no comprimento de onda de excitação, Δ corresponde à área da curva do espectro de fluorescência, e η ao índice de refração do solvente.

Os rendimentos quânticos relativos foram determinados a partir do *optical method dilute*¹³², utilizando soluções com absorbância entre 0,040 a 0,100 nos comprimentos de onda usados para a excitação, para minimizar eventuais efeitos de auto-absorção e filtro interno. Como amostra padrão utilizou-se ZnTMPyP em H₂O ($\Phi_{fl} = 0,025$)¹⁴⁰.

A excitação foi feita nos comprimentos de onda dos máximos da banda Soret. As condições do aparelho (abertura de fenda, resolução, velocidade de varredura, etc.) foram mantidas constantes, e em todos os dias em que foram realizadas as medidas, repetiram-se determinações de algumas amostras para se averiguar a reprodutibilidade quantitativa do método e do aparelho. Para cada valor determinado foi feita a média de pelo menos três soluções de diferentes absorbâncias.

III.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1. Espectros de Absorção das Porfirinas Piridínio Substituídas e Seus Derivados β -Octabromados

Os espectros de absorção na região UV-Vis fornecem informações importantes sobre o efeito do *meso*-substituinte e do substituinte β -pirrólico na estrutura eletrônica do macrociclo das porfirinas piridínio substituídas. Nesta seção serão apresentados e discutidos os valores dos máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e a absortividade molar (ϵ) das porfirinas sintetizadas.

A caracterização do perfil espectral das porfirinas é importante pois o estudo de formação de heterodímeros com ftalocianinas é realizado inicialmente a partir da espectroscopia eletrônica de absorção. Uma vez que estes estudos foram realizados em diferentes meios, procurou-se avaliar como o meio se reflete nas propriedades de absorção das porfirinas.

Adicionalmente, a caracterização dos derivados catiônicos β -octabromados permitirá avaliar como a introdução de átomos de bromo altera as propriedades de absorção destas porfirinas piridínio substituídas.

Os máximos de absorção dos espectros eletrônicos dos ligantes porfirínicos piridínio substituídos são apresentados na Tabela III.2.

Tabela III.2. Máximos de absorção dos ligantes porfirínicos piridínio substituídos em H₂O

Porfirina	Soret (nm)	Q _y (1,0) (nm)	Q _y (0,0) (nm)	Q _x (1,0) (nm)	Q _x (0,0) (nm)
H ₂ TMPyP	421	515	548	586	642
H ₂ TBzPyP	425	518	552	590	644
H ₂ TNO ₂ BzPyP	428	520	552	589	646
H ₂ TMeOBzPyP	423	518	552	590	643
H ₂ TC ₅ H ₁₁ PyP	423	515	549	585	642

As bases livres pertencem ao grupo de simetria D_{2h} e apresentam uma banda Soret e quatro bandas Q na região do visível.

Pode-se observar na Tabela III.2 que os máximos de absorção das bandas Soret e Q das porfirinas benzilpiridínio substituídas apresentam-se deslocados batocromicamente em relação aos máximos da H_2TMPyP . Pode-se observar ainda que a inserção de grupos benzílicos provoca deslocamentos mais acentuados que a inserção de grupos com cadeias de carbono saturadas, como no caso da $H_2TC_5H_{11}PyP$, que apresenta máximos de absorção similares ao observado para a H_2TMPyP .

As transições HOMO→LUMO em porfirinas e metaloporfirinas, responsáveis pelas características do espectro de absorção, promovem um deslocamento da densidade eletrônica do centro para a periferia do anel¹⁴¹, como apresentado na Figura III.5.

Figura III.5. Densidades eletrônicas dos orbitais a_{1u} , a_{2u} e e_g ¹⁴².

A existência de cargas positivas na periferia do anel facilita este processo de expansão, como pode ser observado pelo maior deslocamento batocrômico em piridínio porfirinas à medida que se aumenta o número de cargas positivas periféricas¹¹⁴. A estabilização destas cargas pelo *meso*-substituinte também determina o grau de expansão da nuvem eletrônica do anel⁹⁴.

Os deslocamentos batocrômicos mais acentuados observados para as porfirinas benzilpiridínio substituídas comparando-se com a $H_2TC_5H_{11}PyP$ indicam que a presença dos substituintes benzílicos promove maior estabilização das cargas positivas periféricas do anel, resultando em maior expansão do sistema π do macrociclo e maior estabilidade do estado excitado π^* .

A Figura III.6 apresenta o perfil espectral típico da base livre da $H_2TBzPyP$.

Figura III.6. Espectro eletrônico de absorção da $H_2TBzPyP$ em H_2O .

Os máximos de absorção dos espectros eletrônicos dos complexos de $Zn(II)$, $Cu(II)$ e $Pd(II)$ das porfirinas piridínio substituídas são apresentados na Tabela III.3.

Tabela III.3. Máximos de absorção das metaloporfirinas de Zn(II), Cu(II) e Pd(II) em H₂O

Porfirina	Soret (nm)	Q(1,0) (nm)	Q(0,0) (nm)
ZnTMPyP	436	563	607
ZnTBzPyP	441	568	609
ZnTNO ₂ BzPyP	444	567	610
ZnTMeOBzPyP	441	565	610
ZnTC ₅ H ₁₁ PyP	437	564	607
CuTMPyP	425	547	581 (sh) *
CuTBzPyP	428	550	585 (sh)
CuTNO ₂ BzPyP	431	552	587 (sh)
PdTMPyP	416	522	556
PdTBzPyP	420	528	559
PdTNO ₂ BzPyP	422	528	560
PdTMeOBzPyP	420	528	559

*sh: ombro

Comparando-se os dados da Tabela III.3 com os dados da Tabela III.2, observa-se que a presença do íon metálico coordenado ao anel, altera o perfil eletrônico da molécula, que passa a apresentar uma banda Soret e somente duas bandas Q na região do visível, como consequência da alteração da simetria da molécula de D_{2h} para D_{4h}.

A inserção do íon Zn(II) promove um deslocamento batocrômico de aproximadamente 16nm da banda Soret em relação às respectivas bases livres. Isso é devido ao baixo caráter eletronegativo do Zn, que exerce uma menor atração sobre os elétrons π do macrociclo, e permite maior expansão da nuvem π do anel¹⁴³.

A inserção do íon Cu(II) causa um pequeno deslocamento batocrômico dos máximos de absorção em relação às respectivas bases livres. Esse comportamento era esperado, pois metais de camada semi-preenchida d⁶-d⁹ geralmente ocasionam deslocamentos hipsocrômicos ou pequeno deslocamento batocrômico dos máximos de absorção¹³⁰. Ainda com relação às Cu(II)porfirinas, observa-se que as bandas Q(0,0) aparecem como ombros, dificultando a atribuição dos seus respectivos máximos de absorção.

A metalação do anel com átomos de Pd(II), no entanto, contrariamente ao observado para os complexos de Zn(II), provoca um deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção em relação às respectivas bases livres^{144, 145}.

A inserção de átomos como Pt e Pd no anel, conferem ao macrociclo maior planaridade, e há um maior caráter covalente das ligações Pt-N e Pd-N. Consequentemente, existe a possibilidade de sobreposição (*overlap*) entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} destes metais e o orbital vazio π^* (LUMO) da porfirina. Esta sobreposição provoca um aumento da energia deste orbital e como consequência ocorre um deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção¹⁴³⁻¹⁴⁵.

A Figura III.7 apresenta os espectros de absorção dos complexos de Pd(II), Cu(II) e Zn(II) da $H_2TBzPyP$ em H_2O .

Figura III.7. Espectros de absorção dos complexos de Pd(II), Cu(II) e Zn(II) da TBzPyP em H_2O .

A Tabela III.4 apresenta os máximos de absorção das porfirinas catiônicas β -octabromadas em H_2O . A Figura III.8 apresenta o espectro de absorção típico destes derivados em H_2O .

Figura III.8. Espectro de absorção da (a) ZnTBzPyP e (b) β -Br₈(ZnTBzPyP) em H₂O.

Tabela III.4. Máximos de absorção das porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas em H₂O

Porfirina	Soret (nm)	Q(1,0) (nm)	Q(0,0) (nm)
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	487	626	692
ZnTMPyP	436	563	607
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	490	628	694
ZnTBzPyP	441	565	607
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	495	628	700
ZnTNO ₂ BzPyP	444	566	610

A inserção de átomos de bromo provoca um deslocamento batocrômico acentuado dos máximos de absorção das bandas Soret e Q das porfirinas piridínio substituídas, comparando-se com os análogos planares.

A introdução de átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do macrociclo porfirínico induz a uma severa distorção da planaridade do anel^{32, 146, 147}. Esta distorção, denominada de distorção do tipo *saddle*, é caracterizada pela deformação dos pirróis do macrociclo.

Neste tipo de distorção, pirróis opostos se colocam acima e abaixo do plano dos nitrogênios centrais, como apresenta a Figura III.9.

Figura III.9. Estrutura da porfirina planar ZnTMPyP (A) e da porfirina não planar β -Br₈(ZnTMPyP) (B) 122-126.

A propriedade espectroscópica mais comum decorrente desta perda de planaridade do anel, é o deslocamento batocrômico das bandas do espectro de absorção UV-Vis, conforme observado na Tabela III.4. Estudos mostram que a inserção destes átomos, promove uma alteração significativa na diferença de energia HOMO-LUMO, efeito responsável pela alteração das propriedades espectroscópicas destas moléculas^{148, 149}.

Segundo Callot³⁶, para cada H pirrólico substituído por um átomo de Br, ocorre um deslocamento batocrômico de aproximadamente 6nm da banda Soret da porfirina. Shelnutt²² constata que os deslocamentos batocrômicos das bandas podem ser ainda mais acentuados, e que estes deslocamentos são proporcionais à magnitude da distorção do anel, em uma correlação nem sempre linear. Constata ainda que para alguns derivados porfirínicos ocorre um alargamento das bandas de absorção. São comuns deslocamentos de até 60nm da banda Soret, dependendo do grau de distorção introduzido no anel. As bandas Q, que se encontram deslocadas para a região espectral do vermelho, apresentam deslocamentos batocrômicos muitas vezes maiores que os da banda Soret.

Além das diferenças espectrais mencionadas acima, foram observadas mudanças significativas nas propriedades espectroscópicas das porfirinas β -octabromadas em função do solvente.

A Tabela III.5 apresenta a variação dos máximos de absorção das porfirinas piridínio substituídas e dos derivados β -octabromados em função do meio.

Tabela III.5. Máximos de absorção das porfirinas piridínio substituídas e seus derivados β -octabromados em H₂O e DMSO

Porfirina	Soret (nm)	Q(1,0) (nm)	Q(0,0) (nm)
β -Br ₈ (ZnTMPyP)			
H ₂ O	487	626	692
DMSO	505	647	703
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)			
H ₂ O	490	628	694
DMSO	510	652	707
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)			
H ₂ O	495	626	700
DMSO	517	666	717
ZnTMPyP			
H ₂ O	436	563	607
DMSO	438	564	606
ZnTBzPyP			
H ₂ O	441	565	607
DMSO	444	566	609
ZnTNO ₂ BzPyP			
H ₂ O	442	566	610
DMSO	446	568	611

Observa-se na Tabela III.5 que enquanto as porfirinas piridínio substituídas apresentam uma variação entre 2nm e 4nm da banda Soret em função da mudança do meio de H₂O para DMSO, são observados deslocamentos de aproximadamente 20nm para os derivados β -octabromados.

Alguns estudos demonstram que a interação entre moléculas de solvente e porfirinas não planares é geralmente mais forte que a interação com os análogos planares. Estas interações não são necessariamente homogêneas, uma vez que a distorção do anel resulta em assimetrias da densidade eletrônica do anel^{32, 150}.

A interação mais efetiva com o solvente, conseqüentemente, torna o anel mais susceptível à mudanças na esfera de solvatação, que resulta nas variações espectrais mais acentuadas em função do meio.

A Figura III.10 apresenta o espectro de absorção da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ em H_2O e DMSO.

Figura III.10. Espectros eletrônicos de absorção da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ em (a) H_2O e (b) DMSO.

Observando a Figura III.10 é possível notar, além dos deslocamentos do máximos de absorção, uma mudança nas intensidades relativas das bandas $Q(1,0)$ e $Q(0,0)$ em função da mudança do solvente, não observada para os derivados planares.

Alguns estudos demonstraram que a ligação axial de Zn(II) porfirinas à moléculas de solvente causa uma distorção do Zn(II) para fora do plano da ligação Zn-N . Esta distorção também se reflete nas propriedades espectroscópicas do macrociclo¹⁵¹.

Como principal alteração no espectro de absorção de porfirinas contendo ligantes axiais, são observados deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção. No entanto, a alteração nas intensidades relativas das absorções das bandas $Q(0,0)$ e $Q(1,0)$, caracterizada pelo aumento da relação $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$, no caso de porfirinas planares como a ZnTPP ¹⁵¹, só é observada na presença de alguns ligantes aniônicos como Cl^- , Br^- e SCN^- .

Conforme descrito acima, a alteração nas intensidades relativas das absorções das bandas $Q(0,0)$ e $Q(1,0)$, está relacionada à força da ligação ZnP-L (L= ligante axial), ou seja, à medida que a ligação se torna mais efetiva, maior a relação $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$.

Estudos realizados por Nappa¹⁵¹ e posteriormente por Bhyrappa³² demonstraram que a relação $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ é maior para a β -Br₈(ZnTPP) comparando-se com a ZnTPP, em solventes coordenantes como piridina e DMSO, por exemplo. Neste caso, pôde-se observar também que a constante de ligação axial a moléculas de piridina é 10 vezes maior para a β -Br₈(ZnTPP).

Não foi observada uma variação significativa no valor de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ comparando-se os resultados obtidos em H₂O e DMSO para as porfirinas planares. Independente do meso-substituinte o valor de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ foi aproximadamente 0,50. A Tabela III.6 apresenta os valores de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ obtidos para as Zn(II)porfirinas β -octabromadas.

Tabela III.6. Valores de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ para as Zn(II)porfirinas β -octabromadas.

Porfirina	$A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$	$A_{Q(1,0)}$	$A_{Q(0,0)}$
β -Br ₈ (ZnTMPyP)			
H ₂ O	0,76	0,25	0,19
DMSO	0,93	0,18	0,17
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)			
H ₂ O	0,78	0,24	0,18
DMSO	0,93	0,26	0,25
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)			
H ₂ O	0,79	0,31	0,24
DMSO	1,04	0,31	0,33

Pode-se constatar que para as Zn(II)porfirinas β -octabromadas há uma variação no valor de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ comparando-se os resultados obtidos em H₂O e DMSO, conforme observado na Figura III.10.

Isso indica que o caráter acceptor de elétrons do átomo de bromo, diminui a densidade eletrônica do anel, tornando o macrociclo porfirínico mais deficiente em elétrons, e conseqüentemente, favorecendo o processo de ligação axial das porfirinas β -octabromadas a moléculas de solvente (no caso de DMSO)¹⁵². Nesse caso, como a ligação entre o metal coordenado ao anel porfirínico e moléculas de solvente torna-se mais efetiva, observa-se uma variação nas intensidades das bandas Q mesmo na presença de ligantes neutros como o DMSO.

Em DMSO, observa-se ainda uma variação dos valores de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ ao longo da série de porfirinas estudadas. O valor de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ é maior para o derivado que apresenta grupo $-\text{NO}_2$ ligado ao anel benzílico.

Esse aumento de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ para a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ é decorrente do efeito acceptor de elétrons do grupo $-\text{NO}_2$ que contribui para a diminuição da densidade eletrônica do anel e favorece o processo de ligação axial à molécula de DMSO.

O efeito eletrônico do grupo $-\text{NO}_2$ não se refletiu, entretanto, nos valores de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ obtidos para as porfirinas planares. Aparentemente, ou em função da distorção do anel, ou em função da inserção de átomos de bromo (que também é acceptor de elétrons), o efeito do substituinte ligado ao anel benzílico é mais acentuado nas porfirinas não planares.

III.3.1.1. Determinação da Absortividade por Mol dos Compostos Porfirínicos

A Tabela III.7 apresenta os valores de absortividade por mol (ϵ) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas.

Os valores de ϵ foram determinados nos solventes e mistura de solventes utilizados no estudo de formação de heterodímeros, já descrito no item III.2.2 desse capítulo.

As absorções medidas nas misturas de solventes apresentadas seguem a lei de Beer-Lambert, o que sugere a existência de apenas uma espécie na faixa de concentração estudada ($1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), como se pode observar na Figura III.11.

Figura III.11. Determinação da absortividade por mol da ZnTNO₂BzPyP segundo a Lei de Beer-Lambert em DMSO/H₂O 50/50.

Tabela III.7. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas em diferentes meios

Solvente		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
ZnTMPyP				
DMSO	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,9x10 ⁵	1,5x10 ⁴	4,3x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	438	564	605
80/20	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,9x10 ⁵	1,4x10 ⁴	4,3x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	438	564	604
50/50	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,7x10 ⁵	1,3x10 ⁴	4,4x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	437	564	604
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,6x10 ⁵	1,3x10 ⁴	4,5x10 ³
py/H ₂ O	λ (nm)	444	570	608
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,5x10 ⁵	1,2x10 ⁴	4,8x10 ³
ZnTBzPyP				
DMSO	λ (nm)	444	566	609
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,4x10 ⁵	1,3x10 ⁴	5,2x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	444	566	609
80/20	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,4x10 ⁵	1,2x10 ⁴	5,3x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	444	566	609
50/50	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,3x10 ⁵	1,1x10 ⁴	4,9x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	443	565	608
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,2x10 ⁵	1,2x10 ⁴	5,1x10 ³
py/H ₂ O	λ (nm)	450	572	616
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,2x10 ⁵	1,3x10 ⁴	5,8x10 ³
ZnTMeOBzPyP				
DMSO	λ (nm)	443	564	608
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,1x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,4x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	443	564	608
80/20	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,0x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,2x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	443	566	608
50/50	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,9x10 ⁵	1,6x10 ⁴	7,1x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	442	564	608
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,7x10 ⁵	1,6x10 ⁴	7,2x10 ³
py/H ₂ O	λ (nm)	450	572	616
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,7x10 ⁵	1,6x10 ⁴	8,1x10 ³
ZnTNO₂BzPyP				
DMSO	λ (nm)	446	568	611
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,0x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,5x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	446	568	611
80/20	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,9x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,3x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	446	568	611
50/50	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,7x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,4x10 ³
DMSO/H ₂ O	λ (nm)	444	567	610
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,6x10 ⁵	1,6x10 ⁴	7,3x10 ³
py/H ₂ O	λ (nm)	454	574	616
20/80	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	1,4x10 ⁵	1,5x10 ⁴	7,6x10 ³

Os valores de ϵ não apresentam diferenças significativas à medida que se aumenta a proporção de água no sistema, e pequenos desvios são decorrentes do erro experimental ($\pm 5\%$).

Estudo realizado por Liegel^{94, 96} demonstrou que não existe uma correlação entre o *meso*-substituinte e a variação de absortividade molar em diferentes solventes. A variação observada é atribuída à diferença na esfera de solvatação das espécies.

Com relação aos máximos de absorção, observa-se um deslocamento batocrômico das bandas Soret e Q na mistura piridina/H₂O. Esse deslocamento é decorrente da ligação axial entre moléculas de piridina e o zinco coordenado à porfirina, fenômeno documentado e bastante discutido na literatura¹⁵¹.

A Tabela III.8 e a Tabela III.9 apresentam os valores de absortividade por mol (ϵ) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas, em diferentes forças iônicas.

Os valores de ϵ foram determinados nas mesmas concentrações de eletrólito utilizados no estudo de formação de heterodímeros, já descrito no item III.2.2 desse capítulo.

Tabela III.8. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das Zn(II)porfirinas em diferentes forças iônicas. Solvente: DMSO

[Bu ₄ NBr] (mol.dm ⁻³)		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
ZnTMPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,6x10 ⁵	1,8x10 ⁴	5,8x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,7x10 ⁵	1,8x10 ⁴	5,4x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	3,0x10 ⁵	1,9x10 ⁴	5,8x10 ³
ZnTBzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,6x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,2x10 ³
5,1x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,4x10 ⁵	1,9x10 ⁴	7,3x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,5x10 ⁵	1,9x10 ⁴	7,1x10 ³
ZnTMeOBzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,3x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,6x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,8x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,3x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,7x10 ³
ZnTNO₂BzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,8x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,3x10 ⁵	1,9x10 ⁴	7,9x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,3x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,7x10 ³

Desvio: $\epsilon \pm 5\%$.

Tabela III.9. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das Zn(II)porfirinas em diferentes forças iônicas. Solvente: DMSO/H₂O 80/20

[Bu ₄ NBr] (mol.dm ⁻³)		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
ZnTMPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,3x10 ⁵	1,5x10 ⁴	5,0x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,5x10 ⁵	1,5x10 ⁴	4,8x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	438	564	604
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,4x10 ⁵	1,7x10 ⁴	5,2x10 ³
ZnTBzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,3x10 ⁴	6,9x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,1x10 ⁵	1,4x10 ⁴	6,7x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	566	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,5x10 ⁴	7,0x10 ³
ZnTMeOBzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,5x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,0x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,6x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,1x10 ⁵	1,8x10 ⁴	7,5x10 ³
ZnTNO₂BzPyP				
1,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,1x10 ⁵	1,7x10 ⁴	7,4x10 ³
5,0x10 ⁻³	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,1x10 ⁵	1,6x10 ⁴	7,3x10 ³
1,0x10 ⁻²	λ (nm)	444	568	610
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	2,2x10 ⁵	1,6x10 ⁴	7,5x10 ³

Desvio: $\epsilon \pm 5\%$.

As porfirinas seguem a Lei de Beer-Lambert na faixa de concentração de eletrólito utilizadas, indicando a existência de somente uma espécie no meio reacional, conforme apresentado na Figura III.12.

Os valores de ϵ não apresentam diferenças significativas à medida que se aumenta a concentração de eletrólito no meio. Os desvios observados são decorrentes do erro experimental ($\pm 5\%$).

Figura III.12. Determinação da absorvidade por mol da ZnTBzPyP segundo a Lei de Beer-Lambert em DMSO. Força iônica 0,01.

A Tabela III.10 apresenta os valores de absorvidade por mol (ϵ) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas em DMSO.

Tabela III.10. Absorvidade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas em DMSO

Porfirina		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	λ (nm)	505	647	703
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	$4,0 \times 10^4$	$8,3 \times 10^3$	$8,2 \times 10^3$
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	λ (nm)	510	652	707
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	$4,5 \times 10^4$	$8,7 \times 10^3$	$8,5 \times 10^3$
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	λ (nm)	517	666	717
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	$7,3 \times 10^4$	$9,7 \times 10^3$	$9,9 \times 10^3$

As porfirinas β -octabromadas apresentam valores de absorptividade molar menores quando comparados aos valores das correspondentes porfirinas não bromadas.

A distorção do anel provoca uma série de alterações nas propriedades espectroscópicas das porfirinas, tais como alargamento de deslocamento batocrômico das bandas do espectro eletrônico UV-Vis. Outra alteração observada em função da perda da planaridade é a diminuição dos valores de absorptividade por mol à medida que a distorção do macrociclo aumenta¹⁵³.

Chirvony¹⁵⁰ e colaboradores observaram uma diminuição gradativa nos valores de absorptividade por mol, à medida que se introduziam grupos alquílicos nas posições β -pirrólicas do anel da H_2TPP . Então, enquanto a β -tetraetil-tetrafenilporfirina ($H_2tcETPP$) apresentou uma diminuição de aproximadamente 1,8 vezes no valor de ϵ da banda Soret (em relação à H_2TPP), a β -octaetil-tetrafenilporfirina (H_2OETPP) apresentou uma diminuição de aproximadamente 4,0 vezes (dados de cristalografia e cálculos de otimização de estrutura demonstraram que a H_2OETPP é mais distorcida que a $H_2tcETPP$).

A Tabela III.11 apresenta os valores de absorptividade por mol da banda Soret das porfirinas β -octabromadas, de seus respectivos análogos planares e a relação $\epsilon_{ZnP}/\epsilon_{\beta-Br_8(ZnP)}$.

Tabela III.11. Absorptividade por mol da banda Soret das porfirinas β -octabromadas e de seus análogos planares: relação $\epsilon_{ZnP}/\epsilon_{\beta-Br_8(ZnP)}$.

Porfirina	ϵ_{Soret} ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{dm}^3$)	$\epsilon_{ZnP}/\epsilon_{\beta-Br_8(ZnP)}$
ZnTMPyP	$1,9 \times 10^5$	4,7
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$	$4,0 \times 10^4$	
ZnTBzPyP	$1,4 \times 10^5$	3,1
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$	$4,5 \times 10^4$	
ZnTNO ₂ BzPyP	$2,0 \times 10^5$	2,7
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$	$7,3 \times 10^4$	

Ao longo da série de porfirinas estudadas, observa-se que a introdução de átomos de bromo na periferia do anel provoca maiores alterações no valor de ϵ da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$, uma vez que o par $\text{ZnTMPyP}/\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ apresentou maior valor da relação $\epsilon_{\text{ZnP}}/\epsilon_{\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})}$.

Essa variação pode ser um indicativo de que a distorção do anel decresce na seguinte ordem $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP}) > \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP}) > \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$. Ou seja, à medida que o volume do *meso*-substituente aumenta, a porfirina se torna menos flexível, e a distorção do anel pela introdução de átomos de bromo torna-se menos acentuada.

Assim como observado para os análogos planares as absorções medidas seguem a lei de Beer-Lambert, o que sugere a existência de apenas uma espécie na faixa de concentração estudada ($1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), como se pode observar na Figura III.13.

Figura III.13. Determinação da absortividade por mol da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ segundo a Lei de Beer-Lambert em DMSO.

III.3.2. Propriedades de Emissão das Porfirinas Piridínio Substituídas e de Seus Derivados β -Octabromados

Dando continuidade à caracterização das porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas e comparação das propriedades com seus análogos planares, abaixo será descrito o perfil de emissão destes compostos em meio aquoso e em DMSO.

A avaliação das propriedades de emissão de porfirinas β -octabromadas é importante uma vez que na literatura, os dados relativos à caracterização desta classe de compostos são escassos.

As propriedades de emissão das porfirinas piridínio substituídas já foram bastante discutidas em trabalhos anteriores^{96, 114}, e serão utilizadas neste trabalho para fins de comparação com as propriedades de emissão dos derivados β -octabromados.

Como dito na seção III.2.1, todos os espectros apresentados foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora¹⁵⁴, utilizando o software *mcorrect*, uma vez que sua sensibilidade diminui muito em comprimentos de ondas superiores a 600nm. A Figura III.14 apresenta a representação gráfica da função utilizada para corrigir a resposta da fotomultiplicadora. O inverso desta curva corresponde à sensibilidade da fotomultiplicadora em função do comprimento de onda.

Figura III.14. Função utilizada para a correção da resposta da fotomultiplicadora em função do comprimento de onda para espectros de emissão registrados no espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog FL 212.

A Tabela III.12 apresenta os máximos de emissão de fluorescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas.

Tabela III.12. Máximos de fluorescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas

Porfirina	Fluorescência (nm)	
	Q(0,0)	Q(0,1)
ZnTMPyP		
H ₂ O	633	673
DMSO	622	666
ZnTBzPyP		
H ₂ O	642	679
DMSO	632	670
ZnTMeOBzPyP		
H ₂ O	640	674
DMSO	630	670
ZnTNO₂BzPyP		
H ₂ O	646	680
DMSO	634	671
ZnTPenPyP		
H ₂ O	633	672
DMSO	624	667

As Zn(II)porfirinas apresentam somente emissão fluorescente à temperatura ambiente, decorrente da desativação do estado excitado singlete π^* ¹³⁰.

O espectro característico desta classe de porfirinas piridínio substituídas apresenta dois máximos de emissão Q(0,0) (maior energia) e Q(0,1) (menor energia), resultantes do decaimento radiativo do nível vibracional 0 do estado excitado singlete S₁ para os níveis vibracionais 0 e 1 do estado fundamental S₀¹³⁰.

A Figura III.15 e a Figura III.16 apresentam os espectros de emissão da ZnTMPyP e da ZnTMeOBzPyP em H₂O e DMSO.

Figura III.15. Espectros eletrônicos de emissão da ZnTMPyP: (a) $340 \text{ nmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em H_2O , $\lambda_{\text{exc}}=438 \text{ nm}$; e (b) $380 \text{ nmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em DMSO, $\lambda_{\text{exc}}=438 \text{ nm}$.

Figura III.16. Espectros eletrônicos de emissão da ZnTMeOBzPyP: (a) $440 \text{ nmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em H_2O , $\lambda_{\text{exc}}=441 \text{ nm}$; e (b) $450 \text{ nmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em DMSO, $\lambda_{\text{exc}}=443 \text{ nm}$.

As Zn(II)porfirinas benzilpiridínio substituídas apresentam máximos de emissão deslocados batocromicamente em relação à ZnTMPyP; esta última, utilizada como modelo simplificado para fins de comparação. Este comportamento é semelhante ao observado nos espectros de absorção, onde a introdução dos grupos benzílicos provoca um deslocamento batocrômico das bandas, devido à expansão do sistema π do macrociclo porfirínico, conforme apresentado durante a discussão das propriedades dos espectros eletrônicos de absorção das porfirinas piridínio substituídas.

Outro efeito decorrente da introdução destes grupamentos benzílicos, que pode ser observado na Figura III.16, é a menor resolução entre as bandas de emissão $Q(0,0)$ e $Q(0,1)$ destas porfirinas, principalmente em meio aquoso. Esta perda de definição provavelmente está relacionada a interações entre os níveis vibracionais do estado fundamental destas porfirinas⁹⁶.

Pode-se observar ainda, que apesar dos máximos de absorção destas porfirinas em DMSO serem deslocados batocromicamente em relação à H_2O (cerca de 2nm-4nm), os máximos de emissão encontram-se em região de maior energia, ou seja deslocados hipsocromicamente em relação ao observado em H_2O . Esse comportamento está provavelmente associado à maior viscosidade de meio, que confere maior rigidez ao sistema, diminuindo a possibilidade de rearranjo no estado excitado¹³².

A Tabela III.13 apresenta os máximos de emissão de fluorescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas.

Tabela III.13. Máximos de fluorescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas.

Porfirina	Fluorescência (nm)
β-Br₈ (ZnTMPyP)	
H ₂ O	760
DMSO	790
β-Br₈ (ZnTBzPyP)	
H ₂ O	752
DMSO	795
β-Br₈ (ZnTNO₂BzPyP)	
H ₂ O	765
DMSO	800

A Figura III.17 apresenta o espectro de fluorescência da β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) e do precursor planar em DMSO.

Figura III.17. Espectros de emissão em DMSO das porfirinas: (a) ZnTNO₂BzPyP 450nmol.dm⁻³, λ_{exc} =446nm; e (b) β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) 1,5 μ mol.dm⁻³, λ_{exc} =516nm.

Comparando-se o perfil espectral e os máximos de emissão dos derivados β -octabromados com seus precursores planares, observa-se que em decorrência da introdução de átomos de bromo no macrociclo porfirínico, ocorre uma série de alterações no comportamento de emissão destas porfirinas. Estas alterações são decorrentes tanto do efeito de átomo pesado exercido pelo átomo de bromo¹⁵⁵, como da perda da planaridade do anel^{150, 153, 156, 157} em decorrência da inserção de oito átomos de bromo na periferia do macrociclo porfirínico.

Analogamente ao observado nos espectros eletrônicos de absorção, ocorre um deslocamento batocrômico dos máximos de fluorescência das porfirinas β -octabromadas em relação aos seus precursores planares. É importante observar que estes deslocamentos são mais acentuados que os observados nos espectros de absorção (~100nm).

Contrariamente ao observado para as porfirinas piridínio substituídas, independentemente do solvente, não há resolução dos níveis vibracionais $Q(0,0)$ e $Q(0,1)$ à temperatura ambiente, sendo observada somente uma banda larga de fluorescência nestas condições.

O deslocamento batocrômico observado é decorrente da diminuição da diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 (diminuição do *gap* HOMO-LUMO). A perda da resolução dos níveis vibracionais está relacionada ao maior acoplamento entre os níveis vibracionais e eletrônicos da molécula, favorecido tanto pelo efeito de átomo pesado exercido pelo bromo, como pela distorção do macrociclo porfirínico.

Alguns autores^{107, 150, 153, 156} sustentam a idéia de que o alargamento das bandas, tanto de absorção como de emissão, sejam decorrentes não somente da distorção do anel porfirínico, mas também da existência de um equilíbrio entre espécies com diferenças na magnitude da distorção, porém muito próximas energeticamente, de modo que os máximos de absorção ou emissão sejam próximos e não se observe com clareza bandas características de espécies diferentes.

As porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas apresentadas neste trabalho, de fato apresentam alargamento das bandas de absorção e emissão. Não foram observadas, entretanto, variações do máximo de emissão e nem do perfil espectral de emissão em função do λ de excitação, ou vice-versa. Tal fato demonstraria a existência de diferentes espécies em solução. Porém, como dito acima, nem sempre é possível fazer tal distinção, devido à proximidade energética entre as espécies.

Observa-se ainda para as porfirinas β -octabromadas um aumento nos valores de deslocamento de Stokes em relação aos análogos planares (esse deslocamento corresponde à diferença entre as energias de absorção e fluorescência da transição $Q(0,0)$).

De modo geral, tanto no estado fundamental, como no estado excitado, as moléculas encontram-se solvatadas por atração dipolar, devido à existência de dipolos permanentes e dipolos induzidos. Uma vez que a distribuição eletrônica no estado excitado é diferente daquela do estado fundamental, o momento de dipolo será diferente nos dois estados, e conseqüentemente o grau de solvatação também apresentará diferenças.

Em solução à temperatura ambiente, as moléculas de solvente não têm tempo para se reorientar durante o processo de absorção de luz (transição de **a** para **b** na figura acima), e então a molécula imediatamente após a excitação, encontra-se em um estado que não corresponde à configuração mais estável do estado excitado (situação **b**, Figura III.18). A molécula então relaxa para uma condição de equilíbrio antes de emitir luz (situação **c**, Figura III.18).

Imediatamente após a emissão de luz, a molécula encontra-se em um estado de solvatação que corresponde à configuração de equilíbrio do estado excitado, mais energético que a configuração de equilíbrio do estado fundamental (situação **d**, Figura III.18).

Figura III.18. Representação esquemática da mudança da esfera de solvatação e/ou conformação da molécula após a excitação.

Observando a Figura III.18, fica claro que o processo de absorção de luz requer mais energia que aquela liberada durante o processo de emissão, ainda que os dois processos correspondam à transição 0-0. Essa diferença de energia é dissipada na forma de calor para o meio durante as etapas **b**→**c** e **d**→**a**.

Os processos descritos acima ocorrem para qualquer molécula que é excitada e emite luz^{132, 133}. Portanto, ainda que pouco acentuada, sempre se observa uma diferença de energia entre as transições 0-0. Uma vez que a diferença de energia entre as transições 0-0 depende do grau de solvatação da espécie no estado fundamental e no estado excitado, maiores deslocamentos de Stokes serão observados para moléculas que apresentam maiores mudanças na esfera de solvatação, que por sua vez é decorrente, de maiores mudanças nos momentos de dipolo após a excitação.

A Tabela III.14 apresenta os valores dos deslocamentos de Stokes observados para as porfirinas piridínio substituídas e seus derivados β -octabromados.

Tabela III.14. Comparação dos valores de deslocamentos de Stokes para as Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e seus derivados β -octabromados

Porfirina	Abs _{Q(0,0)} (cm ⁻¹)	Fl _{Q(0,0)} (cm ⁻¹)	Δ [Abs-Fl] (cm ⁻¹)
ZnTMPyP			
H ₂ O	16474	15798	677
DMSO	16502	16077	424
ZnTBzPyP			
H ₂ O	16474	15576	898
DMSO	16393	15823	571
ZnTNO₂BzPyP			
H ₂ O	16393	15480	914
DMSO	16367	15773	594
β-Br₈ (ZnTMPyP)			
H ₂ O	14451	13158	1293
DMSO	14425	12658	1567
β-Br₈ (ZnTBzPyP)			
H ₂ O	14451	13333	1118
DMSO	14425	13158	1267
β-Br₈ (ZnTNO₂BzPyP)			
H ₂ O	14286	13072	1214
DMSO	13947	12500	1447

O fato destes deslocamentos de Stokes serem mais acentuados para as porfirinas β -octabromadas quando comparados aos análogos planares pode ser decorrente da (i) interação acentuada entre o macrociclo e moléculas de solvente, que por sua vez resultam em maior susceptibilidade à variações na esfera de solvatação; ou (ii) de uma possível mudança conformacional fotoexcitada¹⁵⁰.

Porfirinas não planares apresentam maior variação nos momentos de dipolo devido à distorção do anel¹⁵⁰. Essa variação deve favorecer uma mudança acentuada na esfera de solvatação das moléculas, que justifica o deslocamento batocrômico acentuado dos máximos de emissão e conseqüentemente, os maiores deslocamentos de Stokes observados.

Alguns estudos sugerem ainda que a variação acentuada nos momentos de dipolo para porfirinas não planares seja decorrente não somente da distorção do anel, mas também de uma mudança conformacional fotoexcitada^{107, 156}. Neste caso especificamente, mudança conformacional refere-se a uma alteração na magnitude das distorções do anel, e não a uma mudança na conformação do anel, por exemplo, de uma configuração do tipo *saddle* para uma configuração do

tipo wave. Essas pequenas mudanças provocariam alterações significativas nos momentos de dipolo, e conseqüentemente, no grau de solvatação da molécula e nos deslocamentos de Stokes observados.

Com base nos resultados obtidos pode-se dizer que os maiores deslocamentos de Stokes observados são decorrentes de uma mudança acentuada na esfera de solvatação das porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas após a excitação, em função da não planaridade do anel.

Porém não é possível afirmar que esteja ocorrendo também uma mudança no tipo/magnitude da distorção não planar do macrociclo, uma vez que não foram observadas variações nos máximos de fluorescência e no perfil espectral desses compostos em função do comprimento de onda de excitação.

III.3.2.1. Propriedades de Emissão a 77K

Como descrito na INTRODUÇÃO (item III.1.2.1) deste capítulo, porfirinas complexadas a metais de camada cheia como Zn(II), exibem fluorescência à temperatura ambiente, e só exibem fosforescência a baixas temperaturas ou em meio rígido.

Por outro lado, porfirinas complexadas a metais como Pd(II) e Pt(II) exibem fosforescência à temperatura ambiente, devido ao efeito de átomo pesado exercido por estes íons, que favorece principalmente o cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$.

Átomos de bromo ligados na periferia do macrociclo porfirínico também exercem o efeito de átomo pesado¹⁵⁵. Porém este efeito não é o único a determinar as propriedades de emissão destas porfirinas. Neste caso, além do efeito de átomo pesado que favorece o cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$, deve-se levar em conta a distorção do anel, que exerce um efeito igual ou até mais pronunciado sobre as propriedades espectroscópicas destes macrociclos³⁵. Conseqüentemente, as porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas só exibem fosforescência em meio rígido, mais especificamente a 77k.

A obtenção dos espectros de emissão das Zn(II)porfirinas em soluções congeladas permite observar a fosforescência desses metaloderivados, possibilitando a determinação da energia do estado excitado triplete¹¹⁴.

A Tabela III.15 apresenta os máximos de emissão das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados β -octabromados obtidos a 77K. A Figura III.19 apresenta o espectro de emissão da ZnTBzPyP a 77K e 298K.

Figura III.19. Espectros eletrônicos de emissão: (---) ZnTBzPyP $1,2\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO a 298K,; e (—) ZnTBzPyP $0,9\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO:glicerina a 77K.
 $\lambda_{\text{exc}}=444\text{nm}$.

Tabela III.15. Máximos de emissão das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados β -octabromados a 77K.

Porfirina	Fluorescência (nm)		Fosforescência (nm)
	Q(0,0)	Q(0,1)	T(0,0)
ZnTMPyP			
H ₂ O:gli	607	662	757
DMSO:gli	607	659	760
ZnTBzPyP			
H ₂ O:gli	610	665	758
DMSO:gli	613	662	761
ZnTMeOBzPyP			
H ₂ O:gli	610	665	758
DMSO:gli	612	662	761
ZnTNO₂BzPyP			
H ₂ O:gli	613	668	761
DMSO:gli	613	665	764
ZnTPenPyP			
H ₂ O:gli	605	661	756
DMSO:gli	606	658	760
β-Br₈ (ZnTMPyP)			
H ₂ O:gli			940
DMSO:gli			980
β-Br₈ (ZnTBzPyP)			
H ₂ O:gli			940
DMSO:gli			945
β-Br₈ (ZnTNO₂BzPyP)			
H ₂ O:gli			950
DMSO:gli			987

H₂O:glicerina 1:2 e DMSO:glicerina 1:1 (v:v).

O espectro de emissão das Zn(II)porfirinas obtido à temperatura ambiente apresenta duas bandas de emissão pouco definidas. Ao se congelar a solução observa-se não somente a definição das bandas de fluorescência, como também o surgimento de uma terceira banda em região de menor energia do espectro.

A melhor resolução das transições Q(0,0) e Q(0,1) se deve ao abaixamento da temperatura, que confere maior rigidez ao sistema, diminuindo o grau de vibração da molécula e também os choques com moléculas de solvente¹³².

A banda na região de menor energia é atribuída à transição proibida T₁→S₀, ou seja, corresponde à emissão fosforescente da molécula.

Os máximos de fluorescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas obtidos a 77K são deslocados para o azul em relação aos obtidos à temperatura ambiente, devido à menor possibilidade de rearranjo da estrutura eletrônica em meio rígido e a menor constante dielétrica do meio¹³².

Os máximos de fosforescência das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas são deslocados batocromicamente em relação à ZnTMPyP, porém esse deslocamento é menos significativo que o observado para os máximos de fluorescência, demonstrando que todos os derivados apresentam a mesma energia para o estado excitado tripleto.

As Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas apresentam máximos de fosforescência deslocados batocromicamente em relação aos seus precursores não bromados, analogamente ao observado no espectro de fluorescência e absorção. É importante observar que esses deslocamentos são mais acentuados que os deslocamentos observados para os máximos de absorção e de fluorescência.

Não foi possível obter os espectros de fluorescência a 77K das porfirinas β -octabromadas devido à limitações do equipamento utilizado e ao baixo rendimento quântico de fluorescência desses compostos. A Figura III.20 apresenta o espectro de fosforescência da β -Br₈(ZnTBzPyP).

Figura III.20. Espectro de fosforescência da β -Br₈(ZnTBzPyP) 3,5 $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em H₂O:glicerina. $\lambda_{\text{exc}}=532\text{nm}$.

III.3.2.2. Determinação do Rendimento Quântico de Fluorescência (Φ_{fl})

O rendimento quântico de fluorescência¹³³ é a medida da eficiência da emissão de luz, ou seja, medida da eficiência do processo de decaimento radiativo do estado excitado singlete S_1 para o estado fundamental de mesma multiplicidade S_0 .

A Tabela III.16 apresenta os valores de Φ_{fl} das Zn(II) porfirinas piridínio substituídas e de seus respectivos derivados β -octabromados.

Tabela III.16. Rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados β -octabromados.

Porfirina	Φ_{fl} em H ₂ O	Φ_{fl} em DMSO
ZnTMPyP ^a	0,025 ^a	0,022
ZnTBzPyP	0,026	0,022
ZnTNO ₂ BzPyP	0,023	0,020
ZnTMeOBzPyP	0,028	0,023
ZnTPenPyP	0,029	0,022
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	$1,18 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^{-4}$
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	$1,85 \times 10^{-4}$	$8,51 \times 10^{-4}$
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	$1,71 \times 10^{-4}$	$5,20 \times 10^{-4}$

^a-padrão, desvio $\pm 20\%$

Como pode ser observado na Tabela III.16, os substituintes benzílicos apresentam pouca influência nos valores de Φ_{fl} das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas com relação à ZnTMPyP. As variações observadas encontram-se dentro do desvio experimental da medida. A mudança de solvente também não promove grandes alterações destes valores.

No entanto, ao comparar-se os valores de Φ_{fl} obtidos para as porfirinas β -octabromadas com seus respectivos precursores não bromados, observa-se uma variação significativa de Φ_{fl} . A introdução de átomos de bromo provoca uma diminuição de cerca de 150 vezes nos valores de Φ_{fl} em H₂O; em DMSO observa-se uma diminuição de 50 vezes nos valores de Φ_{fl} .

Esta diminuição significativa nos valores de Φ_{fl} é decorrente do aumento do cruzamento intersistemas, $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$, e do processo de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$.

O cruzamento intersistemas é favorecido devido ao efeito de átomo pesado exercido pelo bromo e à não planaridade do macrociclo porfirínico, uma vez que as distorções e vibrações fora do plano do anel também promovem um aumento do acoplamento spin-órbita¹⁵⁸.

O processo de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ é favorecido pela distorção do anel, que promove uma diminuição da diferença de energia entre os estados S_1 e S_0 (*energy gap law*). Ou seja, o processo de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ é favorecido, à medida que a distância entre os estados S_1 e S_0 diminui ^{133, 158}.

Os deslocamentos batocrômicos acentuados da banda $Q(0,0)$, tanto no espectro de absorção como no espectro de emissão, relativos aos análogos planares, evidenciam a diminuição desta diferença de energia S_1-S_0 .

Considerando a representação esquemática dos estados eletrônicos como curvas potenciais, a diferença de energia S_1-S_0 é representada pelo deslocamento da curva S_1 ao longo do eixo y, conforme apresentado na Figura III.21.

Figura III.21. Representação esquemática das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos S_1 e S_0 . O conjunto A representa os estados eletrônicos de uma porfirina planar; o conjunto B representa os estados eletrônicos da porfirina β -octabromada.

Adicionalmente o processo de conversão interna também é favorecido pela sobreposição (*overlap*) entre as funções de onda dos modos vibracionais dos estados S_1 e S_0 (fator de Franck-Condon para

transições não radiativas). Neste caso, esta *sobreposição* pode ser representada pelo deslocamento da curva de energia do estado excitado S_1 ao longo do eixo x conforme representado na Figura III.21.

O deslocamento da curva de energia do estado excitado ao longo do eixo x na Figura III.21, e conseqüentemente o aumento do fator de Franck-Condon para conversão interna, estão relacionados com a reorganização substancial do estado excitado S_1 , evidenciada pelo conseqüente aumento nos valores de deslocamento de Stokes para estes derivados, quando comparados aos seus análogos planares^{133, 150}. É importante ressaltar que essa reorganização do estado excitado, no caso dos macrociclos porfirínicos não planares, está relacionada diretamente com a estrutura distorcida do anel, que por sua vez, causa uma mudança acentuada dos momentos de dipolo permanente (*porfirinas não planares apresentam valores de momento de dipolo permanente diferente de zero, devido à assimetria eletrônica e estrutural do macrociclo*) e induzido após a fotoexcitação da molécula^{150, 153, 158, 159}.

Assim, com base nos dados de espectroscopia eletrônica apresentados, observa-se que as porfirinas β -octabromadas apresentam aumento dos processos de decaimentos não radiativos $S_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$, que acarretam em uma diminuição do processo de emissão $S_1 \rightarrow S_0$, e conseqüentemente em menores valores de Φ_{f1} .

Outra diferença observada em função da inserção de átomos de bromo no macrociclo porfirínico, é a variação significativa dos valores de Φ_{f1} das β -octabromadas em função do solvente.

Como dito anteriormente, porfirinas não-planares apresentam maior interação com moléculas de solvente que seus análogos planares. Logo a variação de Φ_{f1} em função do meio está associada ao rearranjo da estrutura de solvatação do estado excitado, que é mais acentuada para as porfirinas não planares e que conseqüentemente se reflete de maneira diferenciada nas constantes de decaimento radiativos e não-radiativos destes macrociclos.

IV. CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE DAS METALOPORFIRINAS E DE SEUS DERIVADOS β -OCTABROMADOS

IV.1. INTRODUÇÃO

Metaloporfirinas contendo metais de camada d preenchida ou semipreenchida, não apresentam emissão do estado excitado triplete à temperatura ambiente devido a decaimentos térmicos originados por colisões intermoleculares com moléculas de solvente¹³⁰.

Porém, compostos porfirínicos apresentam absorções triplete-triplete que permitem o monitoramento e estudo destes estados excitados através da técnica de fotólise por pulso de laser (*laser flash photolysis*)¹⁶⁰⁻¹⁶².

Esta técnica consiste na excitação da amostra por um pulso de laser de tempo curto (tipicamente 5 a 20 ns), populando estados excitados singlete de alta energia (S_2 , ..., S_n). Através da conversão interna para o estado singlete S_1 , e do subsequente cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$, popula-se o estado triplete de menor energia T_1 .

Perpendicularmente à excitação do laser, um feixe de luz proveniente de uma lâmpada de arco de Xenônio é utilizado para o monitoramento do estado triplete, uma vez que a espécie transiente no estado excitado triplete (T_1) pode absorver fótons provenientes da lâmpada, sendo promovida a estados triplete de maior energia (T_2 , ..., T_n). A Figura IV.1 apresenta um esquema das transições descritas acima. A Figura IV.2 é uma representação típica da aparelhagem utilizada nestes experimentos¹⁶⁰.

Figura IV.1. Representação esquemática da absorção triplete-triplete das porfirinas.

Figura IV.2. Representação do sistema de monitoramento e detecção de fotólise por pulso de laser¹⁶⁰.

Pode-se então monitorar a variação de densidade óptica em função do tempo, devido à absorção de espécies transientes, ou seja, considera-se a absorção do estado fundamental da espécie analisada naquele comprimento de onda igual a zero, e monitora-se a variação da absorbância em função do tempo, devido à absorção de luz das espécies no estado excitado triplete. É importante ressaltar que essa técnica não permite o monitoramento do estado excitado singlete, uma vez que o seu decaimento ocorre em tempos semelhantes ao do pulso do laser (da ordem de ns). Já o estado triplete apresenta tempos de vida significativamente maiores devido à transição proibida $T_1 \rightarrow S_0$ ¹³³.

A Figura IV.3 apresenta um decaimento típico de uma espécie transiente em função do tempo. É importante lembrar que a absorbância é medida sempre em relação à absorção da espécie no estado fundamental, no comprimento de onda de monitoramento, representada na Figura IV.3 na região pré-laser. Com essa consideração nota-se que é possível detectar uma absorção negativa, que representaria a diminuição de intensidade (bleaching) de uma banda do espectro de absorção fundamental em um comprimento de onda que o transiente não absorva tanto. É também possível que a densidade óptica em A_∞ seja diferente da absorção no pré-laser, indicando a formação de novas espécies ou ainda a presença de transientes de tempo de vida mais longos.

Figura IV.3. Decaimento típico do transiente apresentando os parâmetros relevantes para cálculo das variáveis. A_{pk} é definido com densidade óptica da espécie transiente no máximo de concentração; A_t corresponde à densidade óptica em um tempo t após a excitação; e A_∞ corresponde à densidade óptica após um tempo infinito após a excitação¹⁶⁰.

O tratamento cinético da curva obtida permite a determinação do tempo de vida do estado excitado triplete (τ_T). A determinação do valor de A_{pk} em vários comprimentos de onda de absorção permite a construção do espectro de absorção T-T do transiente.

Para o cálculo dos tempos de vida, considerando que o decaimento da espécie transiente obedece a uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, tem-se a expressão:

$$A_t = A_0 e^{(-kt)} \quad (\text{IV.1})$$

onde $k = 1/\tau$;

A_t = absorção no tempo t ;

A_0 = absorção no tempo zero;

τ = tempo de vida do estado excitado triplete.

Este capítulo tem por finalidade caracterizar o estado excitado triplete das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados β -octabromados, através da determinação dos tempos de vida do estado excitado triplete e da construção dos espectros de absorção triplete-triplete das espécies transientes.

IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS

IV.2.1. Instrumentação

Os experimentos de fotólise por pulso de laser foram realizados no aparelho LP900 da Edinburgh Analytical Instruments equipado com um laser Surelite I-10 Nd:YAG. As amostras foram excitadas no segundo harmônico do laser de Nd:YAG (532nm). O monitoramento da absorção do transiente foi realizado perpendicularmente ao feixe do laser, utilizando uma lâmpada de alta pressão de Xenônio de 450W de potência, alinhada a um monocromador Czern-Turner e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 (200-900nm). O sinal do transiente é capturado por um osciloscópio da Tektronix TDS 520 interfaceado a um computador IBM/PC.

IV.2.2. Linha de Ar

O argônio (Ar) foi tratado para a eliminação de traços de O_2 . Foi montado um sistema especial formado por uma tubulação de aço inox e de vidro reduzindo-se ao máximo as conexões com mangueira de silicone, que são permeáveis ao O_2 . O Ar foi borbulhado em um frasco lavador contendo VCl_2 ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) em solução aquosa de HCl (3 mol.dm^{-3}) em contato com amálgama de Zn, passando, em seguida, por um frasco contendo solução diluída de KOH^{163, 164}.

O amálgama, por sua vez, foi preparado a partir de Zn granulado, ativado com solução aquosa de ácido clorídrico (2 mol.dm^{-3}), seguido de banho em solução aquosa de $HgCl_2$. Após alguns minutos o amálgama é filtrado e lavado com água. O esquema abaixo representa a linha descrita.

Figura IV.4. Representação esquemática da linha de Argônio.

IV.2.3. Fotólise por Pulso de Laser

Os valores dos tempos de vida do estado excitado triplete, τ_T , e os espectros dos transientes T-T das porfirinas benzilpiridínio substituídas e de seus respectivos derivados β -octabromados em H₂O e DMSO, foram determinados excitando-se as soluções na presença e na ausência de O₂.

Os valores de τ_T e os espectros dos transientes T-T foram determinados a partir de soluções em que a absorção no comprimento de onda de excitação foi mantida entre 0,10 e 0,20.

Os valores dos tempos de vida apresentados correspondem à média de 3 a 5 decaimentos registrados. O decaimento obtido, por sua vez, corresponde à média de 10 pulsos da lâmpada de excitação por medida, que são analisados pelo software do sistema LP900, através do método iterativo não-linear dos mínimos quadrados. Os espectros de absorção T-T foram determinados ponto a ponto.

As medidas na ausência de O₂ foram realizadas, após as amostras serem deaeradas borbulhando-se Ar livre de traços de O₂ durante 90 minutos antes de se registrar os espectros, em uma cubeta de quartzo adaptada com torneiras para alto vácuo.

O sistema mostrou-se reprodutível e estável, não ocorrendo entrada de ar durante o período de algumas horas. Alguns experimentos apresentaram tempos de vida consideravelmente menores, mostrando que a deaeração não havia sido eficiente. Os resultados apresentados são os dos tempos de vida mais longos obtidos em pelo menos três experimentos independentes.

Devido aos valores muito longos dos tempos de vida das Zn(II)porfirinas na ausência de O₂ foi necessário monitorar o espectro de absorção com um feixe contínuo da lâmpada de Xe, uma vez que o pulso do modo pulsado tem duração inferior a 1ms.

As soluções das porfirinas se mostraram bastante estáveis na faixa de potência utilizada. Mesmo após um grande número de pulsos do laser, as soluções apresentaram diminuição da absorção inicial de no máximo 5%.

Para evitar que a ocorrência de aniquilamento triplete-triplete, que interferiria na caracterização do estado excitado, procurou-se manter a concentração da porfirina em aproximadamente 10 μ mol.dm⁻³ ou menos, e utilizar o laser com potências não muito elevadas.

IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação dos tempos de vida do estado excitado triplete e a construção dos espectros de absorção T-T das espécies transientes das porfirinas piridínio substituídas e dos derivados β -octabromados, complementa a caracterização da estrutura eletrônica destes compostos. Permite também avaliar como a inserção de átomos de bromo no macrociclo porfirínico se reflete nas propriedades do estado excitado triplete desses compostos.

Como dito nos capítulos anteriores, apesar da relevância desta classe de compostos, poucos artigos apresentam caracterização detalhada das propriedades fotofísicas de porfirinas β -octabromadas. Adicionalmente é importante avaliar as propriedades fotofísicas dos monômeros, para compreender como o processo de associação com ftalocianinas aniônicas se reflete nessas propriedades.

IV.3.1. Caracterização do Estado Excitado Triplete das Porfirinas em H_2O

A Tabela IV.1 apresenta os tempos de vida do estado excitado triplete (τ_T) das Zn(II)porfirinas e seus respectivos derivados β -octabromados em H_2O na presença e ausência de O_2 .

Tabela IV.1. Tempo de vida (τ_T) do estado excitado triplete das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados β -octabromados

Porfirina	τ_T (equilíbrio com O_2)	τ_T (ausência de O_2)
ZnTMPyP	2,9 μ s	2,5 ms
ZnTBzPyP	3,0 μ s	2,6 ms
ZnTMeOBzPyP	3,0 μ s	1,9 ms
ZnTNO ₂ BzPyP	3,0 μ s	68 μ s
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	216 ns	223 ns
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	212 ns	220 ns
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	273 ns	290 ns

Desvio: $\tau_T \pm 10\%$.

Todos os decaimentos analisados são monoexponenciais e os valores de τ_T permaneceram constantes, independentemente do comprimento de onda de monitoramento da espécie transiente. A Figura IV.5 apresenta o decaimento da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$ em H_2O .

Figura IV.5. Cinética de decaimento da espécie transiente da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$ em H_2O na presença de O_2 . $\lambda_{\text{abs}} = 550\text{nm}$.

Para os experimentos realizados em equilíbrio com o ar atmosférico, não se observam diferenças significativas nos valores de τ_T ao longo da série de Zn(II) porfirinas piridínio substituídas, demonstrando que o processo de supressão bimolecular do estado triplete destas porfirinas pelo O_2 não é afetado pelo substituinte alquílico. Também não há diferença significativa, quando se comparam os valores de τ_T destes derivados com o τ_T da ZnTMPyP , demonstrando que a inserção do grupo benzílico não traz modificações significativas ao estado triplete da porfirina⁹⁶.

Comparando-se os valores de τ_T na presença e na ausência de O_2 para a série de Zn(II) porfirinas piridínio substituídas, observa-se considerável diminuição nos valores de τ_T ($2\text{ms} \times 3\mu\text{s}$) na presença de O_2 . Esta diminuição é devida a supressão do estado triplete da porfirina pelo O_2 .

Outro dado interessante, observado ao longo da série de Zn(II)porfirinas piridínio substituídas, é o τ_T muito menor da ZnTNO₂BzPyP na ausência de O₂ (68 μ s x 2ms), enquanto que em contato com o ar, o τ_T obtido é o mesmo para todas as porfirinas (todas com τ_T da ordem de 3 μ s). Essa aparente discrepância pode ser atribuída ao caráter aceptor de elétrons do grupo -NO₂. Nestas condições, o grupo -NO₂ ligado ao resíduo benzilpiridínio acentua o caráter aceptor de energia/elétrons do grupo piridínio, propiciando o processo de transferência de energia/elétrons intramolecular. Essa reação, no entanto, deve ser mais lenta e menos eficiente que a transferência de energia para o O₂. Desse modo, a supressão intramolecular só é significativa na ausência de O₂, condição em que o tempo de vida é longo o suficiente para que ocorra a transferência intermolecular⁹⁶.

Ainda com base nos dados da Tabela IV.1, é possível observar que a introdução de átomos de bromo na periferia do macrociclo promove alterações significativas nas características do estado excitado triplete das porfirinas piridínio substituídas.

Comparando-se os valores de τ_T dos derivados β -octabromados com os valores de τ_T de seus precursores, observa-se que ocorre uma diminuição acentuada de τ_T . Este comportamento era esperado, uma vez que a inserção de átomos de bromo aumenta o acoplamento spin-órbita favorecendo o aumento do rendimento quântico de formação do estado excitado triplete através do aumento do cruzamento intersistemas S₁→T₁. No entanto, o maior acoplamento spin-órbita também se reflete no processo de desativação do estado excitado triplete, pois favorece o cruzamento intersistemas T₁→S₀, aumentando a velocidade do decaimento T₁→S₀, e diminuindo assim, o tempo de vida desse estado excitado¹³³.

O processo de desativação do estado excitado triplete por vias não radiativas também é favorecido pela diminuição da diferença de energia entre os estados T₁ e S₀ (*energy gap law*). Essa diminuição pode ser constatada pelos deslocamentos batocrômicos bastante acentuados dos máximos de fosforescência comparando-se com os análogos planares (item III.3.2.1; capítulo III)^{133, 150}.

Figura IV.6. Representação do cruzamento intersistemas favorecido pelo efeito de átomo pesado exercido pelos átomos de bromo.

Analogamente ao observado para a série de porfirinas piridínio substituídas, não se observam mudanças nos valores de τ_T ao longo da série de porfirinas β -octabromadas.

Contrariamente ao observado para as Zn(II)porfirinas piridínio substituídas, os experimentos realizados com a série β -octabromada demonstraram, independentemente da concentração da amostra, ou do tempo de deaeração, que não ocorre alteração significativa do tempo de vida do estado excitado tripleto na ausência de O_2 , indicando que nas condições de trabalho utilizadas, o O_2 não atua como um supressor eficiente deste estado excitado tripleto.

Este comportamento também foi constatado durante os experimentos realizados para caracterizar a emissão fosforescente das porfirinas β -octabromadas na região do infravermelho próximo (800nm-1400nm).

O estado excitado tripleto das porfirinas, à temperatura ambiente na presença de O_2 , é depopulado por um processo de transferência de energia porfirina $\rightarrow O_2$, que gera O_2 singlete (1O_2) no meio. Esta espécie, por sua vez, apresenta uma banda de emissão fosforescente em 1270nm^{1, 165}.

Durante os experimentos realizados na região do infravermelho próximo, observou-se que a excitação das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas promovia o aparecimento de uma banda em 1270nm; no entanto, não se observou tal emissão ao excitar os derivados β -octabromados.

Este resultado é mais uma evidência de que o O_2 não é um supressor eficiente do estado excitado triplete das porfirinas β -octabromadas. A Figura IV.7 apresenta o espectro de emissão da ZnTMPyP e de seu derivado β -octabromado, registrado à temperatura ambiente, na região do infravermelho próximo.

Figura IV.7. Espectro de emissão da ZnTMPyP e do respectivo derivado β -octabromado na região do infravermelho próximo a 298K.

Como dito acima, a supressão do estado excitado triplete de porfirinas pelo O_2 ocorre através de um processo de transferência de energia.

Para que o processo seja termodinamicamente favorável¹⁶⁶, a energia do estado excitado triplete da porfirina deve ser maior ou próxima à energia do estado excitado singlete do O_2 que corresponde a $96,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A energia do estado triplete das porfirinas β -octabromadas pode ser calculada a partir da transição $T(0,0)$ dos espectros de fosforescência obtidos a 77K, e corresponde à aproximadamente $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ou seja, o processo de transferência ainda é energeticamente favorável, apesar da proximidade entre os níveis energéticos da porfirina e do O_2 .

Adicionalmente, esse processo de transferência, é controlado pela difusão das moléculas no meio, e tem como um dos fatores limitante, a colisão entre moléculas de porfirina e de oxigênio em solução. A Figura IV.8 representa esquematicamente o processo de transferência de energia¹³³.

Figura IV.8. Transferência de energia entre um doador D^* , que difunde no meio, encontra o aceptor A , colide e após a transferência de energia forma D e A^* .¹³³.

Por outro lado, sendo o processo controlado por difusão e conseqüente colisão entre as moléculas, deve-se ainda levar em conta que a espécie fotoexcitada deve viver tempo suficiente para colidir com O_2 .

Considerando-se que em solução o valor de τ_T seja dependente da concentração de O_2 , e que o mecanismo de supressão seja de pseudo-primeira ordem¹³³, pode-se dizer que $\frac{1}{\tau_T} = k_q[O_2]$ (baseado no equilíbrio da Figura IV.8). Por se tratar de um processo difusional, $k_q \approx k_{dif}$.

Se k_{dif} é da ordem de $10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^{133, 167}, e para soluções aquosas em equilíbrio com o ar atmosférico, $[O_2] \approx 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ¹⁶⁷, então o valor limite de τ_T encontrado é de aproximadamente 500ns. Isso significa que para espécies com $\tau_T < 500\text{ns}$ o O_2 não atua como supressor e $\frac{1}{\tau_T} = k_d$ (baseado no equilíbrio da Figura IV.8).

De acordo com os dados apresentados acima, pode-se dizer que o estado triplete das porfirinas β -octabromadas apresentadas neste estudo não é suprimido pelo O_2 , e que este comportamento é decorrente do curto valor τ_T da porfirina, que impede o encontro efetivo entre moléculas de porfirina excitadas e de O_2 , uma vez que o processo de supressão do estado triplete da porfirina é difusional.

A Figura IV.9 apresenta o espectro diferencial de absorção T-T da espécie transiente da β -Br₈(ZnTMPyP) em H₂O. Todas as porfirinas apresentaram o mesmo perfil espectral, ocorrendo somente deslocamentos dos máximos de absorção em função do *meso*-substituinte e do β -substituinte.

Figura IV.9. Espectro diferencial de absorção da espécie transiente da β -Br₈(ZnTMPyP) em H₂O.

Os espectros dos transientes provenientes da excitação das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas analisadas possuem o mesmo perfil, com duas regiões positivas, entre 330nm-370nm e 470nm-540nm, e uma região negativa correspondente ao *bleaching* da banda Soret. Os deslocamentos dos máximos de absorção seguem a mesma tendência observada para os espectros eletrônicos UV-Vis.

Os espectros das espécies transientes provenientes da excitação das porfirinas β -octabromadas possuem duas regiões negativas, correspondente ao *bleaching* da banda N e da banda Soret, entre 340nm-400nm e 450nm-520nm, e duas regiões positivas, correspondentes à absorção da espécie transiente, em 390nm-40nm e 520nm-600nm.

Não se observou, para nenhuma das porfirinas estudadas, variação do perfil do espectro de absorção T-T, em função da concentração de O₂ no meio.

IV.3.2. Caracterização do Estado Excitado Triplete em DMSO

Além da caracterização das porfirinas em meio aquoso, foi realizado um estudo em DMSO, uma vez que todos os estudos envolvendo a formação de heterodímeros foram realizados neste solvente.

A Tabela IV.2 apresenta os tempos de vida do estado excitado triplete, τ_T , das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas.

Tabela IV.2. Tempo de vida do estado excitado triplete das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas em DMSO.

Porfirina	τ_T (equilíbrio com O ₂)
ZnTMPyP	4,4 μ s
ZnTBzPyP	4,8 μ s
ZnTMeOBzPyP	5,8 μ s
ZnTNO ₂ BzPyP	5,9 μ s

Desvio: $\tau_T \pm 10\%$

Todos os decaimentos analisados são monoexponenciais e os valores de τ_T permaneceram constantes, independentemente do comprimento de onda de monitoramento da espécie transiente. A Figura IV.10 apresenta o decaimento da ZnTMPyP em DMSO.

Figura IV.10. Cinética de decaimento da espécie transiente da ZnTMPyP em DMSO. $\lambda_{Abs} = 475\text{nm}$.

As Zn(II)porfirinas benzilpiridínio substituídas apresentam valores de τ_T , em DMSO, maiores que os obtidos em H₂O (cerca de 70%). Dentre os fatores que podem estar relacionados a essa variação, pode-se citar inicialmente a constante de difusão do meio¹³³. Uma vez que, para estes derivados, o O₂ atua como supressor do estado excitado triplete, e essa supressão é controlada através de um processo difusional, quanto menor a difusão do meio, menor deve ser a supressão do estado excitado, e maior valor de tempo de vida. De acordo com a equação de Smoluchowski-Stokes-Einstein¹⁶⁷, a constante de difusão do DMSO corresponde a $3,3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e é portanto, menor que a da H₂O, que corresponde a $7,4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Vários autores observaram variações dos valores de τ_T em função das propriedades físico-químicas dos solventes, como por exemplo, a constante dielétrica do meio¹⁶⁸. Estudos envolvendo derivados porfirínicos demonstraram que o aumento da constante dielétrica do meio causa uma diminuição do tempo de vida do estado excitado, e vice-versa. A constante dielétrica do DMSO ($\epsilon = 48$) é menor que da H₂O ($\epsilon = 72$)^{169, 170}, e conseqüentemente, contribui para o aumento observado quando se compara o valor de τ_T em H₂O e DMSO.

As porfirinas ZnTNO₂BzPyP e ZnTMeOBzPyP apresentam valores de τ_T cerca de 30% maiores que a ZnTBzPyP e a ZnTMPyP. Esta diferença pode estar relacionada à diferença na esfera de solvatação das porfirinas contendo substituintes alquílicos mais volumosos.

A Tabela IV.3 apresenta os tempos de vida do estado excitado triplete (τ_T) das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas em DMSO.

Tabela IV.3. Tempo de vida do estado excitado triplete das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas em DMSO.

Porfirina	equilíbrio com O ₂		ausência de O ₂	
	τ_{T1} (ns)	τ_{T2} (ns)	τ_{T1} (ns)	τ_{T2} (ns)
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	774	150	800	155
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	482	100	500	110
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	990	266	1200	280

Desvio: $\tau_T \pm 10\%$

Como observado em H_2O , os valores de τ_T das porfirinas β -octabromadas são menores que de seus precursores não bromados. Pelos mesmos motivos já descritos anteriormente o O_2 não atua como supressor do estado excitado triplete destas porfirinas.

Observa-se, no entanto, uma mudança de comportamento do estado triplete destas porfirinas, que passam a apresentar decaimentos biexponenciais, regidos pela expressão $I=A+B_1e^{(-t/\tau_1)}+B_2e^{(-t/\tau_2)}$, independentemente do comprimento de onda de monitoramento ou da concentração da amostra.

A Figura IV.11 apresenta o decaimento da β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) em DMSO.

Figura IV.11. Cinética de decaimento da espécie transiente da β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) em DMSO na ausência de O_2 . $\lambda_{abs} = 575nm$.

Vários estudos demonstram que devido à grande flexibilidade conformacional apresentada por macrociclos porfirínicos distorcidos, tais compostos podem sofrer alteração conformacional fotoinduzida^{107, 159}. Alguns autores atribuem os decaimentos biexponenciais observados para porfirinas não planares, à existência de um equilíbrio entre moléculas com diferentes conformações, que podem sofrer processos de desativação do estado triplete diferenciados¹⁷¹.

No entanto, outro efeito que pode estar relacionado aos decaimentos biexponenciais observados, seria a fotoejeção de moléculas de DMSO coordenadas axialmente ao íon Zn destes macrociclos altamente distorcidos. Neste caso, existiria no estado excitado, um equilíbrio entre as espécies $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})^*$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})^*\text{-DMSO}$, que decairiam com tempos de vida diferentes (Figura IV.12).

O processo reversível de ligação/ejeção fotoinduzida de moléculas de solventes contendo heteroátomos como N e O, tem sido extensivamente estudados com porfirinas complexadas a metais como Fe¹⁷²⁻¹⁷⁷, Ni¹⁷⁸, Co¹⁷⁹, Cr^{162, 180}, Rh¹⁸¹, Mn¹⁸² e Cu^{183, 184}. Alguns trabalhos também avaliam o efeito da concentração de O₂ do meio neste processo¹⁶². Não são comuns no entanto, este tipo de estudo para porfirinas complexadas a íons Zn(II). Menos comuns, são estudos que relatam efeito da ligação axial no processo de desativação do estado tripleto de porfirinas não planares.

Figura IV.12. Representação do processo de decaimento biexponencial e da fotoejeção de moléculas de solvente das porfirinas $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})$ em DMSO.

Com o intuito de compreender o comportamento observado, foram realizados experimentos variando-se o solvente orgânico empregado, a temperatura do meio e o metal coordenado ao macrociclo.

Os resultados obtidos variando-se o solvente empregado no experimento e o metal central coordenado à porfirina, encontram-se sumarizados na Tabela IV.4.

Tabela IV.4. Perfil do decaimento do estado excitado triplete das porfirinas não planares

Porfirina	Solvente	
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	DMSO	biexponencial
	CH ₃ CN	monoexponencial
	piridina	biexponencial
β -Br ₃ (ZnTNO ₂ BzPyP)	DMSO	biexponencial
	DMF	monoexponencial
	piridina	biexponencial
β -Br ₈ (H ₂ TMPyP)	H ₂ O	monoexponencial
	DMSO	monoexponencial
β -Br ₈ (H ₂ TBzPyP)	H ₂ O	monoexponencial
	DMSO	monoexponencial
β -Br ₈ (H ₂ TNO ₂ BzPyP)	H ₂ O	monoexponencial
	DMSO	monoexponencial

Os dados apresentados acima fornecem dois indicativos de que o decaimento biexponencial observado é decorrente da fotoejeção de moléculas de solvente ligadas axialmente ao Zn(II) complexado ao macrociclo porfirínico e da existência do equilíbrio proposto na Figura IV.12.

Inicialmente observa-se que as bases livres somente apresentam decaimento monoexponencial, tanto em H₂O como em DMSO. Neste caso, a substituição do íon metálico por dois átomos de hidrogênio inviabiliza a formação de ligação axial, e conseqüentemente a posterior fotoejeção da molécula de solvente ligada axialmente. A Figura IV.13 apresenta o decaimento exponencial da base livre β -octabromada em DMSO.

Figura IV.13. Cinética de decaimento da espécie transiente da $\beta\text{-Br}_8(\text{H}_2\text{TMPyP})$ em DMSO. $\lambda_{\text{Abs}} = 550\text{nm}$.

Observa-se que para as Zn(II) porfirinas β -octabromadas, que enquanto em DMF e CH_3CN os decaimentos são monoexponenciais, em DMSO e piridina estes decaimentos são biexponenciais.

Tais solventes apresentam diferenças na capacidade de formar ligação axial. Enquanto a piridina e o DMSO são solventes altamente coordenantes, com alto *donor number* na escala de Gutmann¹⁸⁵ ($\text{DN}_{\text{DMSO}} = 30$ e $\text{DN}_{\text{piridina}} = 33$), DMF e CH_3CN são moderadamente e fracamente coordenantes, respectivamente ($\text{DN}_{\text{DMF}} = 25$ e $\text{DN}_{\text{CH}_3\text{CN}} = 14$).

Conforme apresentado na Tabela IV.4, decaimentos biexponenciais só são observados nos solventes capazes de formar ligação axial com o íon metálico complexado ao macrociclo, sugerindo mais uma vez que o comportamento observado é decorrente da fotoejeção de moléculas de solvente.

A Tabela IV.5 apresenta a variação dos valores de τ_T da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ em função do aumento da temperatura do meio. Os valores em parênteses correspondem à amplitude (em %) de cada decaimento.

Tabela IV.5. Variação dos valores de τ_T em função do aumento da temperatura para a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) em DMSO.

Temperatura (K)	τ_{T1} (ns)	τ_{T2} (ns)
293	1200 (70)	297 (30)
298	1100 (75)	263 (25)
303	870 (80)	199 (20)
313	735 (84)	151 (16)
323	420 (90)	80 (10)
333	400 (92)	70 (8)

Inicialmente observa-se que o aumento da temperatura, como esperado, provoca uma diminuição dos valores de τ_T uma vez que, dentre outros fatores, favorece processos colisionais com moléculas de solvente^{132, 133}.

Outra mudança observada em função do aumento da temperatura é a variação das amplitudes de τ_{T1} e τ_{T2} . Supondo que exista, no estado excitado, um equilíbrio entre as espécies β -Br₈(ZnP)*-DMSO e β -Br₈(ZnP)*, conforme apresentado na Figura IV.12, para que sejam observados dois valores de distintos de τ_T , o equilíbrio de interconversão entre as espécies deve ser lento. A variação da amplitude de τ_T , demonstra que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido de formação de uma das espécies preferencialmente.

A partir dos resultados obtidos não foi possível, entretanto, atribuir os valores de τ_T a cada uma das espécies presentes em solução (β -Br₈(ZnP)*-DMSO e β -Br₈(ZnP)*).

A Figura IV.14 apresenta o espectro diferencial de absorção do transiente da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ em DMSO. Todas as porfirinas β -octabromadas apresentaram o mesmo perfil espectral, ocorrendo somente deslocamentos dos máximos de absorção em função do *meso*-substituente.

Figura IV.14. Espectro diferencial de absorção da espécie transiente da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ em DMSO.

Os espectros dos transientes provenientes da excitação das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas analisadas possuem o mesmo perfil, com duas regiões positivas, entre 330nm-370nm e 470nm-540nm, e uma região negativa correspondente ao *bleaching* da banda Soret. Os deslocamentos dos máximos de absorção seguem a mesma tendência observada para os espectros eletrônicos UV-Vis.

Os espectros das espécies transientes provenientes da excitação das porfirinas β -octabromadas possuem duas regiões negativas, correspondente ao *bleaching* da banda N e da banda Soret, e duas regiões positivas, correspondentes à absorção da espécie transiente, em 400nm-470nm e 550nm-750nm.

Não se observou, para nenhuma das porfirinas estudadas, variação do perfil do espectro de absorção T-T, em função da concentração de O_2 no meio.

V. HETERODÍMEROS CONSTITUÍDOS POR PORFIRINAS CATIÔNICAS E FTALOCIANINAS ANIÔNICAS

V.1. INTRODUÇÃO

A formação de uma espécie estável devido à interação entre duas espécies iônicas de cargas opostas é denominada par iônico. Desta definição fica implícito que: **(i)** a interação entre as espécies de carga oposta é suficientemente forte para deslocar os contra-íons que inicialmente conferiam estabilidade eletrostática às espécies individuais; e que **(ii)** estes contra-íons se rearranjam de forma a manter a eletroneutralidade do novo sistema¹⁸⁶.

Os pares iônicos podem ser classificados como pares iônicos separados pelo solvente (SSIP, *solvent separated ion pair*), ou pares iônicos de contato (CIP, *contact ion pair*)^{187, 188}.

No primeiro caso, a estrutura de solvatação dos íons moleculares individuais é mantida, estabelecendo-se uma fraca interação entre os constituintes do par iônico. No segundo caso, ocorre a desestruturação da esfera de solvatação de cada espécie, de forma a possibilitar o contato direto entre os íons, sendo então formada uma nova estrutura de solvatação que engloba os íons associados, conforme apresentado na Figura V.1.

Figura V.1. Formação de pares iônicos de contato e pares iônicos separados pelo solvente. Os parênteses indicam a solvatação das espécies e os colchetes indicam a formação do par iônico.

Os pares iônicos de contato são aqueles que despertam maior interesse, uma vez que são mais estáveis e, decorrente da forte interação entre as espécies ocorrem alterações nas propriedades espectroscópicas com importante consequência na reatividade destes dímeros¹⁸⁸.

V.1.1. Pares Iônicos Formados por Complexos Metálicos

Pares iônicos constituídos por complexos metálicos são extremamente importantes. O fato da maioria dos compostos de coordenação serem iônicos favorece o fenômeno de associação eletrostática, e a grande diversidade de propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e redox, que são função do íon metálico e do tipo de ligante presente na primeira esfera de coordenação, permite a obtenção de pares iônicos com as mais diversas características¹⁸⁹.

Quando estes associados iônicos não alteram a primeira esfera de coordenação, são denominados de pares iônicos de esfera externa (OSIP, *outer sphere ion pair*). As forças que se estabelecem entre o complexo metálico e o outro constituinte do par iônico, em geral são fracas, preservando as características individuais de cada espécie.

Entretanto, quando a magnitude da interação que se estabelece é considerável, ocorre a formação de transições de transferência de carga de segunda esfera (SSCT, *second sphere charge transfer*)¹⁹⁰. Tal processo é descrito por muitos pesquisadores como uma interação entre o orbital molecular ocupado de energia mais alta (HOMO) do doador e o orbital molecular desocupado de energia mais baixa (LUMO) do receptor. Esta interação eletrônica resulta na formação de novos estados eletrônicos característicos do par iônico, ou seja, modifica as características intrínsecas dos íons constituintes do par iônico^{188, 189}.

Este novo nível energético ou estado eletrônico também é denominado de transferência de carga do par iônico (IPCT, *ion pair charge transfer*), e em muitos casos é facilmente caracterizado devido às alterações espectrais tais como, um aumento da intensidade das absorções que não corresponde à soma das absorções das espécies individuais constituintes do par iônico, ou ao aparecimento de uma nova banda na região de maior ou menor energia no espectro UV-Vis.

Como dito acima, a energia dos níveis IPCT pode ser mais baixa ou mais alta que a energia dos componentes isolados, e depende da natureza dos complexos que formam o dímero^{187, 188}.

Assim, quando o nível da IPCT corresponde ao nível de maior energia do sistema, o espectro de absorção do par iônico corresponde, praticamente, à soma dos espectros dos monômeros isolados. Neste caso não são observadas reações de transferência de carga de segunda esfera entre os constituintes do dímero. É possível no entanto ocorrer reações de transferência de energia entre os componentes do par iônico, ocasionando a supressão da emissão de um dos componentes do dímero e/ou sensibilizando a emissão do segundo constituinte do par iônico.

Quando o nível da IPCT corresponde ao nível de menor energia do sistema, observa-se o aparecimento de uma nova banda de absorção na região de menor energia do espectro de absorção, que não é característica de nenhum dos monômeros. Neste caso, ocorre preferencialmente a desativação não radiativa do estado excitado do dímero com total supressão das propriedades fotoquímicas e luminescentes de ambos os constituintes do par iônico.

Observa-se então, que em função da energia do nível IPCT, ocorrem alterações do comportamento do sistema, tais como desativação não radiativa dos estados excitados, facilmente verificada pela supressão da fluorescência/fosforescência, até a possível formação de fotoprodutos redox diferenciados com rendimentos elevados, quando o par iônico é irradiado na região da IPCT.

Um dos aspectos mais interessantes na associação de espécies iônicas é a obtenção de propriedades supramoleculares com implicações relevantes nos processos de transferência de elétrons fotoinduzida^{163, 187, 188}.

O processo de transferência eletrônica fotoinduzida pressupõe que a absorção de luz seja responsável pela transferência direta ou em etapas térmicas posteriores, de elétrons de um doador a um aceptor. Na maior parte dos sistemas, a espécie responsável pela absorção de luz, o doador e o aceptor de elétrons, encontram-se como unidades independentes, o que resulta em uma baixa eficiência do processo de transferência de elétrons, devido ao controle difusional que leva aos choques bimoleculares para a formação do complexo de encontro, e ao processo de recombinação de cargas na gaiola de solvente.

Por outro lado, se estes componentes encontram-se reunidos em uma única unidade molecular (supramolécula), eliminam-se as etapas bimoleculares, aumentando o processo de transferência de elétrons.

Neste sentido os pares iônicos formados por complexos metálicos representam uma alternativa conveniente de reunir os componentes acima mencionados através de estruturas de esfera externa.

V.1.2. Pares Iônicos Formados Por Macrosciclos Tetrapirrólicos

Compostos porfirínicos desempenham uma grande variedade de funções em sistemas biológicos. Em particular, no processo de respiração e na fotossíntese, dois ou mais macrosciclos porfirínicos encontram-se próximos na mesma estrutura protéica³.

A proximidade e a orientação entre os macrosciclos são importantes no tipo de função desempenhada, sendo que a disposição cofacial entre os macrosciclos é um dos fatores responsáveis pelo processo de transferência de elétrons no *special pair* de bactérias fotossintetizantes^{15, 22}.

Com o intuito de mimetizar e compreender estes sistemas biológicos, vários estudos tem sido realizados *in vitro*, com o objetivo de entender o efeito da proximidade e orientação entre os macrosciclos nos processos de transferência eletrônica fotoinduzida^{14, 16, 61}.

A construção de sistemas miméticos que originam estruturas diméricas, triméricas ou poliméricas *in vitro*, capazes de armazenar luz e transferir elétrons, vem sendo feita de diversas maneiras ao longo dos anos^{43, 191}.

Pares iônicos formados por porfirinas e/ou ftalocianinas de carga oposta, geralmente formam estruturas estáveis de estequiometria 1:1, sendo portanto diméricas. Uma vez que os constituintes do dímero são diferentes, estas espécies são mais convenientemente denominadas heterodímeros.

A química destes sistemas é recente. A idéia de pareamento entre porfirinas e ftalocianinas foi introduzida pela primeira vez por Gaspard¹⁹², utilizando a estratégia desenvolvida por Shimidzu em

1981¹⁹³, 194, por Linschitz⁸¹, e posteriormente por Schaafsma¹⁹⁵ para sistemas compostos por porfirinas de cargas opostas.

Como dito no Capítulo I, neste caso ocorre tanto a interação coulômbica entre as cargas periféricas, como a interação hidrofóbica entre os macrociclo aromáticos. A geometria praticamente planar destes compostos permite que haja grande proximidade entre os macrociclos constituintes do heterodímero, em uma disposição cofacial, resultando em forte interação entre as espécies.

A Figura V.2 apresenta estrutura de alguns macrociclos bastante utilizados na formação de pares iônicos.

Figura V.2. Porfirinas, ftalocianinas e porfirazinas iônicas utilizadas na formação de pares iônicos.

Além da formação de espécies diméricas, em alguns casos pode haver a formação de agregados maiores com estequiometria diferente de 1:1.

Vários fatores interferem na estabilidade e estequiometria do agregado formado entre macrociclos de carga oposta⁹².

Heterodímeros estáveis com estequiometria 1:1 são preferencialmente formados em solução, quando os macrociclos encontram-se coordenados a metais capazes de formar ligação axial

como Zn, Mg e Ni, e o solvente de trabalho seja altamente coordenante, como por exemplo, DMSO e piridina (caso 1, Figura V.3).

Quando os macrociclos encontram-se coordenados a metais capazes de formar ligação axial como Zn, Mg e Ni, porém o solvente de trabalho é fracamente coordenante, a formação de agregados com estequiometria 2:1 é favorecida (caso 2, Figura V.3).

A mistura de duas bases livres em solução sempre fornecerá agregados com estequiometria diferente de 1:1 independentemente do poder coordenante do solvente (caso 3, Figura V.3).

Se um dos macrociclos presentes na solução, não estiver complexado a nenhum íon metálico, e o outro se apresentar complexado a metais como Zn, Mg ou Ni, em solventes coordenantes haverá a formação tanto do heterodímero (1:1) como do trímero (2:1) (caso 4, Figura V.3).

Figura V.3. Efeito do metal e do solvente na estequiometria do agregado.

Estes sistemas iônicos mistos apresentam várias diferenças nas suas propriedades óticas, quando comparados, por exemplo, aos sistemas covalentemente ligados ou mesmo aos seus precursores isoladamente.

O espectro de absorção de dímeros ligados covalentemente, na maioria dos casos, corresponde à soma dos espectros dos monômeros, o que indica que a interação entre as espécies constituintes do dímero é bastante fraca¹⁹⁶. Por outro lado, o espectro de absorção de pares iônicos constituídos por porfirinas e ftalocianinas apresenta várias diferenças com relação ao espectro dos monômeros, como deslocamento dos máximos de absorção dos monômeros e o surgimento de novas transições eletrônicas decorrentes da forte interação entre os macrociclos⁸⁶.

Várias diferenças também são observadas nas propriedades do estado excitado destes sistemas.

Em sistemas covalentemente ligados observa-se que o processo de transferência de elétrons entre os monômeros é dominante^{53, 70, 196-200}. As propriedades fotofísicas dos pares iônicos, por outro lado, variam de acordo com as características dos metais complexados aos macrociclos. Tais sistemas podem então ser classificados em quatro categorias distintas: **(i)** pares iônicos diamagnéticos, que resultam da união de dois macrociclos complexados a metais diamagnéticos, ou da associação de uma base livre com um macrociclo complexado a um metal diamagnético⁸⁷; **(ii)** pares iônicos paramagnéticos, que resultam da união entre uma base livre ou um macrociclo complexado a um metal diamagnético com um monômero complexado a um metal paramagnético⁸⁷; **(iii)** pares iônicos contendo um metal oxidável ou redutível complexado a um dos macrociclos^{89, 201}; e **(iv)** pares iônicos contendo um metal oxidável e outro redutível complexados a ambos os macrociclos⁹².

De acordo com as características dos metais e da estequiometria do agregado formado, é possível observar processos de transferência de energia e/ou elétrons entre os macrociclos, transferência de elétrons metal-metal, ou transferência de carga ligante-metal/metal-ligante^{92, 202, 203}.

A versatilidade destes sistemas com relação a processos de transferência de energia/elétrons fotoinduzida permite a construção de sistemas moleculares com propriedades direcionadas às mais diversas aplicações.

V.1.3. Constantes de Formação de Pares Iônicos

A extensão na qual as espécies de carga oposta se associam para formar o par iônico é extremamente importante para caracterizar o agregado formado, e também para avaliar a relevância destes sistemas aplicados, por exemplo, a estudos fotoquímicos.

Um dos modelos que descreve a formação de pares iônicos, o modelo eletrostático¹⁸⁷, considera a associação entre duas esferas carregadas em um solvente não estruturado. Admitindo-se então, que a interação entre as espécies é de natureza puramente eletrostática, pela equação de Eugen-Fuoss^{204, 205} é possível estimar a constante de formação do par iônico (K_{PI}).

$$K_{PI} = \frac{4\pi Nd^3}{3000} \exp\left[\frac{-U_{(d)}}{RT}\right] \quad (V.1)$$

E $U_{(d)}$ pode ser calculado pela expressão

$$U_{(d)} = \frac{n^+ m^- e^2}{D_s d (1 + \kappa d)} \quad \text{e} \quad \kappa = \left(\frac{8\pi N \epsilon^2 I}{1000 D_s RT} \right)^{1/2}$$

Onde

κ =parâmetro de Debye-Huckel

N =número de Avogadro

d =distância de contato, ou seja, soma dos raios do cátion e do ânion

$n^+ m^-$ =carga dos íons

e =carga elétrica

D_s =constante dielétrica do meio

I =força iônica

T =temperatura absoluta

R =constante dos gases

A equação de Eugen-Fouss conduz a valores de constantes de formação de par iônico comparáveis às obtidas experimentalmente para vários sistemas. No entanto, na maioria das vezes apresenta-se como uma aproximação limitada pois leva em consideração apenas os fatores eletrostáticos envolvidos na interação entre as espécies, excluindo uma série de outros fatores importantes relacionados à formação e estabilidade dos pares iônicos, tais como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, e interações do tipo doador-aceptor^{79, 206}. Outra aproximação limitante deste modelo é que as espécies são consideradas como esferas carregadas, uma simplificação que permite estimar as distâncias de contato entre os íons, que não reflete, entretanto, a geometria real da maioria das espécies¹⁸⁸.

Sendo A^{n+} e B^{m-} respectivamente, o cátion e ânion independentes, e $(A^{n+}, B^{m-})^{n-m}$ o par iônico correspondente, o equilíbrio que se estabelece em solução entre estas espécies pode ser representado como indica o esquema a seguir:

A constante de formação da espécie associada **AB** pode ser descrita pela expressão:

$$K_{PI} = \frac{[(A^{n+}, B^{m-})^{(n|-m|)}]}{[A^{n+}][B^{m-}]} \quad (v.2)$$

Esta constante (K_{PI}) pode ser determinada através de vários métodos instrumentais como por exemplo, RMN^{207, 208}, condutância²⁰⁹ e espectroscopia eletrônica^{210, 211}, uma vez que a formação do par iônico produz uma série de alterações nas propriedades físicas e químicas em relação aos compostos individuais. Entretanto, em termos de aplicabilidade e simplicidade, a espectroscopia eletrônica de absorção é muito mais versátil e mais utilizada^{212, 213}.

Abaixo serão apresentadas algumas metodologias aplicadas à determinação da estequiometria do agregado e dos valores de K_{PI} através da espectroscopia eletrônica de absorção.

O método de Job^{214, 215} é freqüentemente utilizado no estudo espectrofotométrico de equilíbrio químico envolvendo complexos²¹⁶⁻²²⁰. Este método consiste em medir a absorção de uma série de soluções, nas quais a concentração analítica total das espécies A e B é mantida constante, enquanto a fração molar da espécie B é variada. A absorbância corrigida é plotada em função da fração molar, e o gráfico, chamado gráfico de Job , fornece um valor de máximo ou mínimo que indica a estequiometria do complexo formado²²¹⁻²²⁴. A absorbância corrigida é expressa pela seguinte equação:

$$Y = Abs - (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B) \quad (v.3)$$

Onde:

Abs corresponde à absorbância medida;

ϵ_A e ϵ_B correspondem às absorvidades por mol das espécies A e B respectivamente; e

C_A e C_B correspondem às concentrações totais de cada uma das espécies no meio.

Ou seja, esta equação corresponde à absorbância medida, menos a soma das absorbâncias das espécies A e B caso não ocorresse complexação.

Inicialmente, para que o método de Job apresentasse aplicabilidade a um dado sistema, **(i)** as espécies A, B e AB deveriam seguir a lei de Beer-Lambert na região de concentração de trabalho; e **(ii)** a concentração total das espécies A e B na solução deveria se manter constante.

No entanto, várias modificações foram introduzidas ao longo dos anos, ampliando a potencialidade e aplicabilidade do método²²⁵. Uma das alterações consiste em não satisfazer a condição de *manter constante a concentração total de A e B na solução*. Esta modificação permite determinar não só a estequiometria do agregado formado, mas também as constantes de formação dos pares iônicos através do gráfico de Job.

Se um único complexo AB_n é formado, a absorvância atinge seu valor máximo (ou mínimo), quando a relação $[B]_t/[A]_t=n$. A constante de associação do complexo AB_n pode então ser calculada a partir da diferença entre a absorção neste ponto de máximo (ou mínimo), e o valor de absorção obtido no ponto de intersecção das retas obtidas através da regressão linear dos pontos experimentais. A Figura V.4 apresenta o perfil do gráfico de Job para um sistema AB de estequiometria 1:1 mantendo-se a concentração total A+B constante (gráfico A), e variando-se a concentração total das espécies em solução (gráfico B).

Figura V.4. Perfil do gráfico de Job. Em A, determina-se somente a estequiometria do agregado formado a partir do ponto de mínimo obtido. Em B, a partir da diferença entre P e P' determina-se também o valor de K_{pr} .

Vários outros métodos são utilizados para a determinação das constantes de formação de pares iônicos²¹³. Considerando-se o equilíbrio apresentado na equação (V.2), e o balanço de massa para os compostos envolvidos,

$$C_A = [AB] + [A] \quad (V.4)$$

$$C_B = [AB] + [B] \quad (V.5)$$

Para um sistema em equilíbrio as concentrações de A e B livres podem ser escritas como:

$$[A] = C_A - [AB] \quad (V.6)$$

$$[B] = C_B - [AB] \quad (V.7)$$

Então combinando-se a equação (V.2) com as expressões (V.6) e (V.7) obtém-se:

$$K_{PI} = \frac{[AB]}{(C_A - [AB])(C_B - [AB])} \quad (V.8)$$

Esta equação, por sua vez, pode ser reescrita como:

$$\frac{C_A C_B}{[AB]} + [AB] = \frac{1}{K_{PI}} + (C_A + C_B) \quad (V.9)$$

Considerando-se que, em um estudo espectrofotométrico, a concentração da espécie [AB] em solução varia em função da absorbância devido à sua formação, a absorbância da solução no equilíbrio pode ser escrita como:

$$Abs = \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B] + \epsilon_{AB} [AB] \quad (V.10)$$

Onde,

ϵ_A , ϵ_B e ϵ_{AB} correspondem às absortividades por mol de A, B e AB respectivamente; e

[A], [B], e [AB] correspondem às concentrações das espécies A, B e AB para o sistema em equilíbrio.

Daí, combinando-se a equação (V.10), com as expressões (V.6) e (V.7), e rearranjando os termos, obtém-se uma expressão para [AB]:

$$[AB] = \frac{Abs - \epsilon_A C_A - \epsilon_B C_B}{\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B} = \frac{\Delta Abs}{\Delta \epsilon} \quad (V.11)$$

Substituindo-se a equação (V.11) na equação (V.9), e dividindo-se todos os termos da equação por $\Delta \epsilon$, obtém-se:

$$\frac{C_A C_B}{\Delta Abs} + \frac{\Delta Abs}{\Delta \epsilon^2} = \frac{1}{K_{PI} \Delta \epsilon} + \frac{1}{\Delta \epsilon} (C_A + C_B) \quad (V.12)$$

Esta equação corresponde à equação utilizada pelo Método Interativo¹⁶³, e é considerada a mais completa para a determinação das constantes de formação de pares iônicos.

Existem ainda, vários outros modelos derivados do Método Interativo que resultam de condições particulares dos sistemas estudados, e permitem a construção de gráficos lineares cujos coeficientes lineares ou angulares fornecem os valores de K_{FI} procurados. Dentre eles pode-se citar o Método de Connell e Davidson²²⁶, Método de Benesi-Hildebrand²²⁷, Método de Scott²²⁸ e o Método de Frank-Ostwald²²⁹.

V.1.4. Metaloftalocianinas: Aspectos Gerais

Os parágrafos a seguir têm por objetivo apresentar características gerais dos macrociclos tetrapirrólicos aniônicos empregados no estudo de formação de heterodímeros com porfirinas catiônicas. Deve-se ressaltar no entanto que este texto apresenta um resumo das propriedades destes macrociclos e que existe uma vasta literatura que aborda de maneira mais aprofundada a caracterização de ftalocianinas em geral^{230, 231}.

As ftalocianinas foram descobertas acidentalmente no início do século XX¹. São pigmentos que pertencem à mesma classe de compostos das porfirinas; esses macrociclos, no entanto são sintéticos, não sendo encontrados análogos naturais, como ocorre com as porfirinas.

A estrutura básica desta classe de compostos é constituída por 4 unidades pirrólicas interligadas que formam o macrociclo. A principal diferença com relação às porfirinas consiste no fato de que as ftalocianinas possuem átomos de nitrogênio nas posições *meso* do anel, e anéis benzênicos fundidos à sua estrutura nas posições β -pirrólicas. Estes macrociclos podem ser classificados como tetrabenzotetraazaporfirinas²³⁰. A Figura V.5 apresenta a estrutura do anel da ftalocianina.

Figura V.5. Estrutura básica da ftalocianina não substituída.

As ftalocianinas, assim como as porfirinas, absorvem luz na região do visível, com bandas de maior intensidade localizadas na região entre 600nm e 700nm. Essas diferenças no espectro de absorção com relação às porfirinas, que apresentam bandas mais intensas entre 400 e 500nm, são decorrentes das diferenças estruturais descritas anteriormente.

Figura V.6. Espectro eletrônico UV-Vis da tetrasulftalocianina de Cu(II) (CuPcTS); comparação com o espectro de absorção da ZnTMPyP.

Como principais características desta classe de compostos pode-se citar²³¹: (i) estrutura planar altamente conjugada; (ii) formação de complexos metálicos; (iii) possibilidade de coordenação axial em dois sítios da esfera de coordenação do íon metálico; (iv) possibilidade de substituição do macrociclo com grupos periféricos que conferem diferentes propriedades à molécula, como solubilidade em água; (v) estabilidade química e térmica.

Sua estrutura diferenciada permite que seja uma ferramenta amplamente utilizada química e biologicamente^{232, 233}. Na indústria, é utilizada como pigmento têxtil, devido à sua intensa coloração que varia do azul ao verde¹.

Devido à habilidade de absorção de luz na região mais deslocada para o vermelho do espectro eletromagnético, muitos derivados estão sendo utilizados como sensibilizadores em tratamentos de terapia fotodinâmica²³⁴.

Em sistemas biomiméticos, atuam de modo semelhante à catalase, oxidase e peroxidase²³¹. Devido à sua estrutura planar e altamente conjugada, as ftalocianinas podem ser utilizadas na construção de sistemas de cristais líquidos²³⁵.

Podem ainda atuar como sensores em sistemas eletroquímicos, como doadores ou aceptores de elétrons em sistemas fotoquímicos, e neste sentido, o estudo de formação de heterodímeros com porfirinas vem crescendo nos últimos anos⁹².

A idéia de pareamento entre porfirinas e ftalocianinas é muito interessante pois as ftalocianinas são mais facilmente oxidadas ou reduzidas, com relação às porfirinas. Este fato confere a esta classe de compostos a possibilidade de se oxidar ou reduzir, dependendo exclusivamente das características do outro constituinte do heterodímero. Além disso, como apresentam espectros de absorção complementares, estes sistemas diméricos apresentam absorção em grande faixa do espectro UV-Vis.

V.2. MATERIAIS E MÉTODOS

V.2.1. Instrumentação

Os espectros eletrônicos de absorção foram registrados nos espectrofotômetros HP8453 e Beckman DU70, utilizando cubetas de quartzo de caminho ótico 10mm e capacidade de 3mL.

Os espectros de emissão foram registrados no espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog-2 modelo FL212, duplo feixe com monocromador 0,22m, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e operado através do software DM3000F. A excitação da amostra é feita com uma lâmpada de Xe 450W. Todos os espectros apresentados foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora, uma vez que sua sensibilidade não é linear em função do comprimento de onda.

Os experimentos de fotólise por pulso de laser foram realizados no aparelho LP900 da Edinburgh Analytical Instruments equipado com um laser Surelite I-10 Nd:YAG. As amostras foram excitadas no segundo harmônico do laser de Nd:YAG (532nm). O monitoramento da absorção do transiente foi realizado perpendicularmente ao feixe do laser, utilizando uma lâmpada de alta pressão de Xenônio de 450W de potência, alinhada a um monocromador Czern-Turner e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R955 (200-900nm). O sinal do transiente é capturado por um osciloscópio da Tektronix TDS 520 interfaceado a um computador IBM/PC. A energia e duração do pulso do laser correspondem a 330mJ/pulso e 5ns, respectivamente.

V.2.2. Determinação da Absortividade Por Mol das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)

Os valores de absortividade por mol (ϵ) das ftalocianinas foram obtidos a partir dos coeficientes angulares dos gráficos *Absorção x Concentração da espécie*, nas condições experimentais de força iônica e solvente utilizados nos estudos de formação de par iônico (DMSO, DMSO/H₂O 80/20, 50/50 e 20/80 e piridina/H₂O 20/80. Nos experimentos com força iônica controlada, utilizou-se brometo de tetrabutilamônio nas concentrações 10mmol.dm⁻³, 5mmol.dm⁻³ e 1mmol.dm⁻³).

Foram preparadas soluções estoque de concentração $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ para cada espécie. Dessas soluções foram feitas diluições de modo a obter pontos onde a absorção variasse de 0,1 a 1 para cada uma das bandas Soret e Q.

V.2.3. Determinação das Constantes de Autoagregação das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)

Para avaliar o fenômeno de autoagregação das ftalocianinas, foram realizados experimentos de espectroscopia na região do visível.

Inicialmente realizou-se uma análise qualitativa, onde a concentração de ftalocianina foi mantida constante, e variou-se a porcentagem de água no sistema, de modo que foi possível avaliar misturas onde o grau de associação das moléculas é mínimo.

Posteriormente foram realizados experimentos em misturas de solventes específicas, onde se variou a concentração da ftalocianina, e a partir destes dados, foi possível estimar os valores das constantes de autoagregação destes macrociclos.

As constantes de autoagregação foram obtidas a partir da leitura de absorção, variando-se a concentração de ftalocianina entre $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ – $10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Foram preparadas soluções estoque de concentração $5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ para cada espécie. Dessas soluções foram feitas diluições de modo a obter soluções onde a concentração variasse entre $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Os experimentos foram realizados em misturas DMSO/H₂O 80/20, 50/50 e 20/80 e piridina/H₂O 20/80 (v/v), utilizando cubetas de 2mm, 10mm e 50mm de caminho ótico.

Assim, para o equilíbrio:

As constantes de dimerização foram calculadas de acordo com a seguinte expressão:

$$K_{dm} = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (\text{v.13})$$

O balanço de massa para este equilíbrio pode ser representado conforme a equação abaixo:

$$C_o = [M] + 2[D] \quad (\text{v.14})$$

Onde, C_o representa a concentração total de ftalocianina no meio, M representa a forma monomérica da ftalocianina, e D a forma dimérica.

Então, substituindo, a equação (v.14) na equação (v.13):

$$K_{dm} = \frac{C_o - [M]}{2[M]^2} \quad (\text{v.15})$$

E considerando-se que:

$$[M] = xC_o$$

$$[D] = (1-x)C_o, \text{ a expressão de } K_{dm} \text{ pode ser reescrita da seguinte}$$

maneira:

$$K_{dm} = \frac{C_o - xC_o}{2(xC_o)^2} \quad (\text{v.16})$$

e então,

$$K_{dm} = \frac{(1-x)}{2x^2C_o} \quad (\text{v.17})$$

O valor de x pode ser obtido através dos experimentos de espectroscopia UV-Vis, segundo a expressão

$$A = \epsilon_M[M] + \epsilon_D[D] \quad (\text{v.18})$$

Onde,

A corresponde à absorbância da solução;

[D] e **[M]** correspondem às concentrações das formas dimérica e monomérica, respectivamente; e

ϵ_D e ϵ_M corresponde à absorvidade por mol do dímero e do monômero.

Reescrevendo a equação em termos de fração molar das espécies obtém-se a seguinte expressão:

$$\epsilon C_o = \epsilon_M x C_o + \epsilon_D (1-x) C_o \quad (\text{v.19})$$

Simplificando, obtém-se a expressão:

$$\epsilon = \epsilon_M x + \epsilon_D (1-x) \quad (\text{v.20})$$

O valor de x pode ser obtido lendo-se a absorção no máximo da ftalocianina de uma solução de baixa concentração. Nestas condições, $x \gg (1-x)$ e $\epsilon_D \ll \epsilon_M$. Consequentemente, o segundo termo da expressão acima pode ser desprezado, e ela pode ser reescrita como $x = \epsilon / \epsilon_M$. Daí, os valores de x , e os valores de K_{dm} , podem ser calculados utilizando os valores de absorção obtidos através dos experimentos de espectroscopia UV-Vis.

V.2.4. Titulação Espectrofotométrica

Foram realizadas titulações espectrofotométricas adicionando-se diretamente à cubeta, contendo 2mL de solução de ftalocianina $6 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, alíquotas de porfirina $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Os experimentos foram realizados em DMSO, DMSO/H₂O (80/20, 50/50 e 20/80, v/v) e piridina/H₂O 20/80 (v/v).

Nos experimentos com força iônica controlada, utilizou-se brometo de tetrabutilamônio nas concentrações $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $5 \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $1 \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Os dados obtidos das titulações espectrofotométricas foram analisados pelo método de Job, fornecendo os valores de K_{PI} e a estequiometria do agregado formado.

V.2.5. Determinação do K_{PI} e da Estequiometria do Par Iônico

Os dados obtidos das titulações espectrofotométricas foram analisados pelo método de Job.

O método de Job baseia-se no fato de que a absorção de uma mistura de cromóforos que não reagem entre si, corresponde à soma das absorções dos cromóforos separadamente. Assim, se a absorção de uma dada mistura apresenta desvios com relação à soma das absorções das espécies individuais, pode-se dizer que ocorre a formação de um par iônico.

Para obtenção dos valores das constantes de associação de pares iônicos a partir do gráfico de Job, a condição de *manter a concentração total das espécies do meio inalterada* não é satisfeita²²⁵. A expressão original é então modificada, dividindo-se o 2º membro da equação pela concentração total de cada uma das espécies envolvidas na formação do par iônico,

$$Y = \frac{[Abs - (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B)]}{(C_A + C_B)} \quad (v.21)$$

e pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$F(x) = dx - (\epsilon_B - \epsilon_A)x - \epsilon_A \quad (v.22)$$

onde,

$$x = \frac{C_B}{(C_B + C_A)}, \text{ e corresponde à fração molar da espécie B;}$$

ϵ_A e ϵ_B , correspondem às absortividades por mol das espécies A e B, respectivamente;

$$dx = \frac{Abs}{(C_B + C_A)}, \text{ corresponde à absorção da solução dividida pela}$$

concentração total de cromóforos.

Plotando-se um gráfico de $F(x)$ em função da fração molar da espécie B presente no meio, obtém-se um gráfico, que em função da estequiometria do agregado formado apresenta 2 ou 3 inflexões, como apresentado a seguir.

Figura V.7. Gráfico de Job para a mistura de duas espécies A e B, levando à formação do dímero AB e do trímero AB_2 .

Abaixo será descrito como é possível determinar os valores de K_{11} para a formação do heterodímero AB utilizando os parâmetros gráficos I e I' ²³⁶, assumindo a igualdade:

$$I' - I = \Delta_{1/2} = F_{1/2} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AB} - \epsilon_A - \epsilon_B) \quad (V.23)$$

onde,

I corresponde ao valor de $F(x)$ obtido no ponto de intersecção das retas obtidas através da regressão linear dos pontos experimentais; e

I' corresponde ao valor de $F_{1/2}$, ou seja, o valor de $F(x)$ obtido experimentalmente para fração molar igual a $\frac{1}{2}$ da espécie B.

Os valores de J e J' são obtidos da mesma maneira que os valores de I e I' . A diferença entre eles, permite obter os valores de K para a formação da espécie AB_2 .

Para o equilíbrio:

Sabe-se que

$$K_{PI} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (\text{v.24})$$

Sabe-se também que o balanço de massa para os compostos envolvidos pode ser escrito como:

$$C_A = [AB] + [A] \quad (\text{v.25})$$

$$C_B = [AB] + [B] \quad (\text{v.26})$$

onde C_A e C_B correspondem à concentração total das espécies A e B no meio, respectivamente. A concentração total das espécies A e B no meio pode ser expressa pela igualdade abaixo.

$$C_T = C_A + C_B \quad (\text{v.27})$$

Para um sistema em equilíbrio, as concentrações de A e B livres podem ser escritas como:

$$[A] = C_A - [AB] \quad (\text{v.28})$$

$$[B] = C_B - [AB] \quad (\text{v.29})$$

$$\text{e } C_A = C_B = \frac{C_T}{2} \quad (\text{v.30})$$

Substituindo-se a equação (v.28) na expressão (v.24), e considerando-se que no equilíbrio $[A] = [B]$ para um sistema AB, obtém-se a igualdade

$$K_{PI} = \frac{C_A - [A]}{[A]^2} = \frac{\frac{C_T}{2} - [A]}{[A]^2} \quad (\text{v.31})$$

A equação (v.31) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$[A]^2 = K_d \left[\frac{C_T}{2} - [A] \right]$$

$$[A] = \frac{1}{2} \left[-K_d + (K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2} \right] \quad (\text{v.32})$$

onde $K_d = 1/K_{PT}$.

Substituindo-se então as expressões (v.32) e (v.30) na expressão (v.28) obtém-se a igualdade:

$$[AB] = \frac{C_T}{2} - \left\{ \frac{1}{2} \left[-K_d + (K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{v.33})$$

Na equação (v.22), o valor de $d(x)$, neste caso $d_{1/2}$, corresponde à absorvância total do sistema dividida pela concentração total de espécies no meio. A absorvância total do sistema, por sua vez, pode ser expressa pela equação:

$$Abs = \varepsilon_A [A] + \varepsilon_B [B] + \varepsilon_{AB} [AB] \quad (\text{v.34})$$

Então,

$$d_{1/2} = \frac{\varepsilon_{AB} \left[\frac{C_T}{2} + \frac{K_d}{2} - \frac{(K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2}}{2} \right] + (\varepsilon_A + \varepsilon_B) \left[-\frac{K_d}{2} + \frac{(K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2}}{2} \right]}{C_T} \quad (\text{v.35})$$

Substituindo-se o valor de $d_{1/2}$ na expressão de $F(x)$, para $x=1/2$, obtém-se a expressão:

$$F_{1/2} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B - \varepsilon_{AB}}{C_T} \left[-\frac{K_d}{2} + \frac{(K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2}}{2} \right] + \frac{1}{2} (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B) \quad (\text{v.36})$$

Como dito anteriormente,

$$I' - I = \Delta_{1/2} = F_{1/2} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B)$$

Substituindo-se o valor de $F_{1/2}$ nesta expressão, e rearranjando os termos da equação, obtém-se a equação:

$$\frac{2\Delta_{1/2}}{\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_{AB}} = \frac{1}{C_T} \left[-K_d + (K_d^2 + 2K_d C_T)^{1/2} \right] \quad (\text{v.37})$$

Daí:

$$K_d = \frac{C_T}{2} \cdot \frac{R_{1/2}^2}{1 - R_{1/2}} \quad (\text{v. 38})$$

onde, para fins de simplificação,

$$R_{1/2} = \frac{2\Delta_{1/2}}{\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_{AB}} \quad (\text{v. 39})$$

Sendo assim, a expressão de K_{PI} pode ser reescrita como:

$$K_{PI} = \frac{2(1 - R_{1/2})}{C_T R_{1/2}^2} \quad (\text{v. 40})$$

V.2.6. Titulação Fluorimétrica

As titulações foram realizadas adicionando-se diretamente à cubeta de quartzo de 10mm de caminho ótico contendo solução de porfirina, alíquotas de solução de ftalocianina. Todas as soluções foram preparadas em DMSO.

O comprimento de onda de excitação corresponde a um dos pontos isosbésticos obtidos dos espectros de absorção. Isto normaliza a emissão para uma absorção constante durante a titulação²³⁶. Para evitar efeitos de filtro interno, trabalhou-se na faixa de concentração de $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, que resulta em valores absorbâncias entre 0,05 e 0,1.

V.2.7. Caracterização do Estado Excitado Triplete dos Heterodímeros

Os valores dos tempos de vida do estado excitado triplete (τ_T) e os espectros dos transientes T-T dos heterodímeros em DMSO, foram determinados excitando-se as soluções na presença de O_2 .

Os valores de τ_T e os espectros dos transientes T-T dos heterodímeros foram determinados a partir de soluções em que a absorção no comprimento de onda de excitação foi mantida entre 0,10 e 0,20.

Os valores dos tempos de vida apresentados correspondem à média de 3 a 5 decaimentos registrados. O decaimento obtido, por sua vez, corresponde à média de 10 pulsos da lâmpada de excitação por medida, que são analisados pelo software do sistema LP900, através do método iterativo não-linear dos mínimos quadrados. Os espectros de absorção T-T foram determinados ponto a ponto.

V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos itens abaixo serão discutidos os aspectos qualitativos e quantitativos relacionados à formação de heterodímeros entre as porfirinas catiônicas e as ftalocianinas aniônicas.

Anteriormente à discussão destes resultados, será realizada uma breve caracterização das propriedades espectroscópicas das ftalocianinas, nos diferentes solventes empregados no estudo de formação dos heterodímeros.

V.3.1. Caracterização das Ftalocianinas Tetrassulfonadas de Cu(II) e Ni(II)

A caracterização espectrofotométrica das metaloftalocianinas envolvidas no estudo de formação de heterodímeros é parte fundamental do trabalho. Uma vez que para calcular o valor de K_{PI} deve-se levar em consideração os valores de absorvidade por mol dos monômeros envolvidos, esses valores devem ser determinados corretamente, para que o método analítico seja consistente.

Os máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e os correspondentes valores de absorvidade molar (ϵ) das metaloftalocianinas em diferentes misturas DMSO/H₂O e piridina/H₂O encontram-se na Tabela V.1.

Tabela V.1. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das metaloftalocianinas em diferentes meios

Solvente		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
CuPcTS				
DMSO	λ (nm)	350	608	678
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	6,0x10 ⁴	3,7x10 ⁴	2,0x10 ⁵
DMSO/H₂O 80/20	λ (nm)	350	608	677
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	6,0x10 ⁴	3,2x10 ⁴	1,8x10 ⁵
DMSO/H₂O 50/50	λ (nm)	348	608	677
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,7x10 ⁴	3,0x10 ⁴	1,5x10 ⁵
DMSO/H₂O 20/80	λ (nm)	342	638	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,1x10 ⁴	4,8x10 ⁴	8,0x10 ⁴
py/H₂O 20/80	λ (nm)	347	608	678
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,5x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,4x10 ⁵
NiPcTS				
DMSO	λ (nm)	340	604	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,0x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,3x10 ⁵
DMSO/H₂O 80/20	λ (nm)	340	604	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	3,9x10 ⁴	1,2x10 ⁴	1,3x10 ⁵
DMSO/H₂O 50/50	λ (nm)	332	602	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,2x10 ⁴	2,6x10 ⁴	1,1x10 ⁵
DMSO/H₂O 20/80	λ (nm)	338	630	666
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	3,4x10 ⁴	4,7x10 ⁴	5,8x10 ⁴
py/H₂O 20/80	λ (nm)	340	605	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,8x10 ⁴	2,6x10 ⁴	1,2x10 ⁵

Py corresponde à piridina

Os dados da tabela acima demonstram que à medida que se aumenta a proporção de H₂O no sistema, ocorre uma diminuição gradativa nos valores de ϵ da banda Q(0,0) para as ftalocianinas NiPcTS e CuPcTS.

Observa-se uma redução de aproximadamente 5% nos valores de ϵ à medida que se passa da mistura DMSO/H₂O 80/20 para DMSO/H₂O 50/50, que se encontra dentro do desvio experimental da medida. Porém na mistura DMSO/H₂O 20/80 observa-se não só uma variação nos valores de ϵ , mas também um deslocamento batocrômico da banda na região de 600nm acompanhado de um deslocamento hipsocrômico da banda na região de 670nm.

Vários estudos relatam que ftalocianinas tetrassulfonadas tendem a agregar-se em meio aquoso²³⁷. De modo geral, pode-se dizer que existem 2 fatores diferentes que induzem ao fenômeno de autoagregação das ftalocianinas em meio aquoso²³⁸. O primeiro leva em consideração o fato de que a associação entre estes sistemas altamente conjugados,

inicialmente favorecida por forças de dispersão de London, pode ser inibida pela repulsão coulômbica entre as cargas dos substituintes. Neste caso, a água promove a associação reduzindo a repulsão coulômbica entre as moléculas devido à sua alta constante dielétrica. O segundo prevê a formação de dímeros via molécula de solvente; e neste caso, através de ligações de hidrogênio, entre moléculas de água e os monômeros, formando então o agregado.

Ao assumir o equilíbrio:

como principais mudanças que ocorrem no espectro de absorção UV-Vis pode-se citar²³⁹: **(i)** o deslocamento hipsocrômico da banda Q da ftalocianina localizada na região de 700nm, acompanhado de um decréscimo acentuado no valor da sua absortividade por mol; e **(ii)** o deslocamento batocrômico da banda localizada em 610nm, acompanhado de um aumento no valor de sua absortividade molar, como observado na Tabela V.1.

Em estudos realizados para verificar a formação de auto agregados^{240, 241} constatou-se que **(i)** em concentrações entre 10^{-7} - 10^{-5} mol.dm⁻³ formam-se preferencialmente monômeros ou dímeros; dificilmente ocorre a formação de agregados maiores; **(ii)** as forças envolvidas na formação dos dímeros são predominantemente do tipo van der Waals; e **(iii)** a estabilidade do dímero de acordo com o metal coordenado ao anel obedece à seguinte ordem: Cu(II)>H₂>Fe(II)>Zn(II)>Co(II).

Um estudo realizado por Blagrove²⁴⁰ sobre a autoagregação da CuPcTS, demonstrou que a composição do solvente é um fator determinante sobre a extensão de formação de agregados, ou seja, que o processo de associação dos monômeros é fortemente influenciado pelo solvente. Demonstrou também que em água, ou em soluções aquosas, essas moléculas encontram-se preferencialmente em sua forma agregada.

De acordo com o descrito acima, e com base nos dados apresentados na Tabela V.1, pode-se supor que à medida que se passa de um solvente orgânico para uma mistura solvente orgânico/água, esses macrociclos tendem a formar agregados através de interações do tipo van der Waals, de modo a minimizar a repulsão eletrostática devido à alta constante dielétrica do meio, uma vez que o aumento da

proporção de água nos sistemas DMSO/H₂O estudados gera o aumento da constante dielétrica do meio.

A Figura V.8 apresenta a variação do espectro de absorção da CuPcTS e da NiPcTS em sistemas DMSO/H₂O e piridina/H₂O.

Figura V.8. Variação espectral observada para: A- NiPcTS 5,1 μmol.dm⁻³ em misturas piridina/H₂O; e B- CuPcTS 4,1 μmol.dm⁻³ em misturas DMSO/H₂O.

Como pode ser observado na Figura V.8, à medida que se aumenta a proporção de água nos sistemas ocorre uma mudança no perfil espectral das ftalocianinas, decorrente da maior concentração da espécie dimérica presente no meio. Deve-se salientar que a concentração analítica de ftalocianina no meio foi mantida constante, e somente foi alterada a proporção entre DMSO/H₂O ou piridina/H₂O.

Para as misturas entre DMSO/H₂O, observou-se que quando a porcentagem de DMSO no meio varia de 100% a 70%, não ocorrem mudanças significativas no espectro de absorção da ftalocianina. Quando a porcentagem de DMSO no meio varia de 70% a 50% observa-se, ainda que não acentuada, uma diminuição da absorção da banda na região de 680 nm. No entanto, à medida que a porcentagem de DMSO diminui gradativamente de 50% a 0%, a tendência à formação do dímero torna-se mais evidente. O mesmo comportamento é observado para a NiPcTS em DMSO/H₂O.

Em misturas piridina/água a quantidade de piridina necessária para que o equilíbrio esteja deslocado preferencialmente no sentido de formação da espécie monomérica é da ordem de 15%. Ou seja, quando a porcentagem de piridina é maior ou igual a 20%, não são observadas variações significativas no espectro de absorção, e a espécie monomérica predomina no meio. Quando a porcentagem de piridina no meio é menor que 15% a tendência à formação do agregado aumenta. Neste caso, o comportamento das duas ftalocianinas também é semelhante.

Os valores das constantes de autoagregação (K_{dm}) obtidos para as duas ftalocianinas nas misturas DMSO/H₂O 80/20 e 50/50 e piridina/H₂O 20/80, foram iguais a $1,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. Não foi possível determinar o valor de K_{dm} na mistura DMSO/H₂O 20/80, pois nesta condição, mesmo em concentrações da ordem de $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a ftalocianina encontra-se principalmente na sua forma agregada.

Para avaliar a reprodutibilidade do método analítico empregado para o cálculo de K_{dm} , determinou-se também o valor desta constante para a CuPcTS em EtOH/H₂O 20/80, uma vez que tal valor encontra-se reportado na literatura²⁴¹ corresponde a $6,2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. A diferença entre o valor apresentado neste trabalho, que corresponde a $6,7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, e o reportado na literatura é menor que 10% e encontra-se dentro da margem do erro experimental desta medida.

Os resultados obtidos demonstram que o tipo de solvente empregado está diretamente relacionado com a extensão de formação do agregado. As misturas EtOH/H₂O e piridina/H₂O apresentam valores de constante dielétrica próximos (68 vs 65), no entanto os valores de K_{dm} são cerca de 4 vezes maiores na mistura EtOH/H₂O.

A principal diferença entre os solventes empregados está relacionada à capacidade de formação de ligação de hidrogênio, fenômeno mais pronunciado na mistura contendo etanol.

Isso indica que o fenômeno de autoagregação das ftalocianinas ocorre não só através de interações do tipo van der Waals, de modo a minimizar a repulsão eletrostática devido à alta constante dielétrica do meio, mas também é favorecido em solventes/misturas de solventes capazes de formar ligações de hidrogênio, e neste caso, unindo duas moléculas de ftalocianina através de ligações de hidrogênio.

Apesar de comprovada a tendência de autoagregação das ftalocianinas em mistura solvente orgânico/água, os gráficos de absorção vs concentração da espécie nas misturas de solvente DMSO/H₂O 80/20 e 50/50 e piridina/H₂O 20/80 seguem a Lei de Beer-Lambert na faixa de concentração de trabalho utilizada nos estudos de formação de heterodímeros. Nestas condições observa-se a existência de somente uma espécie em solução, que por sua vez corresponde à ftalocianina na sua forma monomérica. A Figura V.9 apresenta os gráficos de absorção vs concentração de ftalocianina nas diferentes misturas estudadas.

Figura V.9. Determinação da absorvidade por mol segundo a Lei de Beer-Lambert: A- CuPcTS em DMSO/H₂O 80/20; B- NiPcTS em DMSO/H₂O 50/50; C- NiPcTS em piridina/H₂O 20/80; D- CuPcTS em DMSO/H₂O 20/80.

Os gráficos de absorção vs concentração da espécie em DMSO/H₂O 20/80, seguem a lei de Beer-Lambert para os máximos de absorção em 342nm e 638nm. Deve-se ressaltar, no entanto, que nessa mistura de solvente a ftalocianina encontra-se predominantemente na sua forma agregada, e os máximos em 342nm e 638nm são característicos do dímero. Logo, o que se acompanha nestes comprimentos de onda é a variação da absorção com o aumento da concentração do dímero.

Por outro lado, a variação da absorção em 672nm com o aumento da concentração não é linear (Figura V.9; gráfico D). Ainda que nessas condições o equilíbrio encontre-se deslocado no sentido de formação do dímero, existe ftalocianina na forma monomérica presente em solução. Uma vez que o valor de ϵ da forma monomérica é muito maior que o valor de ϵ da forma dimérica em 672nm, uma baixa concentração de monômero apresenta uma absorbância apreciável comparada com a absorbância do dímero, e o gráfico deixa de ser linear indicando que existe mais de uma espécie absorvendo neste comprimento de onda.

Os máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) e os correspondentes valores de absortividade por mol (ϵ) das metaloftalocianinas em diferentes forças iônicas encontram-se na Tabela V.2 e na Tabela V.3.

Tabela V.2. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das metaloftalocianinas em diferentes forças iônicas. Solvente: DMSO

[Bu ₄ NBr] (mol.dm ⁻³)		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
CuPcTS				
1,0x10⁻³	λ (nm)	350	610	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	6,0x10 ⁴	3,7x10 ⁴	2,1x10 ⁵
5,0x10⁻³	λ (nm)	350	610	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,9x10 ⁴	3,2x10 ⁴	2,0x10 ⁵
1,0x10⁻²	λ (nm)	350	610	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,9x10 ⁴	3,4x10 ⁴	2,2x10 ⁵
NiPcTS				
1,0x10⁻³	λ (nm)	340	604	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,0x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,3x10 ⁵
5,1x10⁻³	λ (nm)	340	604	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,1x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,4x10 ⁵
1,0x10⁻²	λ (nm)	340	604	672
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,0x10 ⁴	2,7x10 ⁴	1,5x10 ⁵

Tabela V.3. Absortividade por mol (ϵ) e máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) das metaloftalocianinas em diferentes forças iônicas. Solvente: DMSO/H₂O 80/20

[Bu ₄ NBr] (mol.dm ⁻³)		Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
CuPcTS				
1,0x10⁻³	λ (nm)	350	608	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	6,0x10 ⁴	3,5x10 ⁴	2,3x10 ⁵
5,0x10⁻³	λ (nm)	350	608	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,9x10 ⁴	3,2x10 ⁴	2,1x10 ⁵
1,0x10⁻²	λ (nm)	350	608	676
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	5,9x10 ⁴	3,4x10 ⁴	2,2x10 ⁵
NiPcTS				
1,0x10⁻³	λ (nm)	340	604	670
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,0x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,6x10 ⁵
5,1x10⁻³	λ (nm)	340	604	670
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,1x10 ⁴	2,3x10 ⁴	1,4x10 ⁵
1,0x10⁻²	λ (nm)	340	604	670
	ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹ dm ³)	4,0x10 ⁴	2,5x10 ⁴	1,5x10 ⁵

Os dados da Tabela V.2 e da Tabela V.3 sugerem que ambas as ftalocianinas seguem a Lei de Beer na faixa de concentração e força iônica utilizadas, tanto em DMSO como em DMSO/H₂O 80/20, indicando a existência de somente uma espécie no meio reacional, conforme apresentado na Figura V.10. Os valores de ϵ não apresentam diferenças significativas à medida que se aumenta a concentração de eletrólito no meio. Pequenos desvios são decorrentes do erro experimental.

Figura V.10. Determinação da absortividade por mol da CuPcTS segundo a Lei de Beer-Lambert em DMSO. [Bu₄NBr] = 0,01mol.dm⁻³.

V.3.2. Efeito do *meso*-Substituente na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

A Figura V.11 apresenta a variação espectral observada durante a titulação da CuPcTS pela ZnTBzPyP em DMSO.

Figura V.11. Titulação espectrofotométrica da CuPcTS $6\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela ZnTBzPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO.

A titulação espectrofotométrica da Figura V.11 apresenta pontos isobésticos bem definidos, o que evidencia a existência de um equilíbrio entre as espécies em solução.

Observa-se também, que à medida que se aumenta a proporção de porfirina no meio, o espectro resultante não corresponde à soma dos espectros dos monômeros, conforme apresentado na Figura V.12.

Figura V.12. Espectros eletrônicos de absorção da (a) $\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP}$, (b) NiPcTS e (c) $\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP/NiPcTS}$ 1:1 em DMSO.

Na Figura V.12 é possível notar que em função do processo de associação, ocorre um decréscimo na intensidade, um alargamento e um deslocamento batocrômico da banda Soret da porfirina. Observa-se ainda o surgimento de uma nova banda na região de 700nm que não é característica de nenhum dos monômeros envolvidos no processo de associação, e que portanto, pode ser atribuída à nova espécie formada no meio reacional. Todos os sistemas estudados apresentaram comportamento similar ao descrito para o sistema acima.

Deslocamentos dos máximos de absorção e alargamento das bandas são indicativos de formação de agregados em sistemas envolvendo porfirinas e ftalocianinas. Estas modificações espectrais demonstram que ocorre uma perturbação dos orbitais moleculares de fronteira de ambos os precursores envolvidos no processo associativo⁸⁶.

Uma vez que a formação do complexo envolve uma espécie doadora de elétrons e uma espécie aceptora de elétrons, que interagem entre si, a proximidade entre os orbitais permite que ocorra uma interação envolvendo transferência de carga, fenômeno evidenciado pelo aparecimento de uma nova banda de absorção, que não é característica de nenhuma das espécies envolvidas no processo de formação do heterodímero em 700nm²⁴².

De acordo com o modelo excitônico definido por Kasha, se um cromóforo interage com outro, a natureza do acoplamento excitônico e a energia do novo estado eletrônico decorrente da associação irão depender da geometria do agregado formado²⁴³. O deslocamento batocrômico do espectro resultante da mistura 1:1 entre a porfirina e a ftalocianina, em relação ao espectro dos monômeros é resultado do abaixamento da simetria decorrente da associação entre as espécies de carga oposta⁸⁶.

Resultados similares ao descrito acima foram observados por Gaspard¹⁹⁶ e outros autores^{84, 236}, que interpretaram tais resultados como uma evidência de formação do heterodímero, onde os cromóforos encontram-se dispostos cofacialmente, unidos por interações eletrostáticas entre as cargas periféricas do anel e por interações de van der Waals entre os macrociclos aromáticos.

A Figura V.13 apresenta o gráfico de Job obtido para o sistema formado entre a ZnTMeOBzPyP e a NiPcTS em DMSO.

Figura V.13. Gráfico de Job para o sistema CuPcTS/ZnTMeOBzPyP em DMSO.
 $\lambda=680\text{nm}$.

Os gráficos de Job foram construídos acompanhando-se a variação espectral do sistema em $\lambda=680\text{nm}$, pois nesta região ocorre o surgimento da banda característica do heterodímero. Também foram construídos gráficos de Job com base na variação espectral do sistema em outras regiões do espectro e todos apresentam o mesmo comportamento, conforme apresentado na Figura V.14.

Figura V.14. Gráficos de Job construídos com base na variação espectral do sistema MPcTS/ZnTMeOBzPyP em DMSO: (a) NiPcTS/ZnTMeOBzPyP, $\lambda=460\text{nm}$; (b) CuPcTS/ZnTMeOBzPyP, $\lambda=622\text{nm}$; e (c) CuPcTS/ZnTMeOBzPyP, $\lambda=608\text{nm}$.

Diagramas similares foram obtidos para todos os sistemas estudados nessas condições. Neste caso, observa-se que o gráfico de Job é constituído por duas porções lineares que se interceptam em $x=0,5$, sugerindo a formação de uma única espécie no meio reacional com estequiometria 1:1, de acordo com o equilíbrio abaixo:

A Tabela V.4 apresenta os valores de K_{PI} obtidos para os sistemas estudados. Os valores de x obtidos a partir do gráfico de Job foram omitidos da tabela para fins de simplificação, uma vez que todos os agregados formados apresentam a mesma estequiometria (1:1) e portanto o mesmo valor de $x=0,5$.

Tabela V.4. Caracterização dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em DMSO

Porfirina	$K_{PI} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	
	NiPcTS	CuPcTS
ZnTMPyP	$7,2 \times 10^7$	$1,1 \times 10^8$
ZnTBzPyP	$6,6 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$
ZnTNO ₂ BzPyP	$4,9 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$
ZnTMeOBzPyP	$4,4 \times 10^7$	$7,0 \times 10^7$

Com base nos dados apresentados na Tabela V.4, pode-se dizer que os valores de K_{PI} para os pares iônicos ZnP/CuPcTS são sempre maiores (cerca de 50%) que os valores para os pares iônicos ZnP/NiPcTS. Esta variação reflete a influência do metal coordenado aos macrociclos, no processo de associação entre os monômeros^{81, 86, 220}.

Com relação às Zn(II)porfirinas estudadas pode-se dizer que, a coordenação axial do Zn a uma molécula de DMSO, desloca a ligação Zn-N para fora do plano. O Zn então assume uma estrutura piramidal de base quadrada em relação aos nitrogênios do plano do anel porfirínico²³⁶.

Uma vez que neste estudo todas as porfirinas encontram-se complexadas a íons Zn(II), as diferenças observadas nos valores de K_{PI} devem-se à capacidade de formação de ligação axial pelo Cu(II) e pelo Ni(II) coordenados à ftalocianina.

O estudo descrito por Lipskier²³⁶ apresenta uma série de evidências indiretas que sugerem que a ligação axial da NiPcTS com uma molécula de solvente, provoca uma distorção mais acentuada da ligação Ni-N para fora do plano, que no caso da CuPcTS.

Como essa interação com o solvente ocorre em direção oposta à interação cofacial entre os macrociclos, pode-se dizer que, à medida que a distorção da ligação planar da ftalocianina se torna mais acentuada, há menor interação entre as nuvens π dos macrociclos, diminuindo a constante de formação dos pares iônicos.

Ainda com base nos dados da Tabela V.4, observa-se que os valores de K_{PI} para os pares iônicos ZnTMPyP/MPcTS e ZnTBzPyP/MPcTS apresentam valores similares. Isso indica que, aparentemente, a simples presença do resíduo benzílico não traz interações hidrofóbicas adicionais significativas ao processo de associação.

Adicionalmente, os valores de K_{PI} para os pares iônicos ZnTMeOBzPyP/CuPcTS e ZnTNO₂BzPyP/CuPcTS são similares e cerca de 30% menores que os valores obtidos para o par iônico ZnTBzPyP/CuPcTS. O mesmo comportamento é observado para os pares iônicos formados entre as Zn(II)porfirinas e a NiPcTS.

A Figura V.15 apresenta a estrutura das porfirinas ZnTBzPyP e ZnTMeOBzPyP coordenadas axialmente a uma molécula de DMSO.

Figura V.15. Estrutura otimizada das porfirinas A- ZnTBzPyP e B- ZnTMeOBzPyP¹²²⁻¹²⁶.

Uma vez que a ligação entre os anéis piridínicos e benzílicos é feita através de um grupo $-\text{CH}_2$ com geometria sp^3 , o grupo benzílico não adota uma conformação coplanar, mas sim angular em relação aos anéis piridínicos e porfirínico. Além disso, deve-se levar em consideração o fato de que o grupo $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ pode girar livremente ao redor do eixo da ligação com o nitrogênio piridínico.

Comparando-se as duas porfirinas, é possível observar que a presença do grupo $-\text{OCH}_3$ ligado no anel benzílico causa um "aumento" do volume do substituinte. Conseqüentemente deve haver um maior impedimento estérico e este efeito deve predominar sobre os efeitos eletrônicos dos grupos doadores e aceptores de elétrons ligados na posição para do anel benzílico.

Então, neste caso o substituinte benzílico dificulta o contato cofacial com a ftalocianina, causando o decréscimo observado nos valores de K_{PT} .

Ainda na tentativa de avaliar os efeitos eletrônicos e estruturais provenientes do resíduo benzílico no processo de formação de heterodímeros entre porfirinas catiônicas piridínio substituídas e as ftalocianinas aniônicas, foram realizados experimentos com a porfirina ZnTPnPyP. Tal experimento permite comparar os efeitos exercidos por um grupo alquílico de cadeia linear e um grupo que apresenta um anel aromático ligado à cadeia alquílica. A Figura V.16 apresenta uma comparação entre a estrutura dos diferentes substituintes alquílicos.

Figura V.16. Representação esquemática dos diferentes substituintes alquílicos: (a) ZnTMPyP (cadeia linear simples com 1 átomo de carbono); (b) ZnTBzPyP (cadeia linear contendo um anel aromático); e (c) ZnTPnPyP (cadeia linear simples com 5 átomos de carbono).

A variação espectral observada durante a titulação da ftalocianina CuPcTS pela ZnTPnPYP é similar à observada durante a titulação com a ZnTMPyP, ou com as porfirinas benzilpiridínio substituídas. Ou seja, observam-se pontos isosbéticos definidos, deslocamento batocrômico da banda Soret da porfirina e o surgimento de uma nova banda na região de 700nm.

O gráfico de Job também é formado por duas retas que se interceptam em $x=0,5$, indicando que somente a espécie de estequiometria 1:1 (P:Pc) é formada no meio reacional.

O valor de K_{PI} para o sistema CuPcTS/ZnTPnPYP corresponde a $1,3 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$, e é cerca de 90 vezes menor que o valor de K_{PI} para os sistemas CuPcTS/ZnTMPyP e CuPcTS/ZnTBzPyP e cerca de 60 vezes menor que o valor de K_{PI} para os sistemas CuPcTS/ZnTMeOBzPyP e CuPcTS/ZnTNO₂BzPyP (ver Tabela V.4).

A Figura V.17 apresenta a estrutura do *meso*-substituente ligado ao anel porfirínico.

Figura V.17. Estrutura do *meso*-substituente ligado ao anel porfirínico. A- ZnTPnPYP; B- ZnTBzPyP; e C- ZnTMeOBzPyP¹²²⁻¹²⁶.

Pode-se observar na Figura V.17 que apesar da ZnTPnPYP apresentar uma cadeia alquílica linear ligada ao grupo piridínio, em solução a conformação adotada não é necessariamente linear, uma vez que os grupos $-\text{CH}_2$ podem girar livremente em torno do eixo da ligação.

Assumindo então, que ocorra esta distorção da cadeia alquílica da ZnTPnPYP, observa-se que o volume do substituinte da ZnTPnPYP é bastante próximo ao volume do substituinte da ZnTBzPyP e da ZnTMeOBzPyP.

A diminuição acentuada do valor de K_{PI} para o heterodímero CuPcTS/ZnTPnPyP comparado com os valores de K_{PI} obtidos para os heterodímeros formados com as outras porfirinas estudadas parece estar relacionada à hidrofobicidade do substituinte *meso*-piridínico.

Estudos de interação entre as porfirinas piridínio substituídas e TRITON-X100 realizados por Liegel⁹⁶ demonstraram que a H₂TMPyP não interage com o detergente neutro e a H₂TPnPyP apresenta uma interação pouco significativa. Por outro lado, as porfirinas benzilpiridínio substituídas apresentam uma forte interação com TRITON-X100. O mesmo comportamento foi observado para os respectivos Zn(II) derivados.

Segundo o modelo proposto por Harriman e colaboradores²⁴⁴, as cargas presentes no anel piridínio devem estar delocalizadas em todo o anel porfirínico, diminuindo o caráter hidrofóbico do macrociclo. Isso explica então, a não interação entre a H₂TMPyP e moléculas não iônicas. O comportamento da H₂TPnPyP pode ser explicado da mesma maneira, uma vez que a contribuição hidrofóbica proveniente da cadeia alquílica deve ser pouco significativa.

O comportamento das porfirinas benzilpiridínio substituídas frente ao TRITON-X1000 é decorrente da interação hidrofóbica entre o substituinte *meso*-piridínico e o anel fenílico do detergente.

Então, com base nessas observações, pode-se dizer que a substituição do grupo -CH₃ pelo -CH₂CH₂CH₃CH₂CH₃ não traz contribuições significativas ao processo de associação entre as porfirinas piridínio substituídas e as ftalocianinas aniônicas. O valor de K_{PI} obtido para o heterodímero CuPcTS/ZnTPnPyP reflete simplesmente o impedimento estérico causado pelo volume do substituinte *n*-pentílico.

A substituição do grupo -CH₃ pelos grupos -CH₂C₆H₄R causa um decréscimo nos valores de K_{PI} , porém esse decréscimo é bem menos acentuado que o observado para o heterodímero CuPcTS/ZnTPnPyP. Isso indica que existe o impedimento estérico, decorrente do volume do substituinte, mas existe também uma contribuição hidrofóbica adicional ao processo de associação, proveniente do resíduo *meso*-piridínico, que favorece a formação do par iônico quando comparado, por exemplo, a grupos alquílicos lineares ligados na posição *meso* do anel porfirínico.

Por se tratar de um equilíbrio envolvendo espécies iônicas, deve-se lembrar que existe uma possibilidade, ainda que pequena, da participação dos contra-íons, tanto da porfirina (Cl^-) como da ftalocianina (Na^+), no processo de associação. Ou seja, durante o processo de formação do heterodímero, existe a possibilidade de alguns desses contra-íons não serem deslocados e participarem da formação do agregado, o que poderia se refletir nos valores de K_{PI} .

Considerando-se entretanto, que a faixa de concentração de trabalho é da ordem de $5,0\mu\text{mol.dm}^{-3}$, é bastante provável que, ***devido à baixa concentração utilizada:***

- (i) as espécies encontrem-se dissociadas em solução;
- (ii) esses contra-íons sejam facilmente deslocados durante a associação entre a porfirina e a ftalocianina; e
- (iii) o efeito decorrente dessa possível participação dos íons Na^+/Cl^- seja pouco significativo.

Deve-se ressaltar ainda que, em função da baixa concentração das espécies no meio, a constatação experimental desse fenômeno seria extremamente difícil.

V.3.3. Efeito do Metal na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

No item V.3.2 deste capítulo avaliou-se o efeito do meso-substituinte porfirínico no processo de associação entre as Zn(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II).

Os valores de K_{PI} obtidos demonstraram que além do meso-substituinte ligado ao anel porfirínico, o metal complexado aos macrociclos se refletia no processo de associação entre as espécies de carga oposta.

Todos os metais complexados aos macrociclos (Zn, Cu e Ni) aceitam um ligante na 5ª posição de coordenação, e essa característica contribuía para a formação de somente espécies diméricas em solução. Uma vez que os anéis encontram-se dispostos cofacialmente, a coordenação axial de uma molécula de solvente, tornava disponível somente uma face do cromóforo para aproximação do macrociclo de carga oposta.

Para avaliar o efeito do metal foram realizados experimentos envolvendo porfirinas complexadas a íons Pd e também os ligantes porfirínicos na sua forma de base livre. Optou-se inicialmente por estudar Pd(II)porfirinas, pois íons Pd coordenados ao macrociclo adotam geometria quadrado-planar, não apresentando portanto, ligante na 5ª posição axial¹³⁰.

A Figura V.18 apresenta a variação espectral observada durante a titulação da NiPcTS pela PdTBzPyP.

Figura V.18. Titulação espectrofotométrica da $\text{NiPcTS } 6\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela $\text{PdTBzPyP } 2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO.

Na titulação espectrofotométrica apresentada acima, observam-se pontos isosbésticos bem definidos, o que evidencia a existência de um equilíbrio entre as espécies. Observa-se também, que à medida que se aumenta a proporção de porfirina no meio, o espectro resultante não corresponde à soma dos espectros dos monômeros, indicando a formação de uma nova espécie no meio reacional, com uma banda de absorção na região de 700nm.

O comportamento descrito até então é similar ao observado para a formação dos heterodímeros ZnP/MPcTS .

A Figura V.19 apresenta o gráfico de Job obtido para o sistema formado entre a PdTMPyP e a CuPcTS em DMSO. A Figura V.20 apresenta uma comparação entre os gráficos de Job para os sistemas PdTMPyP/CuPcTS e ZnTMPyP/CuPcTS em DMSO.

Figura V.19. Gráfico de Job para o sistema CuPcTS/PdTMPyP em DMSO. $\lambda=680\text{nm}$.

Figura V.20. Gráfico de Job para os sistemas (a) CuPcTS/PdTMPyP e (b) CuPcTS/ZnTMPyP em DMSO. $\lambda=680\text{nm}$.

Diagramas similares aos da Figura V.19 são obtidos para todos os sistemas estudados. Neste caso, o gráfico de Job obtido para os sistemas formados entre as Pd(II)porfirinas e as ftalocianinas de Ni(II) e Cu(II) apresenta 3 regimes lineares distintos, com interceptos em $x \sim 0,5$ (ponto 1, Figura V.19) e $x \sim 0,7$ (ponto 2, Figura V.19).

Tal comportamento é diferente do obtido para os sistemas ZnP/MPcTS onde o gráfico de Job apresenta 2 porções lineares bem definidas com intercepto em $x = 0,5$; esta diferença fica evidenciada comparando-se os gráficos **a** e **b** da Figura V.20.

O perfil do gráfico de Job contendo 3 porções lineares distintas com interceptos em $\sim 0,5$ e $\sim 0,7$ caracteriza um sistema onde além da formação do heterodímero ocorre a formação de um agregado trimérico. Neste caso, o trímero é constituído por duas ftalocianinas e uma porfirina, conforme proposto no equilíbrio abaixo.

A formação de agregados maiores pode ser explicada levando-se em conta a habilidade do metal coordenado ao macrociclo de se ligar axialmente a moléculas de solvente.

Em DMSO, as Zn(II)porfirinas ligam-se axialmente à molécula de solvente. Neste caso, somente uma face do macrociclo está disponível para a aproximação cofacial com a ftalocianina; a molécula de solvente impede a aproximação pela outra face.

Como dito anteriormente, Pd(II)porfirinas adotam geometria quadrado-planar em solução, e sendo assim, ambas as faces do macrociclo tornam-se disponíveis para a aproximação do macrociclo de carga oposta, viabilizando a formação do heterotrímero²³⁶.

A tabela abaixo apresenta os valores de K_{PI} obtidos para os sistemas estudados. Os valores de x obtidos a partir do gráfico de Job foram omitidos da tabela para fins de simplificação, uma vez que todos os agregados formados apresentam a mesma estequiometria e portanto valores de $x \sim 0,5$ e $x \sim 0,7$.

Tabela V.5. Caracterização dos agregados formados entre as Pd(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em DMSO

Porfirina	K_{PI}			
	CuPcTS		NiPcTS	
	P:Pc	P:Pc ₂	P:Pc	P:Pc ₂
PdTMPyP	$6,4 \times 10^7$	$9,6 \times 10^{16}$	$4,4 \times 10^7$	$1,9 \times 10^{16}$
PdTBzPyP	$6,0 \times 10^7$	$3,5 \times 10^{16}$	$4,6 \times 10^7$	$1,5 \times 10^{16}$

$K_{PI} \text{ PPc } (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$; $K_{PI} \text{ PPc}_2 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)^2$.

Assim como observado para os heterodímeros ZnP/MPcTS, os valores de K_{PI} para os sistemas Pd(II)porfirina/CuPcTS são sempre maiores que os valores de K_{PI} para os sistemas Pd(II)porfirina/NiPcTS.

Tanto a NiPcTS como a CuPcTS apresentam-se coordenadas a uma molécula de DMSO. Porém a ligação axial Ni-DMSO provoca uma distorção mais acentuada para fora do plano que a ligação axial Cu-DMSO. Como essa distorção ocorre na direção oposta à interação cofacial com a porfirina, pode-se dizer que, à medida que a ligação planar Metal-N da ftalocianina se torna mais distorcida, há menor interação com a porfirina, diminuindo o valor de K_{PI} dos agregados.

Foram realizados ainda experimentos utilizando as bases livres das porfirinas piridínio substituídas.

Observando a Figura V.21, é possível verificar que a evolução espectral durante a titulação espectrofotométrica é similar àquela descrita para os sistemas estudados anteriormente (existência de pontos isosbéticos e formação de uma nova espécie heteroagregada). Todos os sistemas estudados com as bases livres apresentam comportamento similar.

Figura V.21. Titulação espectrofotométrica da NiPcTS $6\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela $\text{H}_2\text{TNO}_2\text{BzPyP}$ $2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO.

A Figura V.22 apresenta os gráficos de Job para os sistemas CuPcTS/ H_2TMPyP e NiPcTS/ H_2TBzPyP . Diagramas similares são obtidos para todos os sistemas estudados.

Figura V.22. Gráfico de Job para os sistemas: A- CuPcTS/ H_2TMPyP e B- NiPcTS/ H_2TBzPyP em DMSO. $\lambda = 680\text{nm}$.

Diferentemente dos heteroagregados formados entre as Zn(II)porfirinas e as metaloftalocianinas, os gráficos de Job não são formados por duas retas com inclinações distintas.

A análise dos gráficos da Figura V.22 demonstra que para $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, onde x corresponde à fração molar de ftalocianina, o gráfico se apresenta como uma reta. Para a região onde $x > \frac{1}{2}$, o gráfico não é linear, apresentando duas inclinações diferentes, porém pouco acentuadas.

Sendo assim, não foi possível determinar com precisão o ponto de inflexão para a região da curva onde $x > \frac{1}{2}$. No entanto, a tendência apresentada é similar à observada para os agregados formados entre as metaloftalocianinas e as Pd(II)porfirinas, ou seja, indica a formação do trímero constituído por duas ftalocianinas e uma porfirina (P:PC₂).

Mais uma vez, a formação de agregados maiores pode ser explicada levando-se em conta a habilidade do metal coordenado ao macrociclo de se ligar axialmente a moléculas de solvente.

Uma vez que não existe a possibilidade de ligação axial de uma molécula de solvente ao anel porfirínico, pois este se encontra na sua forma base livre, as duas faces do macrociclo tornam-se disponíveis para a aproximação do macrociclo de carga oposta, viabilizando a formação do heterotrímero²³⁶.

Como não foi possível definir três estágios lineares distintos nos gráficos de Job para os sistemas formados entre as ftalocianinas e as bases livres, não foi possível determinar as constantes de associação dos agregados.

Entretanto estes resultados, associados aos resultados obtidos no estudo envolvendo as Pd(II)porfirinas, permitiram observar que a natureza do agregado formada e a magnitude dos valores de K_{PT} pode ser modulada variando-se não somente o *meso*-substituente, mas também o íon metálico complexado ao macrociclo porfirínico.

V.3.4. Efeito do Solvente no Processo de Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

A Figura V.23 apresenta a variação espectral observada durante a titulação das ftalocianinas NiPcTS e CuPcTS pelas porfirinas piridínio substituídas nas diferentes misturas de solvente empregadas.

Figura V.23. Titulação espectrofotométrica: A- CuPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTMPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em DMSO/H₂O 80/20; B- CuPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTMPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em DMSO/H₂O 50/50; C- NiPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTMeOBzPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em piridina/H₂O 20/80; e D- NiPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTNO₂BzPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em DMSO/H₂O 20/80.

Assim como descrito para os estudos realizados em DMSO, a titulação espectrofotométrica realizada nas diferentes misturas DMSO/H₂O e piridina/H₂O apresenta pontos isosbésticos definidos, o que evidencia a existência de um equilíbrio entre as espécies em solução.

Como observado anteriormente, à medida que se aumenta a proporção de porfirina no meio, o espectro resultante não corresponde à soma dos espectros dos monômeros, indicando a formação de uma nova espécie no meio reacional. Este comportamento é observado para todos os sistemas estudados nas diferentes misturas, e encontra-se apresentado na Figura V.24.

Figura V.24. Espectros eletrônicos de absorção das Zn(II)porfirinas, das metaloftalocianinas e das respectivas misturas 1:1 em: A- DMSO/H₂O 80/20; B- DMSO/H₂O 50/50; C- piridina/H₂O 20/80; e D- DMSO/H₂O 20/80. Concentração de cada espécie: $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$.

A Figura V.25 apresenta o perfil do gráfico de Job obtido nas diferentes misturas de solventes estudadas.

Figura V.25. Gráfico de Job para os diferentes sistemas estudados em: A- DMSO/H₂O 80/20; B- DMSO/H₂O 50/50; C- piridina/H₂O 20/80; e D- DMSO/H₂O 20/80. $\lambda=680\text{nm}$.

Para os estudos realizados em DMSO/H₂O 80/20, 50/50 e piridina 20/80, o gráfico de Job apresenta duas retas com intercepto em $x \sim 0,5$, sugerindo a formação de somente uma espécie no meio reacional com estequiometria 1:1. Diagramas similares foram obtidos para todos os sistemas estudados nestas misturas de solvente.

Para os estudos realizados em DMSO/H₂O 20/80 entretanto, o gráfico de Job apresentou uma porção linear entre $0 < x < 0,4$, um abaulamento na região de $0,4 < x < 0,7$ e uma porção não linear para $0,7 < x < 1,0$. Isso indica a formação de agregados com estequiometria diferente de 1:1 no meio reacional.

Esse comportamento é decorrente da maior proporção de H₂O na mistura DMSO/H₂O, uma vez que, como constatado no item V.3.1 deste capítulo, as ftalocianinas apresentam-se preferencialmente na sua forma agregada em DMSO/H₂O 20/80. Isso pode ser constatado na Figura V.23 (titulação D) onde o espectro da ftalocianina é característico da espécie autoagregada.

Nestas condições provavelmente ocorre uma competição entre equilíbrios distintos, conforme apresentado a seguir, onde P corresponde à porfirina e Pc corresponde à ftalocianina, respectivamente.

Figura V.26. Processo competitivo entre: A- formação do autoagregado; B- formação do heterodímero; e C- formação de agregados maiores entre P e Pc.

Não foi possível determinar o K_{PI} , nem a estequiometria do agregado formado nesta mistura de solvente, uma vez que o método de Job não se aplica a sistemas deste tipo, onde ocorre uma competição entre a formação do autoagregado da ftalocianina (etapa A), a formação do heterodímero (etapa B), e a formação de agregados maiores com estequiometria diferente de 1:1 (etapa C)²²².

A Tabela V.6 apresenta os valores de K_{PI} obtidos nas diferentes misturas de solvente utilizadas. Os valores de K_{PI} obtidos em DMSO constam da tabela somente para fins de comparação.

Tabela V.6. Caracterização dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em diferentes meios

Porfirina	$K_{PI} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3\text{)}$	
	NiPcTS	CuPcTS
ZnTMPyP		
DMSO	$7,2 \times 10^7$	$1,1 \times 10^8$
DMSO/H ₂ O 80/20	$5,1 \times 10^7$	$4,4 \times 10^9$
DMSO/H ₂ O 50/50	$5,9 \times 10^6$	$2,7 \times 10^6$
Py/H ₂ O 20/80	$2,5 \times 10^6$	$6,2 \times 10^6$
ZnTBzPyP		
DMSO	$6,6 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$
DMSO/H ₂ O 80/20	$1,9 \times 10^7$	$1,0 \times 10^9$
DMSO/H ₂ O 50/50	$5,5 \times 10^6$	$4,1 \times 10^5$
Py/H ₂ O 20/80	$2,7 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$
ZnTNO₂BzPyP		
DMSO	$4,9 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$
DMSO/H ₂ O 80/20	$2,4 \times 10^7$	$1,6 \times 10^9$
DMSO/H ₂ O 50/50	$8,7 \times 10^6$	$7,5 \times 10^6$
Py/H ₂ O 20/80	$5,4 \times 10^6$	$1,5 \times 10^7$
ZnTMeOBzPyP		
DMSO	$4,4 \times 10^7$	$7,0 \times 10^7$
DMSO/H ₂ O 80/20	$1,4 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$
DMSO/H ₂ O 50/50	$7,1 \times 10^6$	$7,7 \times 10^5$
Py/H ₂ O 20/80	$6,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^7$

A formação de pares iônicos entre as Zn(II)porfirinas e as metaloftalocianinas apresenta comportamento complexo em função do meio reacional e da estrutura dos macrociclos, como constatado através dos valores de K_{PI} obtidos.

As variações observadas serão discutidas levando-se em consideração a relação molar entre os solventes, a constante dielétrica do meio, a capacidade de formação de ligação axial, a tendência de formação de autoagregados e a estrutura de solvatação das espécies envolvidas no processo de associação.

A Tabela V.7 apresenta a relação molar entre os solventes para cada mistura estudada.

Tabela V.7. Relação molar das misturas de solvente utilizadas no estudo de formação de heterodímeros

Solvente	$^1[\text{SO}](\text{mol.dm}^{-3})$	$[\text{H}_2\text{O}](\text{mol.dm}^{-3})$	$V_{\text{SO}}(\%)$	x_{SO}
DMSO	14	0	100	1,00
DMSO/H ₂ O 80/20	11	11	80	0,50
DMSO/H ₂ O 50/50	7,0	27	50	0,20
py/H ₂ O 20/80	2,7	44	20	0,06
DMSO/H ₂ O 20/80	2,8	44	20	0,06

¹solvente orgânico; DMSO (78,13g.mol⁻¹; 1,10Kg.dm⁻³); py (79,10g.mol⁻¹; 1,05Kg.dm⁻³); H₂O (18,02g.mol⁻¹; 1,0Kg.dm⁻³).

Com relação aos pares iônicos NiPcTS/ZnP, observa-se que à medida que se aumenta a proporção de H₂O nas misturas DMSO/H₂O e piridina/H₂O ocorre um decréscimo nos valores de K_{PI} , comparando-se com os valores obtidos em DMSO.

Esta diminuição nos valores das constantes de formação dos heterodímeros pode ser atribuída ao aumento da constante dielétrica (ϵ) do meio, devido à adição de H₂O no sistema ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}=78$ e $\epsilon_{\text{DMSO}}=48$ ¹⁶⁹). Para equilíbrios envolvendo espécies iônicas, o aumento da constante dielétrica do meio desfavorece o processo de associação entre as espécies de carga oposta¹⁸⁷.

Comparando-se os valores de K_{PI} dos heterodímeros NiPcTS/ZnP com os valores de K_{PI} dos heterodímeros CuPcTS/ZnP, observa-se que assim como em DMSO, os sistemas CuPcTS/ZnP apresentam valores de K_{PI} maiores que os sistemas NiPcTS/ZnP, nas misturas DMSO/H₂O 80/20 e piridina/H₂O 20/80.

Como descrito anteriormente, o DMSO é um solvente coordenante com alto *donor number* na escala de Gutmann¹⁸⁵. Em solução, a Zn(II)porfirina apresenta-se coordenada a uma molécula de DMSO. O estudo apresentado por Lipskier²³⁶ apresenta uma série de evidências indiretas que sugerem que a ligação axial da Ni(II)ftalocianina com uma molécula de solvente, provoca uma distorção mais acentuada da ligação Ni-N para fora do plano, que no caso da Cu(II)ftalocianina. Como essa interação com o solvente ocorre em direção oposta à

interação cofacial entre os macrociclos, pode-se dizer que, à medida que a distorção da ligação planar da ftalocianina se torna mais acentuada, há menor interação entre os macrociclos, diminuindo a constante de associação dos pares iônicos.

Comparando-se, no entanto, os valores de K_{PI} dos heterodímeros NiPcTS/ZnP com os valores de K_{PI} dos heterodímeros CuPcTS/ZnP na mistura de solvente DMSO/H₂O 50/50, observa-se que os sistemas NiPcTS/ZnP apresentam valores de K_{PI} maiores que os sistemas CuPcTS/ZnP.

Este comportamento pode ser explicado levando-se em consideração o fato de que as ftalocianinas tendem a autoagregar em misturas aquosas²⁴⁵. Conforme apresentado no item V.3.1 deste capítulo, para misturas DMSO/H₂O, observou-se que quando a porcentagem de DMSO no meio varia de 100% a 70%, não ocorrem mudanças significativas no espectro de absorção da ftalocianina. Quando a porcentagem de DMSO no meio varia de 70% a 50% observa-se, ainda que não acentuada, uma diminuição da absortividade molar da banda Q(0,0) da ftalocianina e à medida que a porcentagem de DMSO diminui gradativamente de 50% a 0%, a tendência à formação do dímero torna-se mais evidente.

Comparando-se o valor de absortividade por mol da banda Q(0,0) da CuPcTS e da NiPcTS obtido em DMSO, e posteriormente na mistura DMSO/H₂O 50/50, observa-se um decréscimo mais acentuado para a CuPcTS (~25%) que para a NiPcTS (~18%).

A variação observada nos valores de absortividade por mol indica que apesar do equilíbrio encontrar-se deslocado preferencialmente no sentido de formação monômero, deve existir uma pequena quantidade de dímero presente em solução; indica ainda que este fenômeno é mais acentuado para a CuPcTS.

Figura V.27. Processo competitivo em DMSO/H₂O 50/50 entre: A- formação do autoagregado; e B- formação do heterodímero.

Conforme representado na Figura V.27, a formação do autoagregado (equilíbrio representado pela letra B) compete com a formação do heterodímero (equilíbrio representado pela letra A).

Uma vez que, de acordo com os dados de absortividade por mol, a CuPcTS apresenta maior tendência de formar o autoagregado que a NiPcTS, a formação do heterodímero CuPcTS/ZnP deve ser menos favorecida que a formação do heterodímero NiPcTS/ZnP, justificando assim os valores maiores de K_{FI} para os heterodímeros formados com a NiPcTS em DMSO/H₂O 50/50.

Ainda com base nos resultados apresentados na Tabela V.6, outra diferença observada é a variação dos valores de K_{FI} ao longo da série de porfirinas estudadas, à medida que se aumenta a proporção de H₂O no meio.

Em DMSO os valores de K_{FI} variavam da seguinte maneira: MPcTS/ZnTMPyP $\approx$ MPcTS/ZnTBzPyP > MPcTS/ZnTNO₂BzPyP $\approx$ MPcTS/ZnTMeOBzPyP. Em DMSO/H₂O 50/50 e piridina/H₂O 20/80 observa-se justamente o contrário, ou seja, MPcTS/ZnTNO₂BzPyP $\approx$ MPcTS/ZnTMeOBzPyP > MPcTS/ZnTMPyP $\approx$ MPcTS/ZnTBzPyP. Tal comportamento provavelmente está relacionado à solvatação das porfirinas nestes meios que apresentam maior volume de H₂O, e reflete o papel da estrutura do macrociclo porfirínico no processo de associação com as ftalocianinas.

Uma vez que estes heterodímeros podem ser classificados como pares iônicos de contato¹⁸⁷, deve-se levar em conta que durante o processo de associação ocorre a desestruturação da esfera de solvatação das espécies individuais, de forma a possibilitar o contato direto entre os macrociclos de carga oposta, sendo formada então uma nova estrutura de solvatação que engloba os íons associados, conforme representado na Figura V.28.

Figura V.28. Representação da desestruturação da esfera de solvatação (destacada no quadrado pontilhado) e formação da esfera de solvatação que engloba os íons associados.

Os derivados porfirínicos contendo resíduos benzílicos substituídos com grupos mais volumosos, ZnTNO₂BzPyP e ZnTMeOBzPyP, devem apresentar uma estrutura de solvatação menos organizada e menos compacta em meios com maior concentração de H₂O, uma vez que são mais hidrofóbicos que a ZnTMPyP e a ZnTBzPyP. Sendo assim, pode-se supor que a etapa inicial que corresponde à ruptura da esfera de solvatação da espécie individual é facilitada para as espécies contendo substituintes mais volumosos (caso 2; Figura V.28), favorecendo então a formação do par iônico, fato que se reflete no aumento do valor de K_{PI} . Para a ZnTMPyP e ZnTBzPyP, a desestruturação da camada de solvatação (mais estruturada em meio aquoso) é menos favorecida nestas condições, o que justifica a inversão observada ao longo da série (caso 1; Figura V.28).

Essa inversão nos valores de K_{PI} ao longo da série de Zn(II)porfirinas à medida que se aumenta a concentração de H₂O no sistema, demonstra que em DMSO/H₂O 50/50 e piridina/H₂O 20/80, o efeito hidrofóbico exercido pela estrutura mais volumosa das porfirinas benzilpiridínio substituídas predomina sobre o efeito estérico dos substituintes.

Com relação aos pares iônicos ZnP/CuPcTS a introdução de 20% de H₂O no meio (DMSO/H₂O 80/20), promove um aumento nos valores de K_{PI} . Por outro lado, a introdução de maiores volumes de H₂O no meio (DMSO/H₂O 50/50 e piridina/H₂O 20/80), provocam um decréscimo nos valores de K_{PI} comparados aos valores obtidos em DMSO como observado para os sistemas NiPcTS/ZnP.

Contrariamente ao observado para os heterodímeros NiPcTS/ZnP, os valores de K_{PI} para os heterodímeros CuPcTS/ZnP em piridina/H₂O 20/80 são maiores que os obtidos em DMSO/H₂O 50/50.

Neste caso, os valores de K_{PI} não refletem o aumento da constante dielétrica do meio, mas sim a maior tendência de autoagregação da CuPcTS em DMSO/H₂O 50/50 que em piridina/H₂O 20/80.

Ao passar de DMSO para a mistura DMSO/H₂O 50/50, observa-se um decréscimo de aproximadamente 25% no valor de absortividade por mol da banda Q(0,0) da CuPcTS. Porém, ao passar de piridina para a mistura piridina/H₂O 20/80 observa-se um decréscimo de somente 10% no valor de absortividade molar da banda Q(0,0) da CuPcTS.

Isso significa que para a mistura DMSO/H₂O 50/50, apesar do equilíbrio encontrar-se deslocado preferencialmente no sentido de formação monômero, deve existir uma pequena quantidade de dímero presente em solução. Tal comportamento não é observado na mistura piridina/H₂O 20/80.

Uma vez que a formação do autoagregado da CuPcTS compete com a formação do heterodímero CuPcTS/ZnP, em DMSO/H₂O 50/50 a associação entre os macrociclos de carga oposta deve ser menos favorecida que na mistura piridina/H₂O 20/80, justificando assim os valores menores de K_{PI} obtidos em DMSO/H₂O 50/50.

V.3.5. Efeito da Força Iônica no Processo de Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

Os resultados apresentados até agora demonstraram como o metal, o *meso*-substituente e o solvente se refletem no processo de associação entre as porfirinas catiônicas e as ftalocianinas aniônicas. Não houve no entanto, maior preocupação com o controle da força iônica do meio.

É importante ressaltar que, apesar de se tratar de um equilíbrio envolvendo espécies iônicas, não se observa na literatura, maior preocupação com o controle desta variável, para os estudos de pares iônicos envolvendo porfirinas e ftalocianinas^{86, 236}.

Quando se fala no controle da força iônica para formação de heterodímeros envolvendo macrociclos tetrapirrólicos, como porfirinas e ftalocianinas, a concentração do eletrólito adicionada deve ser alta o suficiente para manter a força iônica do meio constante, sem no entanto, promover a ruptura do heteroagregado. Essas espécies, em meios com alta concentração de eletrólito, tendem a se autoagregar e não a formar o heterodímero⁸⁶.

Inicialmente foram propostas 6 condições de força iônica de trabalho variando a concentração de Bu₄NBr entre 0,001mol.dm⁻³ e 0,1mol.dm⁻³.

No entanto, as titulações espectrofotométricas realizadas em meios onde a concentração de Bu₄NBr era maior que 0,02mol.dm⁻³ não apresentaram as alterações espectrais observadas anteriormente e não foi possível obter o gráfico de Job a partir destes dados, indicando que nessa condição não ocorre a formação do heterodímero.

A concentração máxima de Bu₄NBr utilizada foi de 0,01mol.dm⁻³. Foram realizados ainda experimentos adicionando-se 0,001mol.dm⁻³ e 0,005mol.dm⁻³ de Bu₄NBr no meio. O conjunto de dados obtidos em diferentes concentrações de Bu₄NBr permitiu avaliar como a adição de eletrólito interfere na formação do heterodímero.

A Figura V.29 apresenta a variação espectral observada durante a titulação das ftalocianinas NiPcTS e CuPcTS pelas porfirinas piridínio substituídas em diferentes concentrações de Bu_4NBr .

Figura V.29. Titulação espectrofotométrica: A- CuPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTMeOBzPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em DMSO, $[\text{Bu}_4\text{NBr}] = 0,001\text{mol}.\text{dm}^{-3}$; B- NiPcTS $6\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ pela ZnTBzPyP $2\times 10^{-4}\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em DMSO/ H_2O 80/20, $[\text{Bu}_4\text{NBr}] = 0,005\text{mol}.\text{dm}^{-3}$.

As titulações espectrofotométricas da Figura V.29 apresentam pontos isosbésticos bem definidos, evidenciando a existência de um equilíbrio entre as espécies. Observa-se também, que à medida que se aumenta a proporção de porfirina no meio, o espectro resultante não corresponde à soma dos espectros dos monômeros, indicando a formação de uma nova espécie no meio reacional.

Assim como descrito anteriormente, observa-se nos espectros de absorção da figura acima, o surgimento de uma nova banda na região de 700nm que não é característica de nenhum dos monômeros envolvidos no processo de associação.

Todos os sistemas estudados em diferentes concentrações de Bu_4NBr , apresentaram resultados similares aos descritos acima.

A Figura V.30 apresenta o perfil do gráfico de Job obtido nas diferentes misturas de solventes e concentração de eletrólito estudadas.

Figura V.30. Gráfico de Job para os diferentes sistemas estudados em: A- DMSO e $[Bu_4NBr]=0,01\text{mol.dm}^{-3}$; B- DMSO/ H_2O 80/20 e $[Bu_4NBr]=0,005\text{mol.dm}^{-3}$. $\lambda=680\text{nm}$.

Como esperado para sistemas diméricos, o gráfico de Job apresenta duas retas com o intercepto em $x \sim 0,5$ (considerando desvios experimentais), sugerindo a formação de somente uma espécie de estequiometria 1:1 no meio reacional, P:Pc, onde P corresponde à porfirina e Pc à ftalocianina.

Diagramas similares são obtidos para todos os sistemas estudados tanto em DMSO como em DMSO/ H_2O 80/20, independentemente da concentração de eletrólito utilizada.

A Tabela V.8 e a Tabela V.9 apresentam os valores de K_{PI} obtidos para os sistemas estudados nas diferentes concentrações de Bu_4NBr , em DMSO e DMSO/ H_2O 80/20. Os valores de K_{PI} obtidos em DMSO e DMSO/ H_2O 80/20, sem adição de eletrólito constam das tabelas somente para fins de comparação.

Tabela V.8. Caracterização dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em diferentes concentrações de eletrólito. Solvente: DMSO

CuPcTS/ZnP		$K_{PI} \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3\text{)}$			
[Bu ₄ NBr] (mol·dm ⁻³)	-	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	
ZnTMPyP	$1,1 \times 10^8$	$5,4 \times 10^7$	$4,7 \times 10^7$	$8,5 \times 10^6$	
ZnTBzPyP	$1,2 \times 10^8$	$6,4 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$	$1,1 \times 10^7$	
ZnTNO ₂ BzPyP	$8,6 \times 10^7$	$8,5 \times 10^7$		$1,6 \times 10^7$	
ZnTMeOBzPyP	$7,0 \times 10^7$	$3,4 \times 10^7$		$6,3 \times 10^6$	
NiPcTS/ZnP					
ZnTMPyP	$7,2 \times 10^7$	$3,6 \times 10^7$	$1,3 \times 10^7$	$7,9 \times 10^6$	
ZnTBzPyP	$6,6 \times 10^7$	$4,4 \times 10^7$		$1,1 \times 10^7$	
ZnTNO ₂ BzPyP	$4,9 \times 10^7$		$2,3 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	
ZnTMeOBzPyP	$4,4 \times 10^7$		$1,2 \times 10^7$	$6,8 \times 10^6$	

À medida que a concentração de Bu₄NBr aumenta, observa-se uma diminuição gradativa dos valores de K_{PI} , tanto para os heterodímeros CuPcTS/ZnP, como para os heterodímeros NiPcTS/ZnP.

Este comportamento era esperado, uma vez que para equilíbrios envolvendo espécies iônicas, o aumento da força iônica do meio deve promover a diminuição dos valores das constantes de associação entre as espécies de carga oposta²⁴⁶.

Para os estudos realizados em DMSO sem o controle da força iônica, os heterodímeros MPcTS/ZnTMPyP e MPcTS/ZnTBzPyP apresentam valores de K_{PI} similares. Adicionalmente, os valores de K_{PI} para MPcTS/ZnTMeOBzPyP e MPcTS/ZnTNO₂BzPyP são similares e cerca de 30% menores que os valores obtidos para o par iônico MPcTS/ZnTBzPyP. Isso sugere que deve haver impedimento estérico, e que este efeito predomina sobre os efeitos eletrônicos dos grupos doadores e aceptores de elétrons.

Ao se analisar entretanto, os valores de K_{PI} obtidos quando [Bu₄NBr] = $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, observa-se uma alteração ao longo da série de porfirinas estudadas. Os valores de K_{PI} para os heterodímeros MPcTS/ZnP obedecem a seguinte ordem: MPcTS/ZnTMeOBzPyP < MPcTS/ZnTMPyP < MPcTS/ZnTBzPyP < MPcTS/ZnTNO₂BzPyP.

Nesse caso, os heterodímeros ZnTNO₂BzPyP/MPcTS e ZnTBzPyP/MPcTS apresentaram valores de K_{PI} cerca de 1,5 a 2 vezes maiores que os pares iônicos ZnTMPyP/MPcTS. Por outro lado, os heterodímeros ZnTMeOBzPyP/MPcTS e ZnTMPyP/MPcTS apresentam valores de K_{PI} semelhantes.

Este comportamento é um indicativo do efeito eletrônico do substituinte ligado ao resíduo benzílico no processo associativo.

O grupo metóxi aumenta a densidade de carga do anel, diminuindo sua deficiência eletrônica, e conseqüentemente, desfavorecendo o processo associativo em relação à ZnTBzPyP e à ZnTMPyP. Por outro lado, o grupo nitro por sua característica aceptora de elétrons, diminui a densidade de carga do anel e favorece o processo de associação entre a porfirina e a ftalocianina em relação à ZnTBzPyP e à ZnTMPyP.

Os dados obtidos em DMSO/H₂O 80/20 encontram-se apresentados a seguir.

Tabela V.9. Caracterização dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em diferentes concentração de eletrólito. Solvente: DMSO/H₂O 80/20

ZnP/CuPcTS		K_{PI} (mol ⁻¹ .dm ³)			
[BuNBr] (mol.dm ⁻³)	-	1,0x10 ⁻³	5,0x10 ⁻³	1,0x10 ⁻²	
ZnTMPyP	4,4x10 ⁹	4,9x10 ⁷	3,7x10 ⁷	3,2x10 ⁷	
ZnTBzPyP	1,0x10 ⁹	1,1x10 ⁸		6,3x10 ⁷	
ZnTNO ₂ BzPyP	1,6x10 ⁹		6,8x10 ⁷	6,8x10 ⁷	
ZnTMeOBzPyP	2,6x10 ⁸	3,5x10 ⁷	3,1x10 ⁷	3,1x10 ⁷	
ZnP/NiPcTS					
ZnTMPyP	5,1x10 ⁷	4,3x10 ⁷	1,9x10 ⁷	2,0x10 ⁷	
ZnTBzPyP	1,9x10 ⁷		3,4x10 ⁷	3,8x10 ⁷	
ZnTNO ₂ BzPyP	2,4x10 ⁷	4,2x10 ⁷		3,1x10 ⁷	
ZnTMeOBzPyP	1,4x10 ⁷			2,0x10 ⁷	

Para os estudos realizados em DMSO/H₂O 80/20, observa-se uma diminuição dos valores de K_{PI} para os heterodímeros CuPcTS/ZnP e NiPcTS/ZnTMPyP com o aumento da concentração de Bu₄NBr, como observado em DMSO.

Contrariamente ao observado em DMSO, ocorreu um aumento dos valores de K_{PI} para os heterodímeros formados entre as porfirinas benzilpiridínio substituídas e a NiPcTS com o aumento da força iônica do meio.

Os valores de K_{PI} obtidos quando $[Bu_4NBr]=0,01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ obedecem a seguinte ordem: $MPcTS/ZnTMeOBzPyP < MPcTS/ZnTMPyP < MPcTS/ZnTBzPyP < MPcTS/ZnTNO_2BzPyP$.

Esta variação é igual à observada em DMSO nesta condição de força iônica, e mais uma vez demonstra **(i)** que existe uma contribuição de natureza hidrofóbica proveniente do resíduo benzílico; e **(ii)** o efeito eletrônico do substituinte ligado ao resíduo benzílico no processo associativo.

Comparando-se os resultados obtidos em DMSO e DMSO/H₂O 80/20 quando $[Bu_4NBr] = 0,01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pode-se observar que os valores de K_{PI} aumentam com o aumento da constante dielétrica do meio.

Para equilíbrios envolvendo espécies iônicas, o aumento da constante dielétrica do meio deveria causar um decréscimo nos valores das constantes de associação²⁴⁶.

Esse comportamento anômalo já havia sido observado anteriormente. Durante os estudos de formação de heterodímeros em diferentes misturas DMSO/H₂O, os sistemas CuPcTS apresentavam um aumento nos valores de K_{PI} quando se passava de DMSO para DMSO/H₂O 80/20.

Misturas DMSO/H₂O apresentam um comportamento não ideal, que se reflete em uma série de propriedades físico-químicas dessas soluções²⁴⁷.

Os desvios com relação a um sistema ideal são decorrentes do fato de que a molécula de DMSO interage forte e especificamente com moléculas de H₂O, formando ligações de hidrogênio DMSO--H₂O, mais fortes que as ligações H₂O--H₂O.

Os grupos metílicos, por outro lado, podem induzir uma ordenação de moléculas de H₂O ao seu redor, ou ainda promover a associação de moléculas de DMSO.

A relação molar entre os solventes produz uma série de alterações não só nas propriedades físico-químicas, mas também na orientação e estruturação da mistura de solventes²⁴⁸. De modo geral, misturas DMSO/H₂O apresentam uma estrutura organizada, cuja estequiometria dos agregados varia de DMSO/2H₂O a 2DMSO/H₂O, de acordo com a concentração de cada solvente²⁴⁹.

Ainda de acordo com a relação molar entre os solventes, pode existir uma maior estruturação da rede de H₂O pelo aumento do número de ligações de hidrogênio com moléculas de DMSO, ou uma associação do tipo *head-to-tail* das moléculas de DMSO induzida pela H₂O.

A fração molar de DMSO em DMSO/H₂O 80/20 corresponde a $x=0,5$. Pontos de máximo ou mínimo das variações de algumas das propriedades físico-químicas de misturas DMSO/H₂O são obtidos a essa concentração de DMSO²⁵⁰.

Nessa concentração de DMSO por exemplo, ocorre um sensível aumento no número de ligações de hidrogênio do sistema. Observa-se então uma estrutura que apresenta cavidades apolares circundadas por moléculas de H₂O, e regiões mais polares onde moléculas de H₂O encontram-se circundadas por moléculas de DMSO.

Não é possível afirmar exatamente como a estruturação do solvente está alterando o processo de associação entre as espécies de carga oposta. Alguns estudos demonstraram entretanto, que quando utilizadas como solvente, essas misturas influenciam as propriedades dinâmicas de moléculas aromáticas e íons solvatados^{251, 252}, de modo que esses solutos passam a exibir um comportamento diferenciado em relação ao comportamento observado em DMSO puro, por exemplo.

Sendo assim, o aumento inesperado dos valores de K_{FI} para os heterodímeros NiPcTS/ZnP e CuPcTS/ZnP em DMSO/H₂O 80/20 deve-se provavelmente a uma estrutura de solvatação diferenciada das espécies nessa mistura de solventes que apresenta características tão particulares.

V.3.6. Efeito do β -Substituinte na Formação de Heterodímeros entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

A formação de heterodímeros entre as porfirinas β -octabromadas e as metaloftalocianinas é interessante pois, dentre outros fatores, permite avaliar de maneira mais significativa, como o fator estrutural se reflete no processo de associação das espécies, uma vez que em função da inserção de átomos de bromo na periferia do macrociclo porfirínico, ocorrem acentuadas distorções da estrutura planar do anel.

Adicionalmente, poucos artigos reportam a formação de heteroagregados com macrociclos porfirínicos contendo substituintes nas posições β -pirrólicas do anel^{95, 253}.

Os experimentos foram realizados utilizando as Zn(II)porfirinas β -octabromadas β -Br₈(ZnTMPyP), β -Br₈(ZnTBzPyP) e β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP). Como solvente utilizou-se DMSO.

A Figura V.31 apresenta a variação espectral observada durante a titulação da CuPcTS pela β -Br₈(ZnTMPyP) em DMSO.

Figura V.31. Titulação espectrofotométrica da CuPcTS $6\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ $2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO.

Na titulação espectrofotométrica apresentada acima, observam-se pontos isobásticos definidos, indicando a existência de um equilíbrio entre as espécies.

A Figura V.32 apresenta uma ampliação da banda Q da CuPcTS onde é possível visualizar claramente os pontos isobásticos que surgem durante a titulação.

Figura V.32. Ampliação da banda Q da CuPcTS: titulação da CuPcTS $6\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ pela $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ $2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em DMSO.

Contrariamente ao observado para os heterodímeros MPcTS/ZnP, não ocorrem variações espectrais significativas na região da banda Q da ftalocianina à medida que se aumenta a concentração da porfirina β -octabromada no meio. Observa-se somente um deslocamento de aproximadamente 4nm da banda Q(0,0) da metaloftalocianina e uma pequena diminuição na sua intensidade. Pode-se constatar, no entanto, uma variação acentuada no espectro eletrônico da mistura 1:1 na região de absorção da banda Soret da porfirina. O espectro resultante da mistura 1:1 não corresponde à soma dos espectros dos monômeros, conforme apresentado na Figura V.33.

Figura V.33. Espectros eletrônicos de absorção da (a) β -Br₈(ZnTMPyP), (b) NiPcTS e (c) β -Br₈(ZnTMPyP)/NiPcTS 1:1 em DMSO.

Para os heterodímeros formados entre as ftalocianinas e as Zn(II)porfirinas piridínio substituídas, o espectro eletrônico da mistura 1:1 apresenta um deslocamento batocrômico de aproximadamente 6nm da banda Soret da porfirina. Já para os heterodímeros MPcTS/ β -Br₈(ZnP) observa-se um deslocamento batocrômico de aproximadamente 20nm da banda Soret da porfirina. Observa-se ainda que este deslocamento é acompanhado de uma diminuição da absortividade molar desta banda. Todos os sistemas estudados apresentaram o mesmo comportamento espectral descrito acima.

A Figura V.34 apresenta o gráfico de Job obtido para o sistema formado entre a NiPcTS e a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) em DMSO.

Figura V.34. Gráfico de Job para o sistema NiPcTS/ β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) em DMSO. $\lambda=670\text{nm}$.

Como verificado para os sistemas estudados anteriormente, o gráfico de Job apresenta duas retas distintas com intercepto em $x \approx 0,5$ (considerando desvios experimentais), sugerindo a formação de somente uma espécie no meio reacional de estequiometria 1:1 (P:Pc). O mesmo comportamento é observado para o heterodímero CuPcTS/ β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP).

Por outro lado, o gráfico de Job para os sistemas MPcTS/ β -Br₈(ZnTMPyP) e MPcTS/ β -Br₈(ZnTBzPyP) apresenta 3 estágios lineares distintos com interceptos em $x=0,35$ e $x=0,50$, conforme apresentado na Figura V.35.

Figura V.35. Gráfico de Job para o sistema CuPcTS/β-Br₈(ZnTMPyP) em DMSO. $\lambda=676\text{nm}$.

O perfil do gráfico de Job contendo 3 porções lineares distintas com interceptos em $x \sim 0,35$ e $x \sim 0,50$ caracteriza um sistema onde além da formação do heterodímero ocorre a formação de um agregado trimérico.

O estudo de formação de agregados envolvendo as porfirinas piridínio substituídas complexadas a átomos de Pd(II) e na forma de base livre demonstrou que, durante o processo de associação com as ftalocianinas aniônicas, havia a formação de espécies triméricas no meio. Estes agregados, no entanto, eram constituídos por 1 molécula de porfirina e duas moléculas de ftalocianina. Tal comportamento está relacionado à habilidade do macrociclo de ligar-se axialmente à moléculas de solvente e foi discutido no item V.3.3 deste capítulo.

O agregado trimérico formado entre as ftalocianinas e as porfirinas β-octabromadas é constituído por duas moléculas de porfirina e uma molécula de ftalocianina, conforme proposto no equilíbrio abaixo.

Então, quando a concentração de ftalocianina no meio é baixa (relação $P:Pc \gg 1$), o equilíbrio se desloca preferencialmente no sentido de formação do trímero P_2Pc , onde P corresponde à porfirina e Pc à ftalocianina. À medida que a relação $P:Pc$ se aproxima de 1, o equilíbrio se desloca no sentido de formação do heterodímero, que se mantém estável mesmo para concentrações elevadas de ftalocianina.

Segundo estudo apresentado por Lipskier²³⁶, a formação destes agregados dependem, por exemplo, da natureza do metal coordenado ao macrociclo e do poder coordenante do solvente.

Lauceri²⁵⁴ demonstrou que a natureza do agregado formado depende fortemente do meio, e da possibilidade ou não de haver uma aproximação cofacial entre as macrociclos. Em situações específicas, onde não há a possibilidade de uma aproximação cofacial, ocorre a formação de agregados do tipo J com estequiometria diferente de 1:1.

Agirtas²⁵⁵ demonstrou que a formação de agregados maiores entre a H_2TPPS e uma ftalocianina monocatiônica em DMSO depende também do número total de cargas dos macrociclos.

Endisch⁹⁵ reportou a formação de heteroagregados entre a $MTPPS$ ($M = 2H, Zn$) e uma classe de porfirinas β -alquil, β' -piridil substituídas. Esta classe de porfirinas, semelhante ao que ocorre com as porfirinas β -octabromadas, apresenta distorção do macrociclo em função da substituição dos H β -pirrólicos por grupos alquílicos volumosos. Com base no gráfico de Job obtido, Endisch observa o mesmo comportamento descrito para as porfirinas β -octabromadas, sem no entanto discutir os motivos que levariam à formação desta espécie trimérica.

A aproximação cofacial entre as $Zn(II)$ porfirinas β -octabromadas e a ftalocianina para a formação do heterodímero deve ser dificultada, devido à distorção acentuada do macrociclo porfirínico.

Adicionalmente, a aproximação cofacial entre os macrociclos para a formação de um trímero que apresenta uma estrutura do tipo "sanduíche" deve ser ainda menos favorecida, uma vez que além da distorção do anel, existe uma molécula de DMSO ligada axialmente ao íon metálico da ftalocianina e ao Zn(II) complexado ao anel porfirínico.

A variação pouco acentuada no espectro eletrônico de absorção dos macrociclos durante a titulação espectrofotométrica é um indicativo da menor interação entre as espécies. O deslocamento batocrômico mais acentuado da banda Soret da porfirina é decorrente da distorção do anel, que torna o macrociclo mais susceptível à mudanças de polaridade do meio (ver capítulo III).

Com base na variação espectral observada durante a titulação espectrofotométrica pode-se supor que não ocorre uma aproximação cofacial efetiva entre as porfirinas β -octabromadas e as ftalocianinas.

Porém, uma vez constatada a formação de um agregado pelo gráfico de Job, este deve ser formado pela sobreposição parcial dos macrociclos, modelo que viabiliza a formação de agregados com estequiometria diferente de 1:1²⁵⁴, conforme representação esquemática da Figura V.36 (o solvente ligado axialmente ao íon metálico foi omitido para fins de simplificação).

Figura V.36. Formação de agregados entre macrociclos de carga oposta. 1- Heterodímero MPcTS/ZnP. 2- Trímero $[\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})]_2/\text{MPcTS}$. A- Zn(II)porfirina piridínio substituída; B- Zn(II)porfirina piridínio substituída β -octabromada; C- metaloftalocianina.

Ainda com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a natureza do agregado é dependente do substituinte ligado ao grupo meso-piridínico, pois o comportamento da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ frente ao

processo de associação é completamente diferente, uma vez que esta porfirina não apresenta tendência à formação do trímero como a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ e a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$.

A Tabela V.10 apresenta alguns ângulos de ligação para as porfirinas β -octabromadas e seus análogos planares obtidos a partir da geometria otimizada por modelagem molecular¹²²⁻¹²⁶. A numeração dos átomos encontra-se na Figura V.37.

Tabela V.10. Ângulos ($^\circ$) de ligação para as Zn(II)porfirinas β -octabromadas e seus respectivos análogos planares

Porfirina	C(3)-C(4)-C(5)	N(1)-C(4)-C(5)	Zn-N(1)-C(4)
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$	130,1	121,6	123,5
ZnTMPyP	125,3	125,3	126,6
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{ZnP}$	1,038	0,970	0,975
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$	130,1	121,6	123,5
ZnTBzPyP	125,4	125,2	126,6
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{ZnP}$	1,036	0,971	0,975
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$	129,6	121,7	123,6
ZnTNO ₂ BzPyP	125,5	125,0	126,4
$\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{ZnP}$	1,032	0,974	0,978

Figura V.37. Numeração dos átomos do macrociclo porfirínico para especificação dos ângulos da tabela acima.

A introdução de átomos de bromo na periferia do macrociclo porfirínico desloca os anéis pirrólicos acima (I e III) e abaixo (II e IV) do plano do anel porfirínico, de modo a minimizar o impedimento estérico entre os átomos de bromo e os meso-substituintes. Sabe-se

que esta distorção resulta no aumento do ângulo C(3)-C(4)-C(5) e na diminuição dos ângulos N(1)-C(4)-C(5) e Zn-N(1)-C(4)³². Esta variação pode ser observada nos dados da Tabela V.10.

Ainda com base nos dados Tabela V.10, observa-se que a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) apresenta os menores valores para a relação β -Br₈(ZnP)/ZnP, ou seja menores variações nos ângulos após a inserção de átomos de bromo. Isso é um indicativo de que esta porfirina apresenta menores desvios da planaridade em função da β -octabromação, fato já constatado no Capítulo III, a partir da comparação dos valores de absortividade por mol entre as porfirinas β -octabromadas e as porfirinas não bromadas.

Sendo assim, pode-se supor que como este derivado apresenta menor distorção do anel em relação aos outros derivados não planares, seu comportamento frente ao processo de associação seja mais próximo ao comportamento observado para as porfirinas planares. Ou seja, deve ocorrer uma sobreposição maior entre a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) e a ftalocianina, que desfavorece a formação do trímero.

A Tabela V.11 apresenta os valores de K_{PI} obtidos para a formação dos heterodímeros entre as porfirinas β -octabromadas e as ftalocianinas em DMSO. Os valores de K_{PI} obtidos para os análogos planares constam da tabela para fins de comparação.

Tabela V.11. Caracterização dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas β -octabromadas e as ftalocianinas de Cu(II) e Ni(II) em DMSO

Porfirina	K _{PI} (mol ⁻¹ .dm ³)	
	NiPcTS	CuPcTS
β -Br ₈ (ZnTMPyP)	7,0x10 ⁶	6,3x10 ⁶
ZnTMPyP	7,2x10 ⁷	1,1x10 ⁸
β -Br ₈ (ZnTBzPyP)	9,7x10 ⁶	6,5x10 ⁶
ZnTBzPyP	6,6x10 ⁷	1,2x10 ⁸
β -Br ₈ (ZnTNO ₂ BzPyP)	1,1x10 ⁷	8,1x10 ⁶
ZnTNO ₂ BzPyP	4,9x10 ⁷	8,6x10 ⁷

Com base nos dados acima, pode-se dizer que os valores de K_{PI} para os heterodímeros $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{MPcTS}$ são menores que para os heterodímeros $K_{PI} \text{ ZnP}/\text{MPcTS}$.

Como dito anteriormente, a substituição dos hidrogênios pirrólicos por átomos de bromo provoca grandes distorções do anel porfirínico. Estas distorções dificultam a aproximação cofacial entre os macrociclos de carga oposta, resultando em menores valores de K_{PI} .

Ao longo da série de porfirinas estudadas observa-se que os valores de K_{PI} variam de acordo com a seguinte ordem: $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})/\text{MPcTS} > \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})/\text{MPcTS} \approx \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})/\text{MPcTS}$; contrariamente ao observado para as porfirinas não-bromadas.

Deve-se observar que o valor de K_{PI} é maior justamente para a porfirina que não apresenta tendência à formação de trímero. Além disso, esta porfirina apresenta-se menos distorcida, e ainda que não haja uma disposição cofacial entre os macrociclos ocorre uma maior sobreposição entre as espécies de carga oposta, que promove maior interação entre as nuvens π dos macrociclos justificando os maiores valores de K_{PI} obtidos.

Com relação às ftalocianinas observa-se que os valores de K_{PI} para os heterodímeros $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{CuPcTS}$ são menores que para os heterodímeros $K_{PI} \beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{NiPcTS}$, contrariamente ao observado durante os experimentos realizados com as porfirinas não bromadas.

O estudo apresentado por Lipskier²³⁶ apresenta uma série de evidências que sugerem que a ligação axial de uma molécula de DMSO a NiPcTS , provoca uma distorção para fora do plano mais acentuada da ligação Ni-N , que a ligação com a CuPcTS . Sabe-se também que essa interação ocorre em uma direção oposta à interação cofacial entre os macrociclos de carga oposta. Por outro lado, alguns artigos demonstram que a complexação de íons Ni(II) a macrociclos tetrapirrólicos produz pequenas distorções do anel¹⁶⁸.

No caso das porfirinas planares, isso justificava os menores valores de K_{PI} encontrados para ZnP/NiPcTS quando comparados aos valores de K_{PI} para ZnP/CuPcTS (Figura V.38, 1a e 2a).

Uma possível explicação para o comportamento observado pode ser dada, supondo que (i) a NiPcTS apresente uma pequena distorção do macrociclo; e que (ii) a aproximação entre dois anéis que se apresentam distorcidos (mesmo em diferentes graus), é mais favorecida que a aproximação entre a porfirina distorcida e a CuPcTS (que é praticamente planar). Nesse caso, deve-se levar ainda em consideração que a aproximação entre os macrociclos de carga oposta não é cofacial (Figura V.38, 1b, 1c, 2b e 2c).

De acordo com o proposto acima, ocorre maior interação entre as nuvens π dos anéis para os heterodímeros $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{NiPcTS}$. Uma vez que o processo de associação depende desta aproximação entre as espécies, estes heterodímeros apresentam valores de K_{PI} maiores que os heterodímeros $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnP})/\text{CuPcTS}$.

Figura V.38. Representação esquemática da associação ftalocianina/porfirina. 1a e 2a representam a associação com as Zn(II)porfirinas planares. 1b e 2b representam a associação com a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$. 1c e 2c representam a associação com as porfirinas $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$.

Na Figura V.38, o heterodímero formado com a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ foi apresentado separadamente (Figura V.38, 1b e 2b), pois o comportamento desse derivado frente ao processo de associação é diferente do observado para as porfirinas $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$.

Conforme descrito anteriormente, a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTNO}_2\text{BzPyP})$ apresenta-se menos distorcida, o que favorece uma maior sobreposição e maior interação entre as nuvens π das espécies de carga oposta, em relação às porfirinas $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTMPyP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTBzPyP})$ (Figura V.38, 1c e 2c).

Ainda com base nos dados da Tabela V.11, nota-se que as diferenças nos valores de K_{FI} comparando-se a porfirina β -octabromada e seu precursor decrescem na seguinte ordem β -Br₈(ZnTMPyP)/ZnTMPyP > β -Br₈(ZnTBzPyP)/ZnTBzPyP > β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP)/ZnTNO₂BzPyP.

Estes resultados sugerem que a distorção do anel é mais acentuada para a porfirina β -Br₈(ZnTMPyP), uma vez que o decréscimo do valor de K_{FI} comparando-se β -Br₈(ZnTMPyP)/MPcTS e ZnTMPyP/MPcTS é o maior ao longo da série de porfirinas estudadas.

A ZnTMPyP, e conseqüentemente o seu derivado β -octabromado são os macrociclos que possuem *meso*-substituintes menos volumosos. Pode-se supor então, que sua estrutura seja mais flexível e mais susceptível à deformação que a estrutura das porfirinas benzilpiridínio substituídas.

À medida que se aumenta o volume do substituinte, passando da β -Br₈(ZnTMPyP) para a β -Br₈(ZnTBzPyP), e posteriormente, pela inserção do grupo -NO₂ na posição *para* do anel benzílico, a estrutura se torna ainda menos flexível, justificando a diminuição menos acentuada para os valores de K_{FI} dos heterodímeros β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP)/MPcTS quando comparados ZnTNO₂BzPyP/MPcTS.

Assim, à medida que a deformação do anel se torna mais acentuada, a magnitude da interação β -Br₈(ZnP)/MPcTS diminui, e conseqüentemente os valores de K_{FI} também diminuem.

Os dados apresentados na Tabela V.10 estão de acordo com essa proposição, uma vez que pela variação dos ângulos apresentados a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) apresentava menor distorção do anel sustentando a hipótese de que a deformação do anel decresce na seguinte ordem: β -Br₈(ZnTMPyP) > β -Br₈(ZnTBzPyP) > β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP).

V.3.7. Caracterização Fluorimétrica dos Heterodímeros Formados entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

As propriedades do estado excitado de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e ftalocianinas são dependentes de vários fatores, tais como o solvente, o metal complexado aos macrociclos, os substituintes periféricos e a estequiometria do agregado. Em função da alteração destas variáveis podem ocorrer processos de transferência de elétrons ou energia entre os cromóforos⁹².

Caracterizar o estado excitado destes heterodímeros é importante, uma vez que a elucidação das propriedades do estado excitado, associada à versatilidade destes agregados, permite o desenvolvimento de uma ampla gama de sistemas com diferentes aplicações químicas.

Abaixo será apresentada uma análise preliminar das propriedades de emissão dos heterodímeros formados entre as Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e as ftalocianinas.

Como descrito no Capítulo III, as Zn(II)porfirinas apresentam somente emissão fluorescente à temperatura ambiente, decorrente da desativação do estado excitado singlete π^* . O espectro característico desta classe de porfirinas piridínio substituídas apresenta dois máximos de emissão Q(0,0) (maior energia) e Q(0,1) (menor energia), resultantes do decaimento radiativo do nível vibracional 0 do estado excitado singlete S_1 para os níveis vibracionais 0 e 1 do estado fundamental S_0 .

A CuPcTS e a NiPcTS não apresentam emissão fluorescente; apresentam somente luminescência a baixa temperatura ou em meio rígido²⁵⁶.

A Figura V.39 apresenta a variação da intensidade de emissão da Zn(II)porfirina, à medida que a concentração de ftalocianina no meio aumenta.

Figura V.39. Titulação fluorimétrica da ZnTMPyP $3,8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pela CuPcTS $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em DMSO. $\lambda_{\text{exc}} = 404 \text{ nm}$.

Observa-se pela variação espectral apresentada, que à medida que a concentração de ftalocianina aumenta, ocorre a supressão da emissão da porfirina. Este comportamento é observado tanto para os sistemas formados com a CuPcTS, como para os sistemas formados com a NiPcTS.

A supressão da fluorescência das Zn(II)porfirinas na presença de ftalocianina pode ser atribuída tanto ao efeito de átomo pesado, ou a um processo de transferência de energia entre os cromóforos constituintes do heterodímero^{133, 134}.

A partir dos dados da titulação fluorimétrica foram construídos gráficos de Stern-Volmer ($\phi_0/\phi = 1 + K_{S-V}[Q]$)¹³⁴. É importante ressaltar que o $\lambda_{\text{exc}} = 404 \text{ nm}$ (Figura V.39 e Figura V.40) corresponde a um ponto isobéstico do sistema, obtido a partir das titulações espectrofotométricas (UV-Vis). Isto normaliza a emissão para uma absorção constante durante a titulação fluorimétrica, e portanto I_0/I corresponde a ϕ_0/ϕ nos gráficos da Figura V.40¹³⁴.

Os valores de emissão para a construção do gráfico de Stern-Volmer foram medidos em 625 nm (máximo da banda Q(0,0)), uma vez que as ftalocianinas apresentam uma alta absorção em 670 nm (máximo da banda Q(0,1) de fluorescência da porfirina), o que poderia interferir na medida. A Figura V.40 apresenta o gráfico de Stern-Volmer obtido para dois dos sistemas investigados.

Figura V.40. Gráfico de Stern-Volmer para os sistemas: A- ZnTMPyP/CuPcTS, [ZnTMPyP] = $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$; B- ZnTBzPyP/NiPcTS, [ZnTBzPyP] = $2,8 \times 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$. Solvente: DMSO. $\lambda_{\text{exc}}=404\text{nm}$; $\lambda_{\text{em}}=625\text{nm}$.

Para todos os sistemas investigados, o gráfico de Stern-Volmer apresentou um comportamento não linear em função do aumento da concentração de ftalocianina no meio.

Este perfil de gráfico demonstra que na faixa de concentração de ftalocianina utilizada, a supressão da fluorescência da porfirina está ocorrendo através de um processo estático, devido à formação de um complexo de estado fundamental²⁵⁷.

A supressão através de um processo difusional dinâmico somente afeta o estado excitado do cromóforo, sem no entanto causar modificações no espectro de absorção do estado fundamental da molécula. Por outro lado, se a supressão ocorre através de um processo estático observam-se alterações nas propriedades espectroscópicas de absorção do estado fundamental¹³⁴.

A variação observada no espectro de absorção da Zn(II)porfirina à medida que a concentração de ftalocianina no meio aumenta é uma evidência de formação de um complexo de estado fundamental, que justifica então o processo estático de supressão observado. Ou seja, uma vez adicionada ftalocianina ao meio, ocorre a formação do heterodímero que quando excitado decai sem emitir luz.

V.3.8. Caracterização do Estado Excitado Triplete dos Heterodímeros Formados entre as Porfirinas Piridínio Substituídas e as Ftalocianinas

Os estudos de fotólise por pulso de laser (*laser flash photolysis*) foram realizados em DMSO na presença de O_2 . Não foram realizados experimentos com os heterodímeros ZnP/NiPcTS, pois os valores de τ_T da NiPcTS estão abaixo do limite de resolução temporal do equipamento utilizado.

Todos os sistemas estudados apresentaram o mesmo perfil. Para simplificar a discussão, o comportamento observado para o heterodímero CuPcTS/ZnTBzPyP será utilizado como exemplo.

Os espectro diferencial de absorção do transiente da CuPcTS e da ZnTBzPyP encontram-se apresentados na Figura V.41.

Figura V.41. Espectro diferencial de absorção das espécies transientes da CuPcTS e da ZnTBzPyP em DMSO. $\lambda_{exc} = 532\text{nm}$.

Tanto para ZnTBzPyP como para a CuPcTS isoladamente, todos os decaimentos analisados são monoexponenciais e os valores de τ_T permaneceram constantes, independentemente do comprimento de onda de monitoramento da espécie transiente. Os tempos de vida do estado triplete da ZnTBzPyP e da CuPcTS correspondem à 4,8 μ s e 30ns⁸⁷, respectivamente.

A Figura V.42 apresenta o gráfico de superfície (ΔOD - λ -tempo) gerado a partir dos decaimentos obtidos em diferentes comprimentos de onda para o heterodímero CuPcTS/ZnTBzPyP.

Figura V.42. A- Gráfico de superfície ΔOD - λ -tempo para o heterodímero CuPcTS/ZnTBzPyP em DMSO; B- Vista superior; C- Ampliação da região entre 0ns e 2500ns. $\lambda_{exc} = 532nm$.

A Figura V.43 apresenta os espectros de absorção triplete-triplete do sistema acima, obtidos a partir de cortes no gráfico de superfície em diferentes valores de tempo.

Figura V.43. Série de cortes ΔOD vs λ obtidos a partir da superfície CuPcTS/ZnTBzPyP. $\lambda_{exc}=532nm$.

É possível observar alterações no perfil do decaimento da espécie transiente em função do tempo. A partir da determinação do espectro diferencial de absorção da mistura 1:1 CuPcTS/ZnTBzPyP, observou-se uma relação entre o valor de τ_T e a região do espectro.

No intervalo compreendido entre 300nm e 420nm observou-se um decaimento monoexponencial com τ_T igual a 30ns. Tanto o perfil espectral, como o valor de τ_T obtido são semelhantes ao obtido para a CuPcTS livre em solução (ver Figura V.41).

No intervalo compreendido entre 420nm e 560nm observou-se um decaimento monoexponencial com $\tau_T \sim 4\mu s$. O perfil espectral e o valor de τ_T obtido são semelhantes ao obtido para a ZnTBzPyP livre em solução (ver Figura V.41).

Ao observar entretanto, a região compreendida entre 600nm e 800nm, o decaimento monoexponencial apresenta valor de τ_T de aproximadamente 20ns.

É nessa região que se observam as maiores diferenças no espectro eletrônico UV-Vis do heterodímero, em relação ao espectro das espécies monoméricas em solução. A principal diferença é o aparecimento de uma banda em 700nm que não é característica de nenhum dos macrociclos envolvido na formação do heterodímero.

A Figura V.44 apresenta o espectro diferencial de absorção da espécie transiente da CuPcTS, da ZnTBzPyP e da mistura 1:1 na região entre 550nm e 800nm.

Figura V.44. Comparação entre o espectro diferencial de absorção da espécie transiente da CuPcTS, ZnTBzPyP e do heterodímero CuPcTS/ZnTBzPyP em DMSO. $\lambda_{exc}=532nm$.

Assim como observado no espectro eletrônico UV-Vis, o espectro eletrônico de absorção do estado excitado triplete do heterodímero apresenta um ponto de mínimo em 700nm que não é característico nem da CuPcTS e nem da ZnTBzPyP; este perfil corresponde ao *bleaching* da banda em 700nm observada no espectro de absorção do estado fundamental.

Uma vez que se trata de um equilíbrio e que não se está excitando seletivamente uma das espécies envolvidas na formação do heterodímero, o comportamento observado demonstra que é possível acompanhar seletivamente uma das espécies em solução, dependendo do comprimento de onda de monitoramento.

Então, entre 300nm e 420nm, acompanha-se preferencialmente o decaimento do estado excitado triplete da CuPcTS livre em solução (Figura V.45, equação 2). Entre 420 e 560nm, acompanha-se o decaimento do estado excitado triplete da porfirina livre em solução (Figura V.45, equação 1). Já entre 600nm e 800nm acompanha-se preferencialmente o decaimento da espécie ZnP/CuPcTS (Figura V.45, equação 4).

Os resultados obtidos são semelhantes ao reportado por Tran-Thi e colaboradores em estudos realizados com o heterodímero CuPcTS/ZnTMPyP⁸⁷.

Uma avaliação preliminar dos resultados obtidos indica que a espécie transiente monitorada na região de 700nm corresponde ao heterodímero presente em solução. Indica ainda que o estado excitado tripleto do heterodímero apresenta um caráter de energia predominantemente da ftalocianina. Abaixo se encontram representados de forma esquemática os decaimentos observados em solução.

Figura V.45. Representação esquemática dos decaimentos observados em solução após excitação dos heterodímeros CuPcTS/ZnP.

Foram realizados ainda experimentos em força iônica controlada, $[\text{Bu}_4\text{NBr}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, para verificar se ocorria alguma variação nos valores de τ_T , na região do *bleaching* da banda de absorção do heterodímero, em função do *meso*-substituinte porfirínico. O comportamento observado, entretanto, foi igual ao descrito para os experimentos realizados sem o controle dessa variável.

É importante ressaltar que valores de τ_T da ordem de 20ns encontram-se no limite de resolução temporal do equipamento e que os desvios para valores dessa ordem são maiores que os 10% descritos anteriormente, de modo que, torna-se difícil avaliar se ocorre uma variação significativa de τ_T (entre 660nm e 800nm) em função do *meso*-substituinte piridínico.

VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo tem por finalidade relacionar os principais resultados obtidos e discutidos anteriormente. De maneira ampla, procura ainda correlacionar as propriedades dos sistemas estudados com possíveis aplicações em diferentes áreas de interesse.

As porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas foram obtidas com maiores rendimentos e grau de pureza quando sintetizadas pela reação entre a Cu(II)porfirina e Br₂ em DMF.

Estudos preliminares realizados com os compostos modelo (ver Apêndice 1) sugeriram que maiores rendimentos são obtidos pela reação entre Br₂ e Cu(II)TPP ou Pd(II)TPP.

Tal comportamento está relacionado às propriedades redox da metaloporfirina; porfirinas complexadas a metais menos eletronegativos tendem a ser oxidadas mais facilmente pelo excesso de Br₂ presente no meio reacional, o que justifica o rendimento da síntese aumentar na ordem Zn<Cu<Pd.

Devido à facilidade de se extrair o íon Cu complexado ao anel porfirínico, estabeleceu-se a seguinte rota sintética para obtenção das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas: CuP $\rightarrow$ β -Br₈(CuP) $\rightarrow$ β -Br₈(H₃P) $\rightarrow$ β -Br₈(ZnP).

Ainda com relação à síntese de porfirinas, o desenvolvimento de uma metodologia análoga à proposta por Pasternack¹¹⁷ para obtenção da PtTMPyP viabilizou a síntese das Pd(II)porfirinas benzilpiridínio substituídas.

A obtenção destes metaloderivados é bastante relevante não somente do ponto de vista de aplicação destes macrociclos na formação de heterodímeros, mas também em tratamentos antitumorais, uma vez que porfirinas complexadas a íons Pd(II) apresentam maior rendimento quântico de formação do estado excitado tripleto, o que pode favorecer a formação de oxigênio singlete, principal responsável pela morte celular em terapia fotodinâmica.

Adicionalmente, estudos realizados por Liegel⁹⁶ demonstraram que as porfirinas benzilpiridínio substituídas apresentam interação diferenciada com micelas, decorrente do maior caráter hidrofóbico do meso-substituente. Isso pode ser um indicativo que a interação destas porfirinas com membranas celulares deve ser diferente da interação observada para a H₂TMPyP (e seus metaloderivados), e pode originar um comportamento diferenciado destes macrociclos quando aplicados à terapia fotodinâmica.

A comparação das propriedades espectroscópicas e fotofísicas dessas Zn(II)porfirinas β -octabromadas com as propriedades de seus análogos planares permitiu avaliar o efeito da distorção do anel nas características desses compostos.

A avaliação das propriedades fotofísicas da β -Br₈(ZnTMPyP) e da série de porfirinas benzilpiridínio substituídas β -octabromadas é importante, uma vez que, apesar de existirem relatos de rotas sintéticas para obtenção da β -Br₈(ZnTMPyP), não são reportados na literatura dados relativos à caracterização espectroscópica e fotofísica deste derivado porfirínico.

As Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas apresentam deslocamento batocrômico do máximos de absorção em relação aos precursores não bromados. Apresentam também alargamento das bandas de absorção e uma diminuição significativa dos valores de absortividade molar das bandas Soret e Q.

Comparando-se os valores de absortividade molar das porfirinas β -octabromadas com o de seus análogos planares observou-se que, a ao longo da série de porfirinas estudadas, a β -Br₈(ZnTMPyP) apresentou uma redução mais acentuada no valor de ϵ , enquanto a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) apresentou uma redução menos significativa.

Essa variação é um indicativo de que a distorção do anel decresce na seguinte ordem β -Br₈(ZnTMPyP) > β -Br₈(ZnTBzPyP) > β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP). Ou seja, à medida que o volume do meso-substituente aumenta, a porfirina se torna menos flexível, e a distorção do anel pela introdução de átomos de bromo torna-se menos acentuada.

A distorção do tipo saddle do macrociclo porfirínico resulta no aumento do ângulo C(3)-C(4)-C(5) e na diminuição dos ângulos N(1)-C(4)-C(5) e Zn-N(1)-C(4).

Comparando-se os valores desses ângulos, obtidos a partir da estrutura das porfirinas otimizadas por cálculos de modelagem molecular, para as porfirinas planares e não planares, observa-se que ao longo da série de porfirinas estudadas, a β -Br₈(ZnTNO₂BzPyP) apresenta as menores variações desses ângulos em relação ao seu análogo planar. Isso é mais um indicativo de que esta porfirina apresenta menores desvios da planaridade em função da β -octabromação.

Ainda com relação às propriedades eletrônicas de absorção, observou-se que as porfirinas β -octabromadas apresentam deslocamentos acentuados dos máximos de absorção em função do solvente. Isso demonstra que a distorção do anel torna a porfirina mais susceptível à mudanças na esfera de solvatação, que resulta nas variações espectrais mais acentuadas em função do meio.

As Zn(II)porfirinas piridínio substituídas β -octabromadas também apresentam deslocamento batocrômico do máximos de fluorescência e fosforescência em relação aos precursores não bromados. Não se observa, entretanto, resolução dos níveis vibracionais, sendo observada somente uma banda larga no espectro de fluorescência.

O deslocamento batocrômico observado é decorrente da diminuição da diferença de energia entre os estados S₁ e S₀ (diminuição do *gap* HOMO-LUMO). A perda da resolução dos níveis vibracionais está relacionada ao maior acoplamento entre os níveis vibracionais e eletrônicos da molécula, favorecido pelo efeito de átomo pesado exercido pelos átomos de bromo.

Estes derivados apresentam ainda uma redução significativa nos valores de Φ_{fl} , uma vez que (i) o efeito de átomo pesado aumenta o acoplamento spin-órbita, favorecendo o cruzamento intersistemas S₁→T₁ e T₁→S₀ ;e (ii) a distorção do anel, por outro lado, favorece a conversão interna S₁→S₀.

Os tempos de vida do estado excitado triplete das porfirinas β -octabromadas são menores que de seus análogos planares. Este comportamento é esperado, uma vez que a inserção de átomos de bromo, devido ao efeito de átomo pesado, favorece o aumento do rendimento

quântico de formação do estado excitado triplete através do aumento do cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$. No entanto, o efeito do átomo pesado também se reflete no processo de desativação do estado excitado triplete, pois favorece o cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$, aumentando a velocidade do decaimento $T_1 \rightarrow S_0$, e diminuindo assim, o tempo de vida desse estado excitado.

O processo de desativação do estado excitado triplete por vias não radiativas também é favorecido pela diminuição da diferença de energia entre os estados T_1 e S_0 (*energy gap law*). Essa diminuição pode ser constatada pelos deslocamentos batocrômicos bastante acentuados dos máximos de fosforescência comparando-se com os análogos planares.

Contrariamente ao observado para os análogos planares, devido ao curto tempo de vida do estado excitado triplete destes derivados distorcidos, não ocorre o processo de transferência de energia porfirina $\rightarrow O_2$, ou seja o O_2 não atua como supressor do estado triplete das Zn(II)porfirinas β -octabromadas.

As características do estado excitado triplete das Zn(II)porfirinas β -octabromadas mostraram-se dependentes do solvente e do metal coordenado ao macrociclo. Enquanto em H_2O os decaimentos eram monoexponenciais, em DMSO todos os decaimentos eram biexponenciais.

A partir dos dados obtidos em DMSO, DMF, CH_3CN e piridina, e dos resultados obtidos utilizando-se as respectivas bases livres dos derivados β -octabromados, pode-se concluir que após a excitação destes macrociclos distorcidos, em solventes altamente coordenantes, ocorre a fotoejeção da molécula de solvente ligada axialmente ao Zn(II) complexado à porfirina. Conseqüentemente, existe no estado excitado um equilíbrio entre as espécies $\beta-Br_8(ZnP)^*$ e $\beta-Br_8(ZnP)^*-DMSO$, que decaem com tempos de vida diferentes.

O método de Job apresentou-se adequado para a determinação da estequiometria e dos valores de K_{PI} dos heterodímeros formados entre as porfirinas catiônicas e as ftalocianinas aniônicas.

Dentre as vantagens oferecidas pelo emprego do método de Job na determinação de constantes de associação, pode-se citar o fato deste método não fazer restrições com relação à faixa de concentração de trabalho. Os dados utilizados para a construção do gráfico de Job permitem variar a relação estequiométrica entre as espécies de 0:1 a 1:0. O método não limita o número de espécies que podem absorver em solução durante a titulação espectrofotométrica. Além disso, a construção do gráfico possibilita a visualização de formação de agregados com estequiometria diferente de 1:1, e permite o cálculo das constantes de cada equilíbrio separadamente.

Os valores de K_{PI} obtidos demonstraram que a associação entre as porfirinas catiônicas e as ftalocianinas aniônicas é dependente de uma série de fatores, e pode ser modulada, alterando-se o tipo de substituinte e o metal ligado ao macrociclo porfirínico, e as características do meio, tais como o tipo de solvente empregado e força iônica.

Os estudos de associação realizados em DMSO demonstraram que (i) a presença do resíduo benzílico traz interações hidrofóbicas adicionais significativas ao processo de associação; (ii) o impedimento estérico decorrente do maior volume do *meso*-substituinte predomina sobre os efeitos eletrônicos dos grupos ligados na posição *para* do anel benzílico; e que (iii) diferenças na magnitude da distorção da ligação Ni-N e Cu-N para fora do plano, em função da ligação axial a uma molécula de DMSO, se reflete nos valores de K_{PI} .

A partir dos estudos realizados em diferentes misturas de solventes, pode-se constatar que (i) a magnitude dos valores de K_{PI} é dependente da concentração de H_2O no sistema; (ii) mudanças na esfera de solvatação das porfirinas em meios com maior concentração de H_2O alteram os valores de K_{PI} ao longo da série de porfirinas estudadas; (iii) a formação de dímeros de ftalocianina compete com a formação do heterodímero ftalocianina/porfirina.

O controle da força iônica do meio produz alterações significativas nos valores de K_{PI} ao longo da série de porfirinas estudadas. A partir desses experimentos foi possível avaliar o efeito eletrônico dos grupos ligados na posição *para* do anel benzílico no processo de associação com as ftalocianinas, em relação à ZnTMPyP.

A estequiometria do agregado pode ser modulada alterando-se, por exemplo, o metal complexado à porfirina. Porfirinas complexadas a íons Zn(II) se associam às ftalocianinas formando somente a espécie dimérica em solução. A associação entre as ftalocianinas e as porfirinas complexadas a íons Pd(II), ou as porfirinas na sua forma base livre, pode levar à formação tanto do heterodímero, como à formação de um trímero, constituído por duas moléculas de ftalocianina e uma molécula de porfirina.

A introdução de átomos de bromo no macrociclo porfirínico produz alterações no processo de associação entre as porfirinas e as ftalocianinas.

Durante a associação entre as ftalocianinas e as Zn(II)porfirinas β -octabromadas que apresentaram maiores desvios com relação à planaridade do anel, observou-se a formação de uma espécie trimérica constituída por duas moléculas de porfirina e uma molécula de ftalocianina. Uma vez que ambos os macrociclos encontram-se coordenados axialmente a uma molécula de DMSO, que inviabiliza a formação de um trímero onde os macrociclos se encontram dispostos cofacialmente, este trímero deve ser formado a partir de uma sobreposição parcial entre os macrociclos de carga oposta.

Os menores valores de K_{PI} obtidos demonstraram que a aproximação cofacial entre as espécies de carga oposta é dificultada pela distorção do macrociclo porfirínico.

Este resultado demonstra que, a partir da distorção do anel porfirínico, é possível modular o processo de reconhecimento entre as espécies de carga oposta, modificando não só a proximidade entre os macrociclos, mas também a estequiometria e a geometria do agregado formado.

Os estudos de fluorescência demonstraram que ocorre uma eficiente supressão da fluorescência da Zn(II)porfirina após a adição de ftalocianina no meio. Demonstraram ainda que esta supressão ocorre através de um processo estático, devido à formação de um complexo de estado fundamental.

A avaliação preliminar dos resultados obtidos durante a caracterização do **estado excitado triplete dos heterodímeros CuPcTS/ZnP** demonstrou que, em função do comprimento de onda de monitoramento, acompanha-se o decaimento das espécies distintas presentes no equilíbrio existente em solução. Foi possível observar que a espécie transiente monitorada na região de 700nm corresponde ao heterodímero presente em solução e que o estado excitado triplete do heterodímero apresenta um caráter de energia predominantemente da ftalocianina.

Este trabalho dedicou maior atenção ao estudo dos fatores estruturais e eletrônicos envolvidos no processo de associação entre porfirinas e ftalocianinas de carga oposta, apresentando somente resultados preliminares da caracterização do estado excitado dos heterodímeros formados.

É importante ressaltar no entanto, que em função dos compostos porfirínicos utilizados, estes agregados moleculares podem apresentar diferentes aplicações.

Alguns estudos já demonstraram que heterodímeros constituídos por porfirinas e ftalocianinas são eficientes no processo de fotoprodução de O_2 singlete^{56, 255}, o que torna este tipo de agregado um potencial agente antitumoral.

Os heterodímeros apresentados neste trabalho apresentam vantagens sobre os sistemas descritos na literatura, uma vez que possuem máximos de absorção mais deslocados batocromicamente. O desenvolvimento de moléculas e ou sistemas fotoativos, que apresentam forte absorção na região do vermelho, é uma área importante para o desenvolvimento de novos e eficientes sensibilizadores, uma vez que esta corresponde à região de maior penetração de luz nos tecidos. Além disso, devido ao maior grau de hidrofobicidade destes sistemas, a interação com biomembranas deve ser favorecida, o que originaria uma seletividade diferenciada destes agregados, quando aplicados à terapia fotodinâmica.

Dentre os estudos que reportam a utilização de macrociclos tetrapirrólicos, aplicados a sistemas artificiais de conversão de energia, observa-se que usualmente a transferência eletrônica ocorre

em uma junção sólido|sólido ou sólido|líquido, entre a molécula que absorve luz (espécie fotoativa) e um condutor/semicondutor^{258, 259}.

O desenvolvimento de *devices* onde a transferência eletrônica fotoinduzida ocorre em uma junção líquido|líquido, no entanto, se apresenta como uma alternativa mais simples e possivelmente mais eficiente para sistemas de fotoconversão de energia, uma vez que, falhas estruturais, que podem aparecer em interfaces sólido|sólido ou sólido|líquido e que comprometem a eficiência do processo, são eliminadas em interfaces líquido|líquido⁴⁴.

Figura VI.1. Representação esquemática de um processo de conversão de energia luminosa através de transferência eletrônica fotoinduzida entre uma espécie fotoativa (S) e um aceptor (Q) em uma junção líquido|líquido.

1- excitação da espécie fototiva; 2- transferência eletrônica; 3 e 4- separação de cargas; 5, 7 e 8- recombinação; 6- decaimento para o estado fundamental; 9- regeneração da espécie fototiva⁴⁴.

Um estudo comparativo entre a utilização da porfirina ZnTCPP e do heterodímero ZnTMPyP/ZnTPPS aplicados a sistemas de conversão de energia solar em interface líquido|líquido, demonstrou que a resposta do sistema após a irradiação é 50 vezes maior na presença do heterodímero^{46, 260}.

A eficiência da transferência eletrônica, entre o heterodímero e a espécie doadora ou aceptora de elétrons, na interface líquido|líquido depende de uma série de fatores, dentre os quais pode-se citar **(i)** a concentração da espécie fotoativa na junção líquido|líquido, que por sua vez, está diretamente relacionada à capacidade de adsorção do composto à interface; e **(ii)** a capacidade da espécie fotoativa de absorver luz na região do visível, em especial entre 500nm e 700nm, que corresponde à região de maior intensidade da radiação solar^{46, 260}.

Espécies com maior caráter hidrofóbico adsorvem de maneira mais eficiente na interface, conseqüentemente apresentam-se mais concentradas nessa região contribuindo para a eficiência global do sistema. Observou-se que o heterodímero ZnTMPyP/ZnTPPS adsorve mais que a ZnTCPP, um dos fatores que contribuem para a melhor funcionamento do sistema cima mencionado. Observou-se ainda, que os máximos de absorção do heterodímero ZnTMPyP/ZnTPPS são deslocados batocromicamente em relação à ZnTCPP.

A utilização dos heterodímeros apresentados nesse trabalho em sistemas de transferência de elétrons em interface líquido|líquido é promissora, uma vez que, as porfirinas benzilpiridínio substituídas, seus derivados β -octabromados e os heterodímeros formados por esses compostos apresentam maior grau de hidrofobicidade, quando comparados às porfirinas ZnTMPyP, ZnTPPS e também ao heterodímero ZnTMPyP/ZnTPPS. Isso deve favorecer a etapa de adsorção desses compostos na junção líquido|líquido, e conseqüentemente, a maior concentração da espécie fotoativa na interface.

Adicionalmente, os heterodímeros constituídos pelas porfirinas catiônicas (planares e não planares) e as ftalocianinas aniônicas apresentam máximos de absorção mais intensos na região compreendida entre 500nm e 800nm que o heterodímero ZnTMPyP/ZnTPPS, o que deve favorecer a captação de energia luminosa.

A utilização dos heterodímeros constituídos pelas porfirinas não planares em dispositivos moleculares de transferência eletrônica fotoinduzida é promissora, uma vez que **(i)** em função da distorção do anel estas porfirinas são mais facilmente oxidadas; e **(ii)** em função da inserção de átomos eletronegativos nas posições β -pirrólicas do macrociclo, esses derivados devem apresentar maior estabilidade frente à processos de degradação do anel.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Milgrom, L. R., *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press, Nova York, 1997.
2. IUPAC, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5581, 1960.
3. Voet, D. and Voet, J. D., *Biochemistry*, John Wiley and Sons, Nova York, 1995.
4. Govindjee, Ed. *Advances in Photosynthesis*, Kluwer Academic Publishers, Doderecht, 1995-2001.
5. Wayne, C. E. and Wayne, R. P., *Photochemistry*, Oxford University Press Inc., Nova York, 1996.
6. Ort, D. R. and Yocum, C. F., *Advances in Photosynthesis. Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Doderecht, 1996.
7. Blankenship, R. E.; Madigan, M. T.; and Bauer, C. E., *Anoxygenic Photosynthetic Bacteria*, Kluwer Academic Publisher, Doderecht, 1995.
8. Coyle, J.; Hill, R.; and Roberts, D., Eds., *Light, Chemical Change and Life: A Source Book in Photochemistry*, The Open University Press, Nova York, 1982.
9. Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; and Michel, H., *J. Mol. Biol.*, **180**, 385, 1984.
10. Arnaut, L. G. and Formosinho, S. J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **111**, 111, 1997.
11. Deisenhofer, J. and Norris, J. R., Eds., *The Photosynthetic Reaction Center*, Academic Press, Nova York, 1993.
12. Ivashin, N.; Kallebring, B.; Larsson, S.; and Hansson, O., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5017, 1998.
13. Lubitz, W.; Lendzian, F.; and Bittl, R., *Acc. Chem. Res.*, **35**, 313, 2002.
14. Gust, D. and Moore, T. A., *Top. Curr. Chem.*, **159**, 103, 1991.
15. Wasielewski, M. R., *Chem. Rev.*, **92**, 435, 1992.

16. Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Kuciauskas, D.; Lidell, P. A.; and Halbert, B. D., *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **43**, 209, 1998.
17. Krasnovsky Jr, A. A.; Bashtanov, M. E.; Drozdova, N. N.; Lidell, P. A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; and Gust, D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **102**, 157, 1997.
18. Tronrud, D. E.; Schmid, M. F.; and Matthews, B. W., *J. Mol. Biol.*, **188**, 443, 1986.
19. Hoffman, B. M., in *The Porphyrins*, Vol. VII, e. D. Dolphin, Ed., Academic Press, Nova York, 1979, 403.
20. Gudowska-Nowak, E.; Newton, M. D.; and Fajer, J., *J. Phys. Chem*, **94**, 5795, 1990.
21. Brakigia, K. M.; Chantranupong, L.; Smith, K. M.; and Fajer, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7566, 1988.
22. Shelnutt, J. A.; Song, X.-Z.; Ma, J.-G.; Jia, S.-L.; Jentzen, W.; and Medforth, C., *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 31, 1998.
23. Othman, S.; Fitch, J.; Cusonovich, M. A.; and Desbois, A., *Biochemistry*, **36**, 5499, 1997.
24. Nurco, D. J., *The 3-Dimensional Structure of Non Planar Porphyrins*, disponível em http://www-chem.ucdavis.edu/groups/smith/chime/Porph_Struct/start_here.html, acesso em 10/10, 2002.
25. Mandon, D.; Ochsenbein, P.; Fischer, J.; Weiss, R.; Jayaraj, K.; Austin, R. N.; Gold, A.; White, P. S.; Brigaud, O.; Battioni, P.; and Mansuy, D., *Inorg. Chem.*, **31**, 2044, 1992.
26. Nurco, D. J.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Olmstead, M. M.; and Smith, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10918, 1996.
27. Senge, M. O.; Ema, T.; and Smith, K. M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 733, 1995.
28. Dawson, D. Y.; Brand, H.; and Arnold, J., *J. Am. Chem. Soc*, **116**, 9797, 1994.
29. Sparks, L. D.; Medforth, C. J.; Park, M.-S.; Chamberlain, J. R.; Ondrias, M. R.; Senge, M. O.; Smith, K. M.; and Shelnutt, J. A., *J. Am. Chem. Soc*, **115**, 581, 1993.

30. Song, X.-Z.; Jentzen, W.; Jia, S.-J.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; and Shelnut, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12975, 1996.
31. Bhyrappa, P. and Krishnan, V., *Inorg. Chem.*, **30**, 239, 1991.
32. Bhyrappa, P.; Krishnan, V.; and Nethaji, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1901, 1993.
33. Jentzen, W.; Simpson, M. C.; Hobbs, J. D.; Song, X.; Ema, T.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Veyrat, M.; Mazzanti, M.; Ramasseul, R.; Marchon, J. C.; Takeuchi, T.; Goddard III, W. A.; and Shelnut, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11085, 1995.
34. Anderson, K. K.; Hobbs, J. D.; Luo, L. A.; Stanley, K. D.; Quirke, J. M. E.; and Shelnut, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12346, 1993.
35. Ravikanth, M. and Chandrashekar, T. K., *Structure and Bonding*, **82**, 105, 1995.
36. Callot, H. J., *Bull. Soc. Chim. Fr*, **8**, 1942, 1974.
37. Callot, H. J., *Tetrahedron Letters*, 1487, 1973.
38. Drain, C. M.; Kirmaier, C.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; and Holten, D., *J. Phys. Chem.*, **100**, 11984, 1996.
39. Sevian, A.; Ravikanth, M.; and Kumar, G. R., *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 241, 1996.
40. Konishi, K.; Miyazaki, K.; Aida, T.; and Inoue, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5639, 1990.
41. Yang, S. I.; Seth, J.; Strachan, J. P.; Gentemann, S.; Kim, D.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; and Bocian, D. F., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 117, 1999.
42. Kadish, K. M.; Caemelbecke, E. V.; D'Souza, F.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Tabard, A.; and Guillard, R., *Inorg. Chem.*, **34**, 2984, 1995.
43. Ward, M. D., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 365, 1997.
44. Fermín, D. J.; Duong, H. D.; Ding, Z.; Brevet, P. F.; and Girault, H. H., *Eletrochem. Commun.*, **1**, 29, 1999.

45. Fungo, F.; Otero, L.; Borsarelli, C. D.; Durantini, E. N.; Silber, J. J.; and Sereno, J., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 470, 2002.
46. Fermín, D. J.; Duong, H. D.; Ding, Z.; Brevet, P. F.; and Girault, H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10203, 1999.
47. Hara, M.; Asada, Y.; and Miyake, J., *Materials Science and Engineering C*, **4**, 321, 1997.
48. Hammarstrom, L.; Sun, L.; Akermark, B.; and Styring, S., *Biochim. Biophys. Acta*, **1365**, 193, 1998.
49. Kropf, M.; van Loyen, D.; Schwarz, O.; and Durr, H., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5499, 1998.
50. Kaschak, D. M.; Johnson, S. A.; Waraska, C. C.; Pogue, J.; and Mallouk, T., *Coord. Chem. Reviews*, **185-186**, 403, 1999.
51. Jiang, B.; Yang, S. W.; Bailey, S. L.; Hermans, L. G.; Niver, R. A.; Bolcar, M. A.; and Jones Jr, W. J., *Coord. Chem. Reviews*, **171**, 365, 1998.
52. Luo, C.; Guldi, D. M.; Imahori, H.; Tamaki, K.; and Sakata, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535, 2000.
53. Imahori, H.; Guldi, D. M.; Tamaki, K.; Yoshida, Y.; Luo, C.; Sajata, Y.; and Fukuzumi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617, 2001.
54. Thomas, K. G.; Biju, V.; Guldi, D. M.; Kamat, P. V.; and George, M. V., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10755, 1999.
55. Zaleski, J. M.; Chang, C. K.; and Nocera, D. G., *J. Phys. Chem.*, **97**, 13206, 1993.
56. Tran-Thi, T.-H.; Lipskier, J. F.; Houde, D.; Pépin, C.; Langlois, R.; and Palacin, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 2529, 1992.
57. Chambron, J.-C.; Collin, J.-P.; Dalbavie, J.-O.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Heitz, V.; Odobel, F.; Solladié, N.; and Sauvage, J.-P., *Coord. Chem. Reviews*, **178-180**, 1299, 1998.
58. Sakata, Y.; Imahori, H.; Tsue, H.; Higashida, S.; Akiyama, T.; Yoshizawa, E.; Aoki, M.; Yamada, K.; Hagiwara, K.; Taniguchi, S.; and Okada, T., *Pure & Appl. Chem.*, **69**, 1951, 1997.

59. Richeter, S.; Jeandon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruppert, R.; and Callot, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6168, 2002.
60. Lukas, A. S.; Bushard, P. J.; and Wasielewski, M. R., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2074, 2002.
61. Gust, D.; Moore, T. A.; and Moore, A. L., *Acc. Chem. Res.*, **34**, 40, 2001.
62. Paolesse, R.; Pandey, R. K.; Forsyth, T. P.; Jaquinod, L.; Gerzevske, K. R.; Nurco, D. J.; Senge, M. O.; Licoccia, S.; Boschi, T.; and Smith, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3869, 1996.
63. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M.; Beddard, G. S.; and Evans, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1765, 1989.
64. Norsten, T. B.; Chichak, K.; and Branda, N. R., *Chem. Commun.*, 1794, 2001.
65. Ishikawa, N., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 87, 2001.
66. Imahori, H.; Yamada, K.; Yoshizawa, E.; Hagiwara, K.; Okada, T.; and Sakata, Y., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1**, 55, 1997.
67. Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Plieger, P. G.; and Reid, D. C. W., *Chem. Rev.*, **108**, 2751, 2001.
68. de Rege, P. J. F.; Williams, S. A.; and Therien, M. J., *Science*, **269**, 1409, 1995.
69. Vaijayanthimala, G. and Krishnan, V., *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **1**, 17, 1997.
70. Kodis, G.; Lidell, P. A.; de la Garza, L.; Clause, P. C.; Lindsey, J. S.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; and Gust, D., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2036, 2002.
71. Kim, Y. H.; Jeong, D. H.; Kim, D.; Jeoung, S. C.; Cho, H. S.; Kim, S. K.; Aratani, N.; and Osuka, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 76, 2001.
72. Maniga, N. I.; Sumida, J. P.; Stone, S.; Moore, A. L.; Moore, T.; and Gust, D., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 32, 1999.
73. D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; Rahman, M. S.; and Choi, J.-P., *Inorg. Chem.*, **38**, 2157, 1999.

74. Paul, D.; Wytko, J. A.; Koepf, M.; and Weiss, J., *Inorg. Chem.*, **41**, 3699, 2002.
75. Arnold, D. P.; Heath, G. A.; and James, D. A., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 5, 1999.
76. Zenkevich, E. I.; Knyukshto, V. N.; Shulga, A. M.; Kuzmitsky, V. A.; Gael, V. I.; Levinson, E. G.; and Mironov, A. F., *J. Lumin.*, **75**, 229, 1997.
77. Kuroda, Y.; Ito, M.; Sera, T.; and Ogoshi, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7003, 1993.
78. Vinodu, M. V. and Padmanabhan, M., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 763, 2001.
79. Schneider, H.-J. and Wang, M., *J. Org. Chem.*, **59**, 7464, 1994.
80. Norsten, T. B.; Chichak, K.; and Branda, N. R., *Tetrahedron*, **58**, 639, 2002.
81. Ojadi, E.; Selzer, R.; and Linschitz, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7783, 1985.
82. Gaspard, S. and Tran-Thi, T.-H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 383, 1989.
83. Berg, A.; Rachamin, M.; Galili, T.; and Levanon, H., *J. Phys. Chem.*, **100**, 8791, 1996.
84. Gusev, A. V. and Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1985, 2002.
85. Gusev, A. V.; Danilov, E. O.; and Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1993, 2002.
86. Geiger, D. K. and Kelly, C. A., *Inorg. Chim. Acta*, **154**, 137, 1988.
87. Tran-Thi, T.-H.; Lipskier, J. F.; Houde, D.; Pépin, C.; Keszei, E.; and Jay-Gerin, J. P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88**, 2129, 1992.
88. Zhou, J. S.; granada, E. S. V.; Leontis, N. B.; and Rodgers, M. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5074, 1990.
89. Tran-Thi, T.-H. and Gaspard, S., *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 327, 1988.

90. Shinmori, H.; Kajiwara, T.; and Osuka, A., *Tetrahedron Letters*, **42**, 3617, 2001.
91. Hsiao, J.-S.; Krueger, B. P.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Delaney, J. K.; Mauzerall, D. C.; Fleming, G. R.; Lindsey, J. L.; Bocian, D. F.; and Donohoe, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11181, 1996.
92. Tran-Thi, T.-H., *Coord. Chem. Reviews*, **160**, 53, 1997.
93. Richards, R. A.; Hammons, K.; Joe, M.; and Miskelly, G. M., *Inorg. Chem.*, **35**, 1940, 1996.
94. Liegel, R. M., *Porfirinas e Metaloporfirinas Catiônica Aquossolúveis: Síntese e Caracterização de Derivados Benzilpiridínio Substituídos*, Dissertação de Mestrado, IQ, USP, São Paulo, 1996.
95. Endisch, K.; Fuhrhop, J.-H.; Buschmann, J.; Luger, P.; and Siegel, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6671, 1996.
96. Liegel, R. M., *Aspectos da Sensibilização em Terapia Fotodinâmica: Avaliação das Propriedades Fotofísicas de Metaloporfirinas Catiônicas em Meio Homogêneo e Micro-Heterogêneo*, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 2002.
97. Sykes, P., *Guia de Mecanismos de Química Orgânica*, ed. Ao Livro Técnico, São Paulo, 1969.
98. Morrison, M. and Boyd, R., *Organic Chemistry*, Academic Press, Nova York, 1987.
99. Volhardt, K. P. C. and Schore, N. E., *Organic Chemistry - Structure and Function*, W.H. Freeman, Nova York, 1998.
100. Milgrom, L. R.; Hill, J. P.; and Dempsey, J. F., *Tetrahedron*, **50**, 13447, 1994.
101. Carey, F. A., *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, McGraw-Hill, Nova York, 1981.
102. March, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanisms and Structure*, ed. Wiley Interscience, Nova Yourk, 1992.
103. Juillard, J., in *Recommeneded Methods for Purification of Solvents and Test for Impurities*, J. F. Coetzee, Ed., Pergamon Press, Nova York, 1982.

104. Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medforth, C. J.; Renner, M. W.; and Smith, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8851, 1990.
105. Senge, M. O. and Smith, K. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 923, 1994.
106. Ravikanth, M.; Reddy, D.; and Chandrashekar, T. K., *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 563, 1994.
107. Retsek, J. L.; Gentemann, S.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Chirvony, V. S.; Fajer, J.; and Holten, D., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6690, 2000.
108. Hariprasad, G.; Dahal, S.; and Mayia, B. G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3429, 1996.
109. Hoffmann, P.; Labat, G.; Robert, A.; and Meunier, B., *Tetrahedron letters*, **31**, 1991, 1990.
110. Hoffmann, P.; Robert, A.; and Meunier, B., *Bull. Soc. Chim.*, **129**, 85, 1992.
111. D'Souza, F.; Deviprasad, R. G.; and Hsieh, Y.-Y., *Journal of Electroanal. Chem.*, **411**, 167, 1996.
112. D'Souza, F.; Hsieh, Y.-Y.; and Deviprasad, G. R., *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 17, 1997.
113. Perrin, D. D. and Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemical*, Betterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
114. Azzellini, G. C., *Síntese de Porfirinas e Metaloporfirinas N-Alquilpiridil Substituídas: estudo da Influência dos Substituintes Alquílicos em Processos de Fotossensibilização*, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 1992.
115. Pasternack, R. F. and Perrée-Fauvet, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8179, 1985.
116. Pasternack, R. F. and Lee, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1865, 1977.
117. Pasternack, R. F.; Brigandi, R. A.; Abrams, M. J.; Williams, A. P.; and Gibbs, E. J., *Inorg. Chem.*, **29**, 4486, 1990.

118. Silverstein, R. M., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, Nova york, 1991.
119. Gil, V. M. S. and Geraldles, C. F. G. S., *Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Caloustre Gulberian, Lisboa, 1987.
120. Scheer, H. and Katz, J. J., in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, K. M. Smith, Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975.
121. Janson, T. R. and Katz, J. J., in *The Porphyrins*, Vol. IV, Buchler, Ed., Academic press, 1979.
122. Gentilmente realizado pelo Dr. Leonardo Tsuyoshi no laboratório do Prof. Dr. F. Ornellas do Instituto de Química - USP.
123. Os cálculos de modelagem molecular , para otimização da geometria das Zn(II)porfirinas piridínio substituídas e de seus derivados octabromados foram realizados utilizando o método semiempírico MNDO e o software Gaussian 98.
124. Dewar, M. J. S.; Grady, G. L.; and Stewart, J. J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6771, 1984.
125. Dewar, M. J. S. and Reynolds, C. H., *J. Comp. Chem*, **2**, 140, 1986.
126. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrsewski, V. G.; Montgomery Jr, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; and Pople, J. A., *Gaussian 98 Revision A.6*, Gaussian Inc, Pittsburgh, 1998.
127. Caughey, W. S. and Koski, W. S., *Biochemistry*, **1**, 923, 1962.

128. Kadish, K. M. and Maiya, G. B., *Inorg. Chem.*, **28**, 2528, 1989.
129. Fuhrhop, J. H.; Kadish, K. M.; and Davis, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5140, 1973.
130. Gouterman, M., in *The Porphyrins*, Vol. 3, D. D. Editor, Ed., Academic Press, Nova York, 1978.
131. Platt, J. R., *Radiation Biology*, McGraw-Hill, Nova York, 1956.
132. Parker, C. A., *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
133. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin Cumminigs Publishing Company, 1978.
134. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, Nova York, 1986.
135. Demas, J. N., *J. Chem. Educ.*, **60**, 803, 1983.
136. Becker, R. S. and Kasha, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3669, 1955.
137. Becker, R. S. and Allison, J. B., *J. Phys. Chem.*, **67**, 2662, 1963.
138. Becker, R. S. and Allison, J. B., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1963.
139. Whitten, D. G. and Hopf, F. R., *The Porphyrins*, Academic Press, Nova York, 1978.
140. Kalyanasundaram, K., *Inorg. Chem.*, **23**, 2453, 1984.
141. Falk, J. E., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
142. Walters, V. A., *Molecular Orbitals of Zn(II)Porphyrins*, disponível em www.molecules.org/experiments/walters/walters.html, acesso em 20/10, 2002.
143. Buchler, J. W., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975.
144. Blinova, I. A.; Vasil'ev, V. V.; and Shagisultanova, G. A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39**, 253, 1994.
145. Mink, L. M.; Neitzel, M. L.; Bellomy, L. M.; falvo, R. E.; Bgges, R. K.; Trainum, B. T.; and Yeaman, P., *Polyhedron*, **16**, 2809, 1997.

146. Birnbaum, E. R.; Hodge, J. A.; Grinstaff, M. W.; Schaefer, W. P.; Henling, L.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; and Gray, H. B., *Inorg. Chem.*, **34**, 3625, 1995.
147. Takeuchi, T.; Gray, H. B.; and Goddard III, W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9730, 1994.
148. Spyroulias, G. A.; Despotopoulos, A. P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; de Mountauzon, D.; Poilbalnc, R.; and Coutsolelos, A. G., *Inorg. Chem.*, **41**, 2648, 2002.
149. Senge, M. O.; Gerstung, V.; Ruhlandt-Senge, K.; Runge, S.; and Lehmann, I., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4187, 1998.
150. Sazanovich, I. V.; Galievsky, V. A.; van Hoek, A.; Schaafsma, T. J.; Malinoviskii, V. L.; Holten, D.; and Chirvony, V. S., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7818, 2001.
151. Nappa, M. and Valentine, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5075, 1978.
152. D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; and Zandler, M. E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3669, 1997.
153. Chirvony, V. S.; Hoek, A.; Schaafsma, T. J.; Pershukevich, P. P.; Filatov, I. V.; Avilov, I. V.; Shishporenok, S. I.; Terekhov, S. N.; and Malinovskii, V. L., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9714, 1998.
154. Brookfield, R. L.; Ellul, H.; and Harriman, A., *J. Photochem.*, **31**, 97, 1985.
155. Bonnett, R.; Harriman, A.; and Kozyrev, A. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 763, 1992.
156. Chirvony, V. S.; van Hoek, A.; Galievsky, V. A.; Sazanovich, I. V.; Schaafsma, T. J.; and Holten, D., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9909, 2000.
157. Gentemann, S.; Nelson, N. Y.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Leung, S. H.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; and Holten, D., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1247, 1997.
158. Gentemann, S.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; and Holten, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7363, 1994.

159. Retsek, J. L.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Gentemann, S.; Chirvony, V. S.; Smith, K.; and Holten, D., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6396, 2001.
160. Hadel, L. M., in *Handbook of Organic Photochemistry*, e. J. C. Scaiano, Ed., CRC Press, Boca raton, 1989.
161. Bonneau, R.; Wirz, J.; and Zuberbuhler, A. D., *Pure & Appl. Chem.*, **69**, 979, 1997.
162. Inamo, M. and Hoshino, M., *Photochem. and Photobiology*, **70**, 596, 1999.
163. Azzellini, M. A. A. A., *Fotoquímica Supramolecular: Transferência Eletrônica Fotoinduzida em Pares Iônicos Entre o Complexo Fac-Tris(2-Aminometilpiridina)Co(III)/Ânion*, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 1994.
164. Shriver, D. F. and Drezdson, M. A., *Manipulation of Air Sensitive Compounds*, Wiley-Interscience, Nova York, 1986.
165. Hopf, F. R. and Whiten, D. G., in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, e. K. Smith, Ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1975, 667.
166. MacDonald, I. J. and Dougherty, T. J., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 105, 2001.
167. Murov, S. L.; Carmichael, I.; and Hug, G. L., *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc, Nova York, 1998.
168. Drain, C. M.; Gentemann, S.; Roberts, J. A.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Jia, S.; Simpson, M. C.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Shelnutt, J. A.; and Holten, D., *J. Am. Chem. Soc*, **120**, 3781, 1998.
169. Reichardt, C., *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VHC Publisher, Meinheim, 1988.
170. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 78 ed., CRC Press, New york, 1991.
171. Andréasson, J.; Zetterqvist, H.; Kajanus, J.; Martensson, J.; and Albinsson, B., *J. Phys. Chem*, **104**, 9307, 2000.
172. Hoshino, M. and Kogure, M., *J. Phys. Chem.*, **93**, 5478, 1989.

173. Dixon, D. W.; Kirmaier, C.; and Holten, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 808, 1985.
174. Larsen, R. W. and Findsen, E. W., *Inorg. Chim. Acta*, **271**, 119, 1998.
175. Larsen, R. W.; Findsen, E. W.; and Nalliah, R. E., *Inorg. Chim. Acta*, **234**, 101, 1995.
176. Larsen, R. W.; Wheeler, P. E.; and Findsen, E. W., *Inorg. Chim. Acta*, **319**, 1, 2001.
177. Larsen, R. W.; Murphy, J.; and Findsen, E. W., *Inorg. Chem.*, **35**, 6254, 1996.
178. Kim, D.; Kirmaier, C.; and Holten, D., *Chem. Phys.*, **75**, 305, 1983.
179. Tait, C. D.; Holten, D.; and Gouterman, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6653, 1984.
180. Yamaji, M., *Inorg. Chem.*, **30**, 2949, 1991.
181. Hoshino, M.; Seki, H.; Yasufuku, K.; and Shizuka, H., *J. Phys. Chem.*, **90**, 5149, 1986.
182. Hoshino, M.; Nagashima, Y.; Seki, H.; De Leu, M.; and Ford, P. C., *Inorg. Chem.*, **37**, 2464, 1998.
183. Liu, F.; Cunningham, K. L.; Uphues, W.; Fink, G. W.; Schmolt, J.; and McMillin, D. R., *Inorg. Chem.*, **34**, 2015, 1995.
184. Kruglik, S. G.; Apanasevich, P. A.; Chirvony, V. S.; Kvach, V. V.; and Orlovich, V. A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 2978, 1995.
185. Gutmann, V., *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer-Verlag, Wien, 1968.
186. Swaddle, T. D., in *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, Vol. 2, A. G. Sykes, Ed., Academic Press, Nova York, 1983, 95.
187. Billing, R.; Rehorek, D.; and Henning, H., *Top. Curr. Chem.*, **158**, 151, 1990.
188. Balzani, V. and Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
189. Balzani, V.; Sabbatini, N.; and Scandola, F., *Chem. Rev.*, **86**, 319, 1986.

190. Beck, M. T., *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 91, 1968.
191. Udalt'sov, A. V. and Kazarin, L. A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **121**, 169, 1999.
192. Gaspard, S., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **16**, 729, 1984.
193. Shimidzu, T. and Iyoda, T., *Chem. Phys. Lett.*, 853, 1981.
194. Segawa, H.; nishino, H.; Kamikawa, T.; honda, K.; and Shimidzu, T., *Chem. Lett.*, 1917, 1989.
195. Hofstra, U.; Koehorst, R. B. M.; and Schaafsma, T. J., *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 555, 1986.
196. Tran-Thi, T.-H.; Desforge, C.; Thiec, C.; and Gaspard, S., *J. Phys. Chem.*, **93**, 1226, 1989.
197. Willert, A.; Bachillo, S.; Rempel, U.; Shulga, A.; Zenkevich, E.; and von borcczyskowski, C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **126**, 99, 1999.
198. D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; Zandler, M. E.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; and Ito, O., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4952, 2002.
199. Levanon, H.; Regev, A.; Galili, T.; Hugerat, M.; Chang, C. K.; and Fajer, J., *J. Phys. Chem*, **97**, 13198, 1993.
200. Zenkevich, E. I.; Shulga, A. M.; Bachilo, S. M.; Rempel, U.; von Richthofen, J.; and von Borczyskowski, C., *J. Lumin.*, **76-77**, 354, 1998.
201. Povlock, S. L.; Dennis, L. D.; and Geiger, D. K., *Inorg. Chim. Acta*, **176**, 295, 1990.
202. Fournier, T.; Liu, Z.; Tran-Thi, T.-H.; Houde, Z.; Brasseur, N.; La Madeleine, C.; Langlois, R.; van Lier, J. E.; and Lexa, D., *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1179, 1999.
203. Tian, H.-J.; Mao, H.-F.; Zhou, Q.-F.; Xu, H.-J.; Si, J.-H.; Wang, Y.; Yang, Q.; and Ye, P.-X., *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 471, 1996.
204. Haim, A., *Comments Inorg. Chem.*, **4**, 113, 1985.
205. Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5059, 1958.
206. Hunter, C. A. and Sanders, J. K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525, 1990.

207. Masuda, Y. and Yamatera, H., *J. Phys. Chem.*, **92**, 2067, 1988.
208. Fielding, L., *Tetrahedron*, **56**, 6151, 2000.
209. Darensbourg, M. Y., *Prog. inorg. Chem.*, **33**, 221, 1985.
210. Vining, J. W.; Caspar, J. V.; and Meyer, T. J., *J. Phys. Chem.*, **89**, 1095, 1985.
211. Curtis, J. C. and Meyer, T. J., *Inorg. chem.*, **21**, 1562, 1982.
212. Ramette, R. W., *J. Chem. Educ.*, **44**, 647, 1967.
213. McBryde, W. A. E., *Talanta*, **21**, 979, 1974.
214. Job, P., *Ann. Chim.*, **9**, 113, 1928.
215. Vosburgh, W. C. and Cooper, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437, 1941.
216. Prévot-Halter, I.; Smith, T. J.; and Weiss, J., *J. Org. Chem.*, **62**, 2186, 1997.
217. Alafandy, M.; Willem, R.; Mahieu, B.; Alturky, B.; Gielen, M.; Biesemans, M.; Legros, F.; Camu, F.; and Kauffmann, J.-M., *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 175, 1997.
218. Rohwer, H.; Collier, N.; and Hosten, E., *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 219, 1995.
219. Abdel-Gawad, F. M., *Il Farmaco*, **52**, 119, 1997.
220. Buchler, J. W. and Nawra, M., *Inorg. Chim. Acta*, **251**, 227, 1996.
221. Beck, M. T.; Nagypal, I.; and Williams, D. R., *Chemistry of Complex Equilibria*, Ellis Horwood/ Halstes Press, Nova York, 1990.
222. Connors, K., *Binding Constants*, John Wiley, Nova York, 1987.
223. Hartley, F. R.; Alcock, R. M.; and Burgess, C., *Solution Equilibria*, Horwood, Nova York, 1980.
224. Rossotti, H., *Study of Ionic Equilibria*, Longman, Londres, 1978.
225. Hill, Z. D. and MacCarthy, P., *J. Chem. Education*, **63**, 162, 1986.
226. Mc Connell, H. and Davidson, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3164, 1950.

227. Benesi, H. A. and Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703, 1949.
228. Scott, R. L., *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 787, 1956.
229. Frank, H. S. and Ostwald, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 167, 1947.
230. Schulz, H.; Lehmann, H.; Rein, M.; and Hanack, M., *Structure and Bonding*, **74**, 41, 1990.
231. Hanabusa, K. and Shirai, H., , VHC Publisher, Nova york, 1993.
232. Amao, Y.; Asai, K.; and Okura, I., *Anal. Chim. Acta*, **407**, 41, 2000.
233. Owens, J. W.; Perry, M.; and Seybert, D. W., *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 1, 1998.
234. Bonnet, R., *Chemical Society Reviews*, 19, 1995.
235. Dalcanale, E., *Comprehensive Supramolecular Photochemistry*, Pergamon Press.
236. Lipskier, J. F. and Tran-Thi, T.-H., *Inorg. Chem.*, **32**, 722, 1993.
237. Martin, P. C.; Gouterman, M.; Pepich, B. V.; Renzoni, G. E.; and Schindele, D. C., *Inorg. Chem.*, **30**, 3305, 1991.
238. Abel, E. W.; Pratt, J. M.; and Whelan, R., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 509, 1976.
239. Gruen, L. C., *Aust. J. Chem.*, **25**, 1661, 1972.
240. Blagrove, R. J. and Gruen, L. C., *Aust. J. Chem.*, **25**, 2553, 1972.
241. Blagrove, R. J. and Gruen, L. C., *Aust. J. Chem.*, **26**, 225, 1973.
242. Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, Londres, 1970.
243. Kasha, M.; Ashraf El-Bayomi, M.; and Rhodes, W. J., *J. Chem. Phys.*, **58**, 916, 1961.
244. Worthington, P.; Hambright, P.; Williams, R. F. X.; Reid, J.; Burnham, C.; Shamin, A.; Turay, J.; Bell, D. M.; Kirkland, R.; Little, R. G.; Datta-Gupta, N.; and Eisner, U., *J. Inorg. Biochem.*, **12**, 281, 1980.
245. Kasuga, K. and Tsutsui, M., *Coord. Chem. Rev.*, **32**, 67, 1980.

246. Schneider, H.-J., *Chem. Soc. Rev.*, **227**, 1994.
247. Soper, A. K. and Luzar, A., *J. Phys. Chem.*, **100**, 1357, 1996.
248. Vaisman, I. I. and Berkowitz, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7889, 1992.
249. Borin, I. A. and Skaf, M. S., *Chem. Phys. Lett*, **296**, 125, 1998.
250. Kaatze, U.; Pottel, R.; and Schafer, M., *J. Phys. Chem.*, **93**, 5623, 1989.
251. Templeton, E. F. G. and Kenney-Wallace, G. A., *J. Phys. Chem*, **90**, 2896, 1986.
252. Simon, J. D., *Acc. Chem. Res.*, **21**, 128, 1988.
253. Ruhlmann, L.; Nakamura, A.; Vos, J. G.; and Fuhrhop, J. H., *Inorg. Chem.*, **37**, 6052, 1998.
254. Lauceri, R.; Gurrieri, S.; Bellacchio, E.; Contino, A.; MonsuScolaro, L.; Romeo, A.; Toscano, A.; and Purrello, R., *Supramolecular Chemistry*, **12**, 193, 2000.
255. Agirtas, S.; Ion, R. M.; and Bekaroglu, O., *Materials Science and Engineering C*, **7**, 105, 2000.
256. Vincett, P. S.; Voigt, E. M.; and Rieckhoff, K. E., *J. Chem. Phys.*, **55**, 4131, 1971.
257. Hayashi, T. and Ogoshi, H., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 355, 1997.
258. Savenije, T. J.; Koehorst, R. B. M.; and Schaafsma, T. J., *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 363, 1995.
259. Schaafsma, T. J.; Savenije, T. J.; Koehorst, R. B. M.; Vergeldt, F. J.; and Wienke, J., *J. Lumin.*, **72-74**, 81, 1997.
260. Eugster, N.; Fermín, D. J.; and Girault, H. H., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3428, 2002.

APÊNDICE I

I.1 ESTUDOS DOS COMPOSTOS-MODELO β -Br₈ (MTPP)

Neste apêndice são apresentados dados relativos à síntese e caracterização dos metaloderivados β -octabromados da TPP, β -Br₈(MTPP), onde M = Cu(II), Zn(II) e Pd(II). A Figura 1 e a Figura 2 apresentam a estrutura dos compostos estudados.

Figura 1. Estrutura dos metalocomplexos da H₂TPP.

Figura 2. Estrutura dos derivados β -octabromados da PdTPP, CuTPP e ZnTPP.

Apesar da rota sintética utilizada para obtenção destes compostos β -octabromados ser bem estabelecida na literatura^{1, 2}, dados relativos às propriedades espectroscópicas e fotofísicas destas porfirinas são escassos.

A utilização destes derivados mais simples, como modelo de porfirina β -octabromada, foi importante para melhor entendimento por exemplo, do reflexo do metal complexado à TPP no rendimento das sínteses para obtenção das porfirinas β -octabromadas.

I.2 MATERIAIS E MÉTODOS

I.2.1 Instrumentação

Os espectros eletrônicos foram registrados nos espectrofotômetros Beckman DU70 e HP8453, utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico 10mm e capacidade de 3mL.

Os espectros de emissão foram registrados no espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog-2 modelo FL212 duplo feixe, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e operado através do software DM3000F. A excitação da amostra é feita com uma lâmpada de Xe 450W. Todos os espectros apresentados foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora, uma vez que sua sensibilidade não é linear em função do comprimento de onda.

Os espectros de emissão na região de 800nm a 1450nm foram registrados um fotômetro Edinburgh FLS 920, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R 5509-20 (800-1450nm), e interfaceado com uma placa de aquisição de alta resolução temporal (10 ns por canal) PCS 900. Para uma boa relação sinal ruído, a fotomultiplicadora é mantida resfriada a -80°C, passando-se N₂ líquido em uma camisa de refrigeração.

Os experimentos de fotólise por pulso de laser foram realizados no aparelho LP900 da Edinburgh Analytical Instruments. As amostras foram excitadas na segunda harmônica do laser de Nd:YAG (532nm). Os decaimentos foram monitorados por uma lâmpada de arco Xe 450W disposta perpendicularmente ao feixe do laser.

I.2.2 Síntese da MTPP, M= Cu, Zn, Pd

Todas as metalações foram realizadas em DMF, a temperatura de refluxo e sob agitação constante, segundo o método proposto por Adler³, alterando-se apenas o sal do metal a ser introduzido no anel porfirínico e a relação estequiométrica entre o sal e a porfirina, conforme descrito a seguir.

A CuTPP foi sintetizada a partir da reação entre CuCl_2 (347mg, $2 \times 10^{-3} \text{mol}$) e TPP (250mg, $4,1 \times 10^{-4} \text{mol}$) em 300mL de DMF. A reação permaneceu em refluxo por 40 minutos, quando não mais se observou mudança no espectro UV-Vis. O solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido obtido foi suspenso em H_2O a 50°C e mantido sob agitação por aproximadamente 30 minutos para dissolver o excesso de sal. A suspensão foi então filtrada, e o sólido resultante foi lavado com excesso de H_2O e mantido sob vácuo. A CuTPP foi dissolvida em pequena quantidade de CHCl_3 e cromatografada em alumina básica, utilizando o mesmo solvente como eluente. Este procedimento garantiu a eliminação de TPP (ainda que em pequena proporção) que não reagiu com o CuCl_2 . A primeira fração recolhida da coluna corresponde à CuTPP, e a segunda, à TPP. O sólido obtido apresenta coloração vinho. **CuTPP:** $\text{CuC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4$; MM = $676,22 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; %C 76,1(78,1 calc), %H 4,49(4,18), %N 8,06(8,29). **Rendimento:** 78%.

A ZnTPP foi sintetizada a partir da reação entre $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ (460mg, $3,42 \times 10^{-3} \text{mol}$) e TPP (210mg, $3,42 \times 10^{-4} \text{mol}$) em 270mL de DMF. A reação permaneceu em refluxo por 1 hora, quando não mais se observou mudança no espectro UV-Vis. O solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido obtido foi suspenso em H_2O a 50°C e mantido sob agitação por aproximadamente 30 minutos para dissolver o excesso de sal. A suspensão foi então filtrada, e o sólido resultante foi lavado com excesso de H_2O e mantido sob vácuo. O sólido obtido apresenta coloração roxa. **ZnTPP:** $\text{ZnC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4$; MM = $678,1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; %C 74,0(77,9 calc), %H 5,12(4,17), %N 9,30(8,26). **Rendimento:** 86%. **RMN- ^1H em CDCl_3 :** 8,93ppm (s, 8H, β -pirrólicos), 8,18ppm (d, 8H, orto-fenílicos), 7,74 (m, 12H, m- e p-fenílicos).

A PdTPP foi sintetizada pela reação entre Pd(II)bis-benzonitrila (630mg, $1,6 \times 10^{-3}$ mol) e TPP (200mg, $3,3 \times 10^{-4}$ mol) em 250mL de DMF. A reação permaneceu em refluxo por 1,5 hora, quando não mais se observou mudança no espectro UV-Vis. O solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido foi dissolvido em CHCl_3 e aplicado em uma coluna cromatográfica de sílica-gel para eliminar o excesso de Pd(II)bis-benzonitrila e eventuais impurezas. Foi recolhida uma única fração que corresponde à PdTPP pura, e um material escuro ficou retido no topo da coluna. O sólido obtido apresenta coloração vinho. **PdTPP:** $\text{PdC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4$; MM = 719,1 g.mol⁻¹; %C 72,1 (73,4 calc), %H 4,14 (3,93), %N 7,70 (7,79). **Rendimento:** 75%. **RMN-¹H em CDCl_3 :** 8,73ppm (s, 8H, β -pirrólicos), 8,10ppm (d, 8H, orto-fenílicos), 7,67 (m, 12H, m- e p-fenílicos).

I.2.3 Síntese da $\beta\text{-Br}_8(\text{MTPP})$, M= Cu, Zn e Pd

Os metaloderivados β -octabromados de Cu e Zn foram sintetizados e purificados de acordo com a rota sintética proposta por Bhyrappa¹ e descrita a seguir.

$\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$: Em um balão contendo 150mg de CuTPP ($2,2 \times 10^{-4}$ mol) dissolvidas em 60mL de $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1:1, v:v) sob agitação, adicionou-se lentamente 394 μL de Br_2 (7,7mmol) dissolvidos em 16mL da mesma mistura de solventes. Esta mistura foi mantida à temperatura ambiente e sob agitação constante por aproximadamente 4 horas, quando se adicionou 1mL de piridina em 24mL de $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ (1:1, v:v). A mistura permaneceu sob agitação por mais 12 horas.

Foram adicionados 60mL de uma solução aquosa 20% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ para parar a reação. Separou-se a fase orgânica, que foi então rotoevaporada. O sólido obtido foi solubilizado em pequena quantidade de CHCl_3 e cromatografado em alumina básica ativada Grau I. Foram recolhidas 3 frações diferentes; a primeira fração eluída, no entanto, é a que corresponde ao produto $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$. Esta fração foi então filtrada, para eliminar traços de alumina e evaporada à pressão reduzida. A $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$ apresenta coloração verde. **$\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$:** $\text{CuC}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_8$; MM = 1307,3 g.mol⁻¹; %C 47,4 (40,4 calc), %H 2,77 (1,54), %N 4,55 (4,29). **Rendimento:** 70%.

β -Br₈(TPP) : A β -Br₈(TPP) foi obtida adicionando-se 5mL de HClO₄ 70% a 50mg de β -Br₈(CuTPP) ($3,8 \times 10^{-5}$ mol) dissolvidas em 25mL de CHCl₃. A mistura foi mantida sob agitação por 8 horas. Separou-se a fase orgânica, que foi neutralizada pela adição de solução aquosa 20% de Na₂CO₃. O solvente foi evaporado à pressão reduzida.

β -Br₈(ZnTPP) : A β -Br₈(TPP) obtida foi solubilizada em 25mL de DMF, e sob agitação e à temperatura de refluxo, adicionou-se 44mg de Zn(OOCCH₃)₂ solubilizados em 10mL de DMF. A mistura foi mantida nestas condições por aproximadamente duas horas, quando não mais se observaram mudanças no espectro de absorção. A DMF foi eliminada por evaporação à pressão reduzida. O sólido obtido foi solubilizado em pequena quantidade de CHCl₃ e cromatografado em alumina básica ativada Grau I. Foram recolhidas 4 frações diferentes; a primeira fração eluída, no entanto, é a que corresponde ao produto β -Br₈(ZnTPP). Esta fração foi então filtrada, para eliminar traços de alumina e evaporada à pressão reduzida. A β -Br₈(ZnTPP) apresenta coloração verde. **β -Br₈(ZnTPP) :** ZnC₄₄H₂₀N₄Br₈; MM=1309,2g.mol⁻¹; %C 43,5(40,4 calc), %H 2,78(1,54), %N 5,22(4,28). **Rendimento:** 80%. **RMN-¹H em CDCl₃:** 8,10ppm (d, 8H, *orto*-fenílicos), 7,70 (m, 12H, *m*- e *p*-fenílicos).

β -Br₈(PdTPP) : A β -Br₈(PdTPP) foi obtida adicionando-se 670 μ L de Br₂ ($1,3 \times 10^{-2}$ mol) dissolvidos em 25mL de DMF, a um balão contendo 120mg de PdTPP ($1,7 \times 10^{-4}$ mol) solubilizadas em 75mL do mesmo solvente. A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 12 horas. A adição de H₂O gelada ao balão promoveu a formação de um precipitado que foi filtrado, solubilizado em pequena quantidade de CHCl₃ e cromatografado em alumina básica ativada Grau I. Foram recolhidas 2 frações diferentes; a primeira fração eluída, no entanto, é a que corresponde ao produto β -Br₈(PdTPP). Esta fração foi então filtrada, para eliminar traços de alumina e evaporada à pressão reduzida. A β -Br₈(PdTPP) apresenta coloração vinho. **β -Br₈(PdTPP) :** PdC₄₄H₂₀N₄Br₈; P.M.=1350,2; %C 39,2(39,1 calc), %H 1,73(1,50), %N 4,02(4,15). **Rendimento:** 85%. **RMN-¹H em CDCl₃:** 8,01ppm (d, 8H, *orto*-fenílicos), 7,68 (m, 12H, *m*- e *p*-fenílicos).

I.2.4 Espectroscopia UV-Vis

Foram realizados estudos de absorção na região do visível, registrando os espectros de absorção dos metaloderivados da TPP e de seus respectivos derivados β -octabromados nos seguintes solventes: CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH, 1-BuOH, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, DMF, DMSO e CH_3CN .

Foram preparadas soluções estoque em CHCl_3 para as porfirinas MTPP e $\beta\text{-Br}_8(\text{MTPP})$. As diluições foram feitas adicionando-se, ao solvente de trabalho, alíquotas de uma solução estoque em CHCl_3 , de modo que o volume final adicionado não ultrapassasse 1% do volume total da solução. Foram preparadas 2 soluções com concentração aproximada de $2\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e $20\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em cada solvente, de modo a obter espectros com a absorção variando entre 0,1 e 0,5 para as bandas Soret e Q de cada derivado porfirínico.

I.2.5 Espectros Eletrônicos de Emissão

Os espectros de emissão foram registrados excitando-se as soluções dos metaloderivados da TPP e de seus respectivos derivados β -octabromados em CH_3Cl e MeOH na região de absorção da banda Soret e das bandas Q, na presença e na ausência de O_2 .

As concentrações das soluções foram ajustadas de modo que a absorção no comprimento de onda de excitação fosse aproximadamente 0,2. Utilizou-se a geometria front face entre os feixes de excitação e emissão.

As medidas foram feitas a temperatura ambiente e a 77K, utilizando N_2 líquido como refrigerante.

As medidas a baixa temperatura foram feitas em tubos com 3mm de diâmetro e colocadas em dewar contendo N_2 líquido. O compartimento contendo o dewar foi purgado com N_2 para evitar condensação de água na parede do mesmo.

Todos os espectros apresentados foram corrigidos em função da resposta da fotomultiplicadora, uma vez que sua sensibilidade não é linear em função do comprimento de onda.

As medidas na ausência de O_2 foram realizadas, após as amostras serem deaeradas borbulhando-se Ar nas soluções, por aproximadamente 2 horas, antes de se registrar os espectros.

Para os espectros registrados na região de 800nm a 1450nm as soluções de porfirina foram preparadas de modo que a absorbância no comprimento de onda de excitação (532nm) fosse de $0,20 \pm 0,01$, em equilíbrio com o ar. O espectro é determinado ponto a ponto.

I.2.6 Estado Excitado Triplete

Os decaimentos do estado triplete dos metaloderivados da TPP e de seus respectivos derivados β -octabromados em CHCl_3 , foram registrados excitando-se as soluções na presença de O_2 .

A absorção no comprimento de onda de excitação foi ajustada para 0,15-0,20.

Os valores dos tempos de vida apresentados correspondem à média de 3 a 5 decaimentos registrados. O decaimento obtido, por sua vez, corresponde à média de 10 pulsos da lâmpada de excitação por medida, que são analisados pelo software que opera o equipamento, através do método iterativo não-linear dos mínimos quadrados.

I.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.3.1 Sínteses: A Vantagem do Precursor Cu(II) TPP

A síntese das porfirinas β -octabromadas a partir dos metaloderivados CuTPP e PdTPP apresentou rendimento próximo a 75% e 85%, respectivamente.

A síntese da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ a partir da ZnTPP apresentou um rendimento de aproximadamente 10%. Por esta razão, a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ foi obtida através da seguinte rota sintética $\text{CuTPP} \rightarrow \beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP}) \rightarrow \beta\text{-Br}_8(\text{TPP}) \rightarrow \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$.

A síntese das porfirinas catiônicas β -octabromadas a partir do complexo de Zn também apresentou baixos rendimentos (~5-10%), enquanto que a partir do complexo de Cu apresentou rendimento de aproximadamente 50%.

Esse comportamento provavelmente está associado aos potenciais redox das metaloporfirinas. Estudos realizados por Kadish⁴ para a série $\beta\text{-Br}_x(\text{H}_2\text{TPP})$, $x = 0-8$, demonstram que devido ao efeito aceptor de elétrons exercido pelos átomos, inicialmente as porfirinas se tornam difíceis de oxidar, porém à medida que o número de átomos de bromo aumenta, devido à distorção do anel, as porfirinas se tornam mais fáceis de oxidar que seus respectivos análogos planares.

Paralelamente, à medida que o metal complexado ao anel porfirínico se torna menos eletronegativo, o macrociclo se torna mais susceptível a processos de oxidação^{5, 6}, o que deve favorecer a decomposição da porfirina na presença de bromo (agente oxidante moderado), justificando os rendimentos obtidos para a síntese a partir da ZnTPP, uma vez que a eletronegatividade dos metais estudados aumenta na seguinte ordem: $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pd}$.

A síntese dos compostos porfirínicos β -octabromados a partir da porfirina complexada a íons Cu(II) é importante, pois permite a obtenção da respectiva $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$ com melhores rendimentos se comparada à síntese a partir da ZnTPP, por exemplo. Além disso, íons Cu(II) são facilmente extraídos do macrociclo porfirínico. Sendo assim, os complexos β -octabromados de Zn(II) ou outro íon metálico, podem ser obtidos a partir da demetalação do complexo de Cu(II) , e subsequente metalação com o íon de interesse.

Apesar da síntese da $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ a partir do derivado de Pd ter apresentado bom rendimento, as condições necessárias para extrair Pd(II) do macrociclo porfirínico podem levar à redução do anel, o que reforça a importância da síntese a partir das porfirinas complexadas ao íon Cu(II) .

I.3.2 Propriedades de Absorção das Porfirinas MTPP e Seus Derivados β -Br₈(MTPP)

A Tabela 1 apresenta os máximos de absorção dos espectros eletrônicos das porfirinas sintetizadas.

Tabela 1. Máximos de absorção dos complexos metálicos da TPP e dos respectivos derivados β -octabromados em CHCl₃

Porfirina	Soret (nm)	Q(1,0) (nm)	Q(0,0) (nm)
CuTPP	415	539	573
β -Br ₈ (CuTPP)	446(sh)/466	580	624
ZnTPP	420	546	583
β -Br ₈ (ZnTPP)	469	573	617
PdTPP	414	523	553
β -Br ₈ (PdTPP)	449	556	589

Como já observado para as porfirinas catiônicas, a inserção de átomos de bromo provoca um deslocamento batocrômico dos máximos de absorção, decorrente da distorção do macrociclo porfirínico⁷. A Figura 3 apresenta o perfil espectral típico da PdTPP e do respectivo derivado β -octabromado.

Figura 3. Espectros eletrônicos de absorção da (a) PdTPP e (b) β -Br₈(PdTPP) em CHCl₃. [Porfirina] = 2 μ mol.dm⁻³.

Na tentativa de avaliar o efeito do solvente nas propriedades de absorção das porfirinas apresentadas na Tabela 1, foram realizadas medidas espectrofotométricas em diferentes meios. Abaixo será realizada uma breve discussão do comportamento observado. A Tabela 2 apresenta a variação dos máximos de absorção em função da mudança de polaridade do meio.

Tabela 2. Máximos de absorção dos complexos metálicos da TPP e dos respectivos derivados β -octabromados em CH_2Cl_2 e DMF

λ (nm)			
Porfirina	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)
PdTPP			
CH_2Cl_2	414	522	553
DMF	414	522	554
β-Br₈ (PdTPP)			
CH_2Cl_2	448	556	587
DMF	450	558	591
CuTPP			
CH_2Cl_2	414	538	574
DMF	414	538	576
β-Br₈ (CuTPP)			
CH_2Cl_2	465	579	621
DMF	473	590	639
ZnTPP			
CH_2Cl_2	419	548	585
DMF	425	559	600
β-Br₈ (ZnTPP)			
CH_2Cl_2	472	614	671
DMF	476	627	685

CH_2Cl_2 : constante dielétrica 8,9; *donor number* ~0.

DMF: constante dielétrica 37; *donor number* 27.⁸

Com base na Tabela 2, observa-se que as porfirinas PdTPP, β -Br₈(PdTPP) e CuTPP, quase não apresentam variação dos máximos de absorção quando se passa de CH₂Cl₂ (solvente apolar e não coordenante) para DMF (solvente polar e coordenante).

Por outro lado, as porfirinas ZnTPP, β -Br₈(CuTPP) e β -Br₈(ZnTPP) apresentam maiores deslocamentos dos máximos de absorção comparando-se os valores obtidos em CH₂Cl₂ e DMF. Nesse caso, observa-se ainda que os deslocamentos batocrômicos são mais acentuados para as bandas Q em relação à banda Soret.

Comparando-se ainda os máximos de absorção das porfirinas β -octabromadas com os máximos dos respectivos análogos planares, observa-se que maiores deslocamentos em função da β -octabromação e do solvente são encontrados para os derivados β -Br₈(CuTPP) e β -Br₈(ZnTPP).

As diferenças espectrais descritas acima parecem estar relacionadas à habilidade do metal complexado ao macrociclo de ligar-se axialmente à moléculas de solvente.

Porfirinas complexadas a íons Pd adotam uma geometria quadrado-planar, e portanto não apresentam ligante na posição axial⁹. Zn(II)porfirinas aceitam ligante na posição axial, formando uma estrutura piramidal de base quadrada¹⁰. Porfirinas ligadas a íons Cu(II) entretanto, somente formam ligação axial com moléculas altamente coordenantes, como por exemplo, imidazol e piridina¹¹.

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam os gráficos de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)} \times \nu_{Q(0,0)}$ a partir dos dados espectrofotométricos obtidos em diferentes solventes para todas as porfirinas estudadas.

A partir da construção desses gráficos é possível avaliar o efeito não somente da solvatação na propriedades espectrais dos macrociclos porfirínicos, mas também da capacidade de ligação axial do íon metálico à moléculas de solvente nos deslocamentos batocrômicos observados¹².

Figura 4. Gráfico de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)} \times v_{Q(0,0)}$ das porfirinas ZnTPP e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ em diferentes solventes.

Figura 5. Gráfico de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)} \times v_{Q(0,0)}$ das porfirinas CuTPP e $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$ em diferentes solventes.

Figura 6. Gráfico de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)} \times \nu_{Q(0,0)}$ das porfirinas PdTPP e $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ em diferentes solventes.

Pode-se observar que o gráfico de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)} \times \nu_{Q(0,0)}$ apresenta uma correlação linear para as porfirinas ZnTPP, $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$. Observa-se também deslocamentos batocrômicos mais acentuados e valores de $A_{Q(0,0)}/A_{Q(1,0)}$ maiores em solventes polares e coordenantes para estes macrociclos. Tal comportamento é um indicativo de que as variações espectrais observadas para estes macrociclos porfirínicos são decorrentes tanto da solvatação, como da formação da espécie pentacoordenada¹².

Não foi possível estabelecer tal correlação para a PdTPP, $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ e CuTPP, demonstrando neste caso, que as variações espectrais observadas são decorrentes somente da solvatação da espécie e não da formação de ligação axial.

Fica evidenciado pelos dados apresentados acima, que a inserção de átomos de bromo no anel promove uma alteração no comportamento da CuTPP, uma vez que o gráfico da CuTPP não apresenta uma boa correlação linear e, por outro lado, tal correlação pode ser observada no gráfico construído a partir dos dados espectrais da $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, sugerindo uma maior tendência de formação de ligação axial entre moléculas de solvente e a $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$.

Como dito anteriormente, o íon Cu(II) coordenado ao macrociclo porfirínico adota preferencialmente uma geometria quadrado-planar. Porém, na presença de moléculas com alto donor number ocorre a formação da espécie pentacoordenada¹¹.

A introdução de átomos de bromo no anel porfirínico, ou em decorrência da distorção do macrociclo, ou em função da deficiência eletrônica devido ao efeito aceptor de elétrons exercido pelos átomos de bromo, pode favorecer a coordenação do Cu(II) a moléculas de solvente.

A habilidade de ligar-se axialmente a moléculas de solvente pode ser constatada não somente pelos gráficos apresentados acima, mas pela acentuada variação dos máximos de absorção das bandas Q destas porfirinas - no caso, ZnTPP, β -Br₈(ZnTPP) e β -Br₈(CuTPP).

Esse deslocamento batocrômico mais acentuado das bandas Q ocorre porque a formação de ligação axial promove uma passagem de carga do ligante axial para o anel porfirínico através do íon metálico, alterando a energia do orbital a_{2u} , cuja densidade eletrônica localiza-se nos nitrogênios internos do anel¹⁰.

A Figura 7 apresenta o modelo proposto por Gouterman¹³ para as transições HOMO→LUMO das porfirinas, e os parâmetros que definem este modelo.

Figura 7. Definição dos parâmetros do modelo de orbital proposto por Gouterman: (a) orbitais moleculares; (b) estados moleculares.

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros A'_{1g} e $E_B-E_{Q(0,0)}$ obtidos a partir dos dados espectrofotométricos.

Tabela 3. Valores de $E_B-E_{Q(0,0)}$ e A'_{1g} , para as porfirinas MTPP e β -Br₈(MTPP) obtidos a partir dos espectros de absorção em CH₂Cl₂ e DMF

Porfirina	E_B (cm ⁻¹)	$E_{Q(0,0)}$ (cm ⁻¹)	$E_B-E_{Q(0,0)}$ (cm ⁻¹)	A'_{1g} (cm ⁻¹)
PdTPP				
CH ₂ Cl ₂	24155	18083	6071	21119
DMF	24155	18051	6104	21103
CuTPP				
CH ₂ Cl ₂	24155	17422	6733	20788
DMF	24155	17361	6793	20758
ZnTPP				
CH ₂ Cl ₂	23866	17094	6772	20480
DMF	23529	16667	6863	20098
β-Br₈ (PdTPP)				
CH ₂ Cl ₂	22321	17036	5286	19679
DMF	22222	19920	5302	19571
β-Br₈ (CuTPP)				
CH ₂ Cl ₂	21505	16103	5402	18804
DMF	21142	15649	5492	18396
β-Br₈ (ZnTPP)				
CH ₂ Cl ₂	21186	14903	6283	18045
DMF	21008	14599	6410	17803

Estudos realizados por Shelnutt demonstraram que o orbital a_{1u} não sofre influência nem do metal nem de ligantes axiais, sendo somente influenciado por substituintes β -pirrólicos¹⁴.

Bhyrappa também demonstrou que a inserção de átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do anel promove uma diminuição nos valores de A'_{1g} e de $E_B-E_{Q(0,0)}$, devido à estabilização do orbital $e_g(\pi^*)$, que resulta na diminuição da distância entre os estados B e Q apresentados na Figura 7, justificando assim os deslocamentos batocrômicos observados em relação ao derivado não bromado. Os dados da Tabela 3 estão de acordo com o comportamento descrito por Bhyrappa^{1, 12}.

Observando o diagrama da Figura 7, pode-se dizer que o valor de $2A_{1g}$ deve ser maior para as porfirinas β -octabromadas devido à estabilização do orbital a_{1u} em relação ao orbital a_{2u} . O aumento da diferença de energia entre os orbitais a_{1u} e a_{2u} também contribuem para a diminuição dos parâmetros A'_{1g} e $E_B-E_{Q(0,0)}$.

É possível notar, que à medida que se passa de CH_2Cl_2 para DMF, ou seja, de um solvente apolar para um solvente polar coordenante, ocorre um aumento do valor de $E_B - E_{Q(0,0)}$ e uma diminuição do valor de A'_{1g} . Como dito anteriormente, a formação de ligação axial provoca uma alteração de energia do orbital a_{2u} , sem alterar entretanto a energia do orbital a_{1u} , o que implica em diminuição do valor de $2A_{1g}$ e conseqüentemente, nas variações descritas neste parágrafo.

Ainda com base nos dados da Tabela 3, pode-se dizer que as variações dos valores de $E_B - E_{Q(0,0)}$ e A'_{1g} observadas com a mudança do meio também são dependentes do íon metálico complexado ao anel.

A variação dos parâmetros $E_B - E_{Q(0,0)}$ e A'_{1g} para as porfirinas PdTPP, CuTPP e $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ não é significativa, sugerindo que estes derivados não formam ligação axial com moléculas de solvente em meios coordenantes.

Este resultado está de acordo com o resultado obtido a partir da construção dos gráficos apresentados nas figuras 5 e 6, que evidenciam que tais derivados não apresentam ligantes coordenados ao íon metálico complexado ao macrociclo.

As porfirinas ZnTPP, $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, por sua vez, apresentaram uma variação significativa dos parâmetros $E_B - E_{Q(0,0)}$ e A'_{1g} , comparando-se os valores obtidos em CH_2Cl_2 e DMF, evidenciando formação de ligação axial entre moléculas de solventes e estes macrociclos em meio coordenante.

Mais uma vez, pode-se dizer que este resultado está de acordo com o resultado obtido a partir da construção dos gráficos apresentados nas figuras 4 e 5, que evidenciam que as variações espectrais observadas para estas porfirinas são decorrentes tanto da solvatação do macrociclo como da pentacoordenação de moléculas de solvente em meio coordenante.

Ainda com base nos resultados apresentados observa-se que a variação dos máximos de absorção das bandas Q dos derivados porfirínicos cuja variação espectral observada também é decorrente da pentacoordenação aumenta na seguinte ordem: $\text{ZnTPP} < \beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP}) < \beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$.

A introdução de átomos de bromo no anel porfirínico aumenta a deficiência de elétrons do macrociclo. Bhyrappa¹² constatou que a constante de associação ZnTPP-piridina é menor que a constante de associação β -Br₈(ZnTPP)-piridina, demonstrando que o derivado bromado liga-se mais fortemente a moléculas com alto donor number, o que justifica o aumento da variação dos máximos de absorção das bandas Q na ordem **ZnTPP < β -Br₈(CuTPP) < β -Br₈(ZnTPP)**.

Segundo Szintay e Horváth¹¹ no entanto, a constante de associação CuTPP-piridina, corresponde a $3,35 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Para ZnTPP-piridina o valor desta constante corresponde a $4,74 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, conforme apresentado por Nappa e Valentine¹⁰. Porém, a inserção de átomos de bromo no macrociclo, torna a porfirina deficiente em elétrons, justificando o aumento da variação dos máximos de absorção das bandas Q na ordem **ZnTPP < β -Br₈(CuTPP) < β -Br₈(ZnTPP)**.

Estes resultados evidenciam que a β -octabromação do macrociclo porfirínico, em função da característica aceptora de elétrons do átomo de bromo, pode modular a afinidade do macrociclo porfirínico por ligantes axiais.

I.3.3 Propriedades de Emissão das Porfirinas MTPP e Seus Derivados β -Br₈(MTPP)

Os resultados apresentados e discutidos a seguir são qualitativos, e fornecem um resumo do comportamento de emissão das porfirinas β -octabromadas derivadas da MTPP.

A Tabela 4 apresenta os máximos de emissão dos complexos metálicos da TPP e de seus respectivos derivados β -octabromados.

Tabela 4. Máximos de emissão das porfirinas MTPP e seus respectivos derivados β -octabromados em CHCl_3

Porfirina	Emissão			
	Fluorescência (nm)		Fosforescência (nm)	
PdTPP	600 ^a		690 ^{b,c}	766 ^{b,c}
ZnTPP	603 ^a	654 ^a	779 ^c	875 ^{*,c}
CuTPP	--	--	750 ^{#,c}	
β -Br ₈ (PdTPP)	610 ^{a,b}	680 ^{a,b}	750 ^c	840 ^c
β -Br ₈ (ZnTPP)	750 ^{a,b}		890 ^c	980 ^c
	704 ^c	761 ^c		
β -Br ₈ (CuTPP)	--	--	880 ^c	

^atemperatura ambiente em equilíbrio com O_2 ; ^btemperatura ambiente na ausência de O_2 ; ^c77K; *retirado da referência 15; #transição $^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{S}_0$.

As propriedades de emissão de metaloderivados da TPP já foram extensivamente exploradas na literatura¹⁵⁻¹⁷, e a discussão apresentada a seguir tem por finalidade demonstrar que os dados obtidos estão de acordo com os reportados por diversos autores. Pequenas variações entre os máximos de emissão obtidos e os reportados na literatura são decorrentes das condições experimentais utilizadas.

O espectro de emissão da ZnTPP a temperatura ambiente apresenta 2 máximos de fluorescência em 603nm e 654nm, denominados Q(0,0) e Q(0,1), respectivamente. Os máximos localizados em 779nm e 875nm, obtidos a 77K, correspondem à emissão de fosforescência e são denominados T(0,0) e T(0,1) respectivamente - a transição T(0,1) está além do limite de detecção do equipamento utilizado, e este valor foi obtido da literatura.

Em solução, à temperatura ambiente e na presença de O_2 , a PdTPP apresentou espectro de emissão com um máximo de pequena intensidade na região de 600nm, que é atribuído à fluorescência (fast and delayed fluorescence)¹⁸. Ainda à temperatura ambiente, porém na ausência de O_2 , o espectro de emissão da PdTPP exibe 2 máximos intensos em 702nm e 776nm, que correspondem à emissão de fosforescência. Estes dois máximos também são detectados a 77K, exibindo maior intensidade que em solução.

O espectro de emissão da CuTPP só pôde ser detectado a 77K, e caracteriza-se por uma banda larga com máximo na região de 750nm. Este máximo corresponde à transição $^4T_1 \rightarrow ^2S_0$, que por envolver estados com diferente multiplicidade de spin, é denominada por alguns autores como fosforescência¹¹.

A Figura 8 apresenta os máximos de fluorescência e fosforescência da ZnTPP.

Figura 8. Espectro de emissão da ZnTPP em CHCl₃ a 77K. $\lambda_{exc} = 551\text{nm}$.

Contrariamente ao observado para os metaloderivados da TPP, não existem estudos sistemáticos das alterações das propriedades fotofísicas de porfirinas contendo átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do anel. São apresentados, na literatura, apenas estudos qualitativos, pouco significativos¹.

Abaixo será descrito o perfil de emissão observado para as porfirinas β -octabromadas.

Não se observou mudança significativa dos máximos de emissão, nem variação do perfil espectral destas porfirinas variando-se o comprimento de onda de excitação ou o solvente (foram realizadas medidas em CHCl₃ e CHCl₃:MeOH 1:1/v:v)

Em solução, à temperatura ambiente e na presença de O_2 , a β - Br_8 (PdTPP) apresentou espectro de emissão com 2 máximos de pequena intensidade em 610nm e 680nm, que provavelmente refere-se à uma emissão de fluorescência (o perfil destas bandas de emissão corresponde à imagem especular das bandas Q do espectro de absorção). Ainda à temperatura ambiente, porém na ausência de O_2 , contrariamente ao observado para a PdTPP, não foi possível observar os máximos correspondentes à fosforescência, havendo somente intensificação dos máximos em 610nm e 680nm. Isto indica que a presença tanto do íon Pd(II), como dos átomos de bromo, originam uma fluorescência atípica com intensidade relativa baixa, e sensível a presença/ausência de O_2 . O espectro registrado a 77K, por sua vez, exibe 2 máximos intensos em 750nm e 840nm, que correspondem à emissão de fosforescência da β - Br_8 (PdTPP).

A Figura 9 apresenta os espectros contendo os máximos de fosforescência da PdTPP e da β - Br_8 (PdTPP).

Figura 9. Espectros de fosforescência em $CHCl_3:MeOH$ (1:1) a 77K: (a) PdTPP, $\lambda_{exc} = 530nm$; (b) β - Br_8 (PdTPP), $\lambda_{exc} = 556nm$.

Observa-se na figura acima, que os máximos de emissão da β - Br_8 (PdTPP) apresentam-se deslocados para o vermelho ($\sim 70nm$) em relação aos máximos da PdTPP, comportamento já observado para os espectros de absorção na região do visível. Como dito anteriormente, o limite de detecção do espectrofluorímetro utilizado corresponde a 850nm, o que

comprometeu o registro completo da transição T(0,1). As intensidades das bandas mantiveram a mesma relação, não havendo grandes alterações do perfil espectral de emissão deste derivado em decorrência da inserção de átomos de bromo.

O espectro de emissão da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ a temperatura ambiente na ausência e em equilíbrio com O_2 , apresenta somente 1 banda larga de emissão em 750nm, que é atribuída a fluorescência deste derivado à temperatura ambiente.

O espectro de fluorescência da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ é apresentado na Figura 10.

Figura 10. Espectro de fluorescência da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ em CHCl_3 à temperatura ambiente. $\lambda_{\text{exc}} = 486\text{nm}$.

À baixa temperatura observa-se uma melhor definição do espectro de emissão (Figura 11). O espectro apresenta dois máximos de emissão a 704nm e 761nm, diferentemente da banda larga de fluorescência com um único máximo em 750nm que apresentava à temperatura ambiente (Figura 10).

Figura 11. Espectro de fluorescência da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ em $\text{CHCl}_3\text{:MeOH}$ (1:1) à 77K. $\lambda_{\text{exc}} = 486\text{nm}$.

O espectro da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$, na região compreendida entre 850nm e 1100nm, apresenta duas bandas que são detectadas somente a 77K. Estas transições podem ser atribuídas à fosforescência deste derivado. Assim como a ZnTPP, seu derivado β -octabromado somente apresenta emissão fosforescente a 77K. A Figura 12 apresenta o espectro de fosforescência da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$.

Figura 12. Espectro de fosforescência da $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ em $\text{CHCl}_3\text{:MeOH}$ (1:1) a 77K. $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{nm}$.

O espectro de emissão da $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, assim como da CuTPP , só pôde ser detectado a 77K. Não foi observada nenhuma banda de emissão na região entre 650-800nm. Analisando-se entretanto, a região entre 850nm e 1100nm, observa-se uma banda larga com máximo de emissão em 880nm que corresponde à transição $^4\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{S}_0$ deste derivado β -octabromado.

Estes resultados diferem consideravelmente dos apresentados na literatura para as porfirinas $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$. Bhyrappa¹ não observou emissão fluorescente para a $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ à temperatura ambiente. O espectro de emissão obtido a 77K apresentava três bandas (728nm, 765nm e 825nm) todas elas atribuídas à fosforescência.

Por outro lado, o espectro obtido para a $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$ a 77K apresentou duas bandas (765nm e 825nm) atribuídas à fosforescência deste composto.

A comparação entre os resultados apresentados nesse trabalho com o estudo preliminar apresentado por Bhyrappa¹, indica que o espectro relatado corresponde a um híbrido dos espectros de fluorescência e fosforescência, sendo as intensidades das bandas muito diferenciadas das que foram aqui relatadas, principalmente na região entre 650nm e 800nm, pois os espectros apresentados pelo autor aparentemente não foram corrigidos em relação à resposta da fotomultiplicadora.

I.3.4 Caracterização do Estado Excitado Triplete das Porfirinas MTPP e Seus Derivados $\beta\text{-Br}_8(\text{MTPP})$

A Tabela 5 apresenta os tempos de vida do estado triplete dos complexos metálicos da TPP e de seus respectivos derivados β -octabromados.

Tabela 5. Tempo de vida do estado excitado triplete das porfirinas MTPP e β -Br₈(MTPP)

Porfirina	τ_T (ns)
ZnTPP	664
PdTPP	523
CuTPP	30; 40 ^a
β -Br ₈ (ZnTPP)	170; 230 ^b
β -Br ₈ (PdTPP)	16
β -Br ₈ (CuTPP)	*5, 2

CHCl₃; ^aS.C. Jeoung¹⁹; ^breferência 1;

*limite de detecção desvio $\pm 10\%$.

Todas os decaimentos são monoexponenciais e os valores de τ_T permaneceram constantes, independentemente do comprimento de onda de monitoramento.

A Figura 13 apresenta os decaimentos da ZnTPP e de seu respectivo derivado β -octabromado.

Figura 13. Variação da absorção do estado excitado triplete em função do tempo na presença de O₂. A- ZnTPP, λ_{abs} =450nm; B- β -Br₈(ZnTPP), λ_{abs} =500nm.

Comparando-se os valores de τ_T obtidos, observa-se que as porfirinas β -octabromadas apresentam τ_T menores se comparadas às porfirinas não bromadas.

Como já descrito no Capítulo IV, a introdução de átomos de halogênio nas posições β -pirrólicas do macrociclo porfirínico deve favorecer o cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$, devido ao efeito de átomo pesado exercido pelos átomos de bromo. Esse efeito entretanto, também favorece o cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$, diminuindo o tempo de vida do estado excitado triplete da porfirina.

Observa-se também que a introdução de átomos de bromo causa um decréscimo mais acentuado de τ_T quando se compara PdTPP a β -Br₈(PdTPP).

Ao longo da série de metaloporfirinas o tempo de vida diminui na ordem Zn < Pd < Cu. Esta variação é decorrente dos efeitos de átomo pesado introduzido pelo Pd e pelo fato de Cu ser paramagnético, que alteram as propriedades fotofísicas do estado excitado destas porfirinas¹⁵⁻¹⁷.

Harriman, em um estudo sobre o efeito de átomos pesados nas propriedades fotofísicas de porfirinas, propôs para uma série de metaloderivados da TPP, que K_{NR} (constante de decaimento não radiativo) podia ser determinada pela expressão:

$$K_{NR} = K_{NR}^0 \times Z_0^2, \text{ e} \quad (1)$$

$$Z_0 = E^0 \times C_A C_B \times \xi, \quad (2)$$

Onde E^0 corresponde ao primeiro potencial de oxidação da porfirina; ξ é a constante de acoplamento spin-órbita do metal (facilmente obtida na literatura); e $C_A C_B$ corresponde a $E_{Q(0,0)}$.

Com base nos valores de E^0 , ξ e $E_{Q(0,0)}$ disponíveis^{1, 15-17}, foram calculados os valores de Z_0 para MTPP e β -Br₈(MTPP), onde M = Zn e Pd. A variação de Z_0 pode, de maneira aproximada e qualitativa, demonstrar a variação de K_{NR} e o reflexo na magnitude de τ_T .

A relação $Z_0^{\text{MTPP}} / Z_0^{\beta\text{-Br}_8(\text{MTPP})}$ corresponde a 2,1 para $M = \text{Pd}$ e 1,4 para $M = \text{Zn}$. De acordo com a expressão (1), a $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ deverá então apresentar maior valor de K_{NR} , e conseqüentemente um decréscimo mais acentuado de τ_T^{20} .

É importante ressaltar que este tratamento proposto por Harriman é bastante simplificado e por isso os dados obtidos são apenas qualitativos. Tal aproximação foi utilizada simplesmente para demonstrar qualitativamente porque o tempo de vida do estado excitado triplete das porfirinas β -octabromadas apresentou um decréscimo variável em função do íon metálico complexado ao macrociclo porfirínico.

I.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese dos derivados porfirínicos β -octabromados, $\beta\text{-Br}_8(\text{ZnTPP})$ e $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, apresentou boa reprodutibilidade com relação ao proposto na literatura.

A obtenção da $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ é descrita na literatura, através de uma rota sintética composta por 3 etapas distintas: (i) bromação da CuTPP , produzindo a $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$; (ii) obtenção do ligante β -octabromado $\beta\text{-Br}_8(\text{TPP})$ (base livre), pela demetalação da $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$; e (iii) inserção de Pd(II) no ligante $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, originando o produto desejado, $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$.

Este trabalho reporta a obtenção da $\beta\text{-Br}_8(\text{PdTPP})$ com rendimentos superiores aos obtidos para a síntese da $\beta\text{-Br}_8(\text{CuTPP})$, realizando diretamente a bromação da PdTPP . Este resultado deve-se provavelmente à estabilização redox conferida ao macrociclo porfirínico, devido à presença do íon Pd(II) coordenado, sendo este efeito ainda mais pronunciado do que o exercido pelo íon Cu(II) . Outro aspecto importante é que esta síntese apresentou uma quantidade muito pequena de sub-produtos, o que simplifica a etapa de purificação. Infelizmente a retirada do íon Pd(II) coordenado ao macrociclo, só ocorre em condições drásticas, caso contrário seria um método

extremamente vantajoso da obtenção de ligantes β -octabromados, para posterior inserção dos metais de interesse.

Os estudos de espectroscopia UV-Vis demonstraram que a inserção de átomos de bromo causa um deslocamento batocrômico dos máximos de absorção dos compostos porfirínicos, devido à distorção do anel. Em função da variação dos máximos de absorção em diferentes solventes também foi possível constatar o efeito da β -octabromação na afinidade por ligantes axiais para os diferentes metalocomplexos sintetizados.

Os estudos de emissão realizados demonstraram que, em decorrência da inserção de átomos de bromo no anel porfirínico, ocorre um deslocamento batocrômico dos máximos de fluorescência e fosforescência. Em alguns casos, observou-se uma mudança do perfil espectral da porfirina. Outra constatação bastante importante é que os resultados obtidos nesse trabalho diferem consideravelmente daqueles reportados na literatura.

Os estudos de fotólise por pulso de laser demonstraram que as porfirinas β -octabromadas apresentam uma diminuição acentuada do tempo de vida do estado triplete, devido ao efeito de átomo pesado exercido pelos átomos de bromo.

I.5 BIBLIOGRAFIA

1. Bhyrappa, P. and Krishnan, V., *Inorg. Chem.*, **30**, 239, 1991.
2. Hariprasad, G.; Dahal, S.; and Mayia, B. G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3429, 1996.
3. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; and Kim, J. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443, 1970.
4. Kadish, K. M.; Caemelbecke, E. V.; D'Souza, F.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Tabard, A.; and Guillard, R., *Inorg. Chem.*, **34**, 2984, 1995.
5. Kadish, K. M. and Maiya, G. B., *Inorg. Chem.*, **28**, 2528, 1989.

6. Fuhrhop, J. H.; Kadish, K. M.; and Davis, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5140, 1973.
7. Ravikanth, M. and Chandrashekar, T. K., *Structure and Bonding*, **82**, 105, 1995.
8. Reichardt, C., *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VHC Publisher, Meinheim, 1988.
9. Blinova, I. A.; Vasil'ev, V. V.; and Shagisultanova, G. A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39**, 253, 1994.
10. Nappa, M. and Valentine, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5075, 1978.
11. Szintay, G. and Horváth, A., *Inorg. Chim. Acta*, **324**, 278, 2001.
12. Bhyrappa, P.; Krishnan, V.; and Nethaji, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1901, 1993.
13. Gouterman, M., in *The Porphyrins*, Vol. 3, D. D. Editor, Ed., Academic Press, Nova York, 1978.
14. Shelnutt, J. A. and Ortiz, V., *J. Phys. Chem.*, **89**, 4733, 1985.
15. Harriman, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **76**, 1978, 1980.
16. Harriman, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **77**, 1281, 1981.
17. Harriman, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 369, 1981.
18. Callis, J. B.; Gouterman, M.; Jones, Y. M.; and Henderson, B. H., *J. Mol. Spectrosc.*, **39**, 410, 1971.
19. Jeoung, S. C.; Kim, D.; Cho, D. W.; and Yoon, M., *J. Phys. Chem.*, **92**, 5982, 1988.
20. Bonnett, R.; Harriman, A.; and Kozyrev, A. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 763, 1992.

APÊNDICE II

II.1.DENDRÍMEROS POLICATIÔNICOS: INTERAÇÃO COM A ZNTPPS

Compostos dendriméricos representam uma classe de compostos cuja principal característica é a presença de uma série de ramificações geradas a partir de um centro comum¹. Como estes compostos são formados pela repetição de várias unidades monoméricas originando moléculas de alto peso molecular, muitos derivados podem ser classificados como substâncias macromoleculares ou poliméricas².

A grande variedade de dendrímeros desenvolvidos atualmente, provém do fato de que o centro de propagação, as ramificações e as terminações podem apresentar características químicas, físicas e espectrais diferenciadas.

Um dos aspectos mais importantes da química dos dendrímeros está relacionado às propriedades superficiais desta classe de compostos. Uma vez que há a possibilidade de expansão da estrutura dendrimérica de forma controlada, pode-se gerar macromoléculas com características particulares, destinadas à realização de uma função específica, pela simples modificação dos grupos terminais².

Dentre as áreas de aplicação nos quais cresce o interesse pelo desenvolvimento desta classe de compostos, pode-se citar a área de catálise³, cromatografia⁴, solubilização de medicamentos⁵ e elaboração de sistemas supramoleculares⁶. Devido à sua estrutura, existe a possibilidade de interações do tipo host-guest, que tornam esta classe de compostos, possíveis modelos para sistemas carreadores de drogas.

O estudo da interação desta classe de compostos com porfirinas aniônicas e catiônicas, e o reflexo destas interações nas propriedades fotofísicas destes macrociclos é importante para o desenvolvimento de sistemas supramoleculares dendrímero-porfirina, onde o dendrímero possa atuar como carreador de um agente fototerápico potencial.

As Figuras 1 a 4 apresentam a estrutura das gerações de dendrímero utilizadas nesse trabalho e a estrutura da ZnTPPS.

Figura 1. Estrutura da ZnTPPS.

Figura 2. Estrutura do monômero (geração zero; 0GD) e da primeira geração do dendrímero catiônico utilizado nesse estudo.

Figura 3. Estrutura da segunda geração do dendrímero catiônico utilizado nesse estudo.

Figura 4. Estrutura da terceira geração do dendrímero catiônico utilizado nesse estudo.

II.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas medidas espectrofotométricas de absorção e emissão dos sistemas dendrímero-porfirina estudados. Determinou-se também o tempo de vida do estado excitado triplete da ZnTPPS na presença das diferentes gerações de dendrímero estudadas.

Uma vez que a interação entre os dendrímeros e a ZnTPPS é de natureza eletrostática, a concentração dos dendrímeros foi controlada de forma que o número de sítios positivos fosse mantido constante para todas as gerações investigadas. O monômero foi utilizado para fins de comparação, uma vez que sua estrutura é a mais simples e precursora das 3 gerações subseqüentes utilizadas nesta série de experimentos.

A concentração da ZnTPPS foi constante e igual a $5\mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$.

Todos os experimentos foram realizados em DMF.

Os equipamentos utilizados nos experimentos de absorção, emissão e caracterização do estado excitado triplete foram os mesmos já descritos no Apêndice I.

II.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1. Propriedades de Absorção e Emissão dos Sistemas ZnTPPS/Dendrimeros Catiônicos

A Figura 5 e a Figura 6 apresentam os espectros de absorção e emissão da ZnTPPS na presença do monômero, 0GD e das gerações dendriméricas 1GD, 2GD e 3GD.

A Tabela 1 apresenta os valores dos máximos de absorção e emissão da ZnTPPS em função da geração do dendrímero, apresentados nos espectros da Figura 5 e da Figura 6.

Figura 5. Espectros de absorção da ZnTPPS na presença de diferentes gerações do dendrímero policationico GD.

Figura 6. Espectros de emissão da ZnTPPS, na presença de diferentes gerações do dendrímero policationico. $\lambda_{exc} = 560\text{nm}$.

Tabela 1. Máximos de absorção e emissão da ZnTPPS na presença de diferentes gerações do dendrímero policationico GD

Amostra [GD] ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Absorção λ (nm)			Emissão λ (nm)	
	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)	Q(0,1)
zps 0	2,55 (426)	0,093 (559)	0,047 (599)	$1,24 \times 10^5$ (606)	$1,12 \times 10^5$ (659)
zps0GD $5,14 \times 10^{-4}$	2,17 (426)	0,078 (559)	0,040 (560)	$1,01 \times 10^5$ (606)	$9,05 \times 10^4$ (659)
zps1GD $1,67 \times 10^{-4}$	1,90 (427)	0,104 (560)	0,062 (601)	$7,54 \times 10^4$ (608)	$9,92 \times 10^4$ (661)
zps2GD $7,17 \times 10^{-5}$	1,43 (427)	0,087 (560)	0,050 (601)	$5,34 \times 10^4$ (610)	$7,85 \times 10^4$ (660)
zps3GD $3,41 \times 10^{-5}$	2,05 (427)	0,085 (560)	0,043 (600)	$1,09 \times 10^5$ (606)	$1,04 \times 10^5$ (658)

[ZnTPPS] = $5,06 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\lambda_{exc} = 560\text{nm}$.

A ZnTPPS apresenta o máximo de absorção da banda Soret em 426nm e os máximos das bandas $Q(1,0)$ e $Q(0,0)$ em 559nm e 599nm, respectivamente. O espectro de fluorescência apresenta duas bandas em 606nm e 659nm.

Na presença do dendrímero observa-se um pequeno deslocamento de 1-2nm dos máximos de absorção e uma diminuição da absortividade molar da ZnTPPS.

Este comportamento é um indicativo de que está ocorrendo uma interação entre a ZnTPPS e as diferentes gerações do dendrímero policatiônico, e que a magnitude desta interação é refletida pela variação espectral observada.

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que a mistura entre a ZnTPPS e as diversas gerações do dendrímero policatiônico resulta em um complexo de estado fundamental. A ZnTPPS interage de maneira mais efetiva com as gerações dendriméricas na seguinte ordem: 2GD > 1GD > 3GD > 0GD.

Os máximos de fluorescência também apresentam deslocamentos batocrômicos de aproximadamente 2nm-4nm na presença das diferentes gerações de dendrímero utilizadas.

A supressão da fluorescência da ZnTPPS pela associação com 0GD e 3GD é consistente com a extensão de complexo de estado fundamental formado.

Por outro lado, na presença de 1GD e 2GD, a supressão da fluorescência é muita mais acentuada e há uma inversão das intensidades relativas as bandas de emissão, indicando que o tipo de interação entre a ZnTPPS/1GD e ZnTPPS/2GD é diferenciado com relação a interação ZnTPPS/0GD e ZnTPPS/3GD.

Para entender melhor o processo de associação entre a ZnTPPS e as diversas gerações do dendrímero, foram realizados estudos de absorção e emissão variando a concentração da geração de dendrímero na presença de ZnTPPS mantida a uma concentração constante.

As figuras 3 a 6 apresentam a variação espectral da ZnTPPS na presença de diversas concentrações de 0GD, 1GD, 2GD e 3GD. Os máximos de absorção e emissão se encontram nas tabelas 2 a 5.

Figura 7. Variação espectral da ZnTPPS na presença de OGD - Efeito da Concentração.

Tabela 2. Máximos de absorção e emissão da ZnTPPS na presença do monômero OGD - Efeito da concentração de OGD

Amostra [OGD] (mol.dm ⁻³)	Absorção			Emissão	
	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)	Q(0,1)
Zps	2,39	0,088	0,046	1,36x10 ⁵	1,22x10 ⁵
0	(426)	(560)	(598)	(607)	(659)
zps0GD ₁ 5,0x10 ⁻⁵	1,89	0,066	0,034	1,22x10 ⁵	1,11x10 ⁵
	(426)	(560)	(600)	(606)	(659)
zps0GD ₂ 8,1x10 ⁻⁵	1,38	0,047	0,025	1,05x10 ⁵	9,31x10 ⁴
	(426)	(560)	(600)	(606)	(659)
zps0GD ₃ 2,0x10 ⁻⁴	1,99	0,071	0,037	1,33x10 ⁵	1,17x10 ⁵
	(426)	(560)	(600)	(607)	(659)
zps0GD ₄ 5,0x10 ⁻⁴	2,31	0,084	0,043	1,33x10 ⁵	1,19x10 ⁵
	(426)	(560)	(600)	(606)	(658)

[ZnTPPS] = 5,06 μmol.dm⁻³; λ_{exc} = 560nm.

Figura 8. Variação espectral da ZnTPPS na presença de 1GD - Efeito da Concentração.

Tabela 3. Máximos de absorção e emissão da ZnTPPS na presença do monômero 1GD - Efeito da concentração de 1GD

Amostra [1GD] (mol.dm ⁻³)	Absorção λ (nm)			Emissão λ (nm)	
	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)	Q(0,1)
zps 0	2,39 (426)	0,088 (560)	0,046 (598)	1,36x10 ⁵ (607)	1,22x10 ⁵ (659)
zps1GD ₁ 1,70x10 ⁻⁵	1,31 (428)	0,075 (562)	0,042 (602)	4,64x10 ⁴ (612)	6,67x10 ⁴ (663)
zps1GD ₂ 4,09x10 ⁻⁵	1,41 (428)	0,085 (562)	0,049 (602)	5,95x10 ⁴ (611)	7,32x10 ⁴ (660)
zps1GD ₃ 8,19x10 ⁻⁵	1,42 (428)	0,089 (560)	0,052 (602)	6,05x10 ⁴ (609)	7,09x10 ⁴ (660)
zps1GD ₄ 1,70x10 ⁻⁴	1,67 (428)	0,1071 (560)	0,065 (600)	7,34x10 ⁴ (609)	8,47x10 ⁴ (660)

[ZnTPPS] = 5,06 μ mol.dm⁻³; λ_{exc} = 560nm.

Figura 9. Variação espectral da ZnTPPS na presença de 2GD⁻ -Efeito da Concentração.

Tabela 4. Máximos de absorção e emissão da ZnTPPS na presença do monômero 2GD - Efeito da concentração de 2GD

Amostra [2GD] (mol.dm ⁻³)	Absorção λ (nm)			Emissão λ (nm)	
	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(0,0)	Q(0,1)
zps 0	2,39 (426)	0,088 (560)	0,046 (598)	1,36x10 ⁵ (607)	1,22x10 ⁵ (659)
zps2GD ₁ 7,24x10 ⁻⁶	1,06 (428)	0,086 (562)	0,051 (602)	4,04x10 ⁴ (610)	6,11x10 ⁴ (664)
zps2GD ₂ 1,51x10 ⁻⁵	1,15 (428)	0,083 (562)	0,048 (602)	4,36x10 ⁴ (610)	5,65x10 ⁴ (663)
zps2GD ₃ 4,51x10 ⁻⁵	1,49 (428)	0,082 (560)	0,046 (602)	6,02x10 ⁴ (609)	6,77x10 ⁴ (662)
zps2GD ₄ 7,20x10 ⁻⁵	1,59 (428)	0,081 (560)	0,044 (600)	6,68x10 ⁴ (609)	6,26x10 ⁴ (660)

[ZnTPPS] = 5,06 μ mol.dm⁻³; λ_{exc} = 560nm.

Figura 10. Variação espectral da ZnTPPS na presença de 3GD- -Efeito da Concentração.

Tabela 5. Máximos de absorção e emissão da ZnTPPS na presença do monômero 3GD - Efeito da concentração de 3GD

Amostra [3GD] (mol.dm ⁻³)	Absorção λ (nm)			Emissão λ (nm)	
	Soret	Q(1,0)	Q(0,0)	Q(1,0)	Q(0,0)
Zps 0	2,39 (426)	0,088 (560)	0,046 (598)	1,36x10 ⁵ (607)	1,22x10 ⁵ (659)
zps3GD ₁ 3.33x10 ⁻⁶	1,65 (430)	0,070 (564)	0,048 (608)	7,86x10 ⁴ (613)	7,05x10 ⁴ (666)
zps3GD ₂ 5.20x10 ⁻⁶	1,72 (432)	0,067 (566)	0,047 (608)	8,28x10 ⁴ (614)	7,04x10 ⁴ (666)
zps3GD ₃ 9.88x10 ⁻⁶	1,87 (432)	0,073 (566)	0,052 (608)	9,48x10 ⁴ (612)	7,55x10 ⁴ (665)
zps3GD ₄ 3.33x10 ⁻⁵	1,77 (432)	0,075 (564)	0,049 (606)	1,12x10 ⁵ (609)	1,02x10 ⁵ (660)

[ZnTPPS] = 5,06 μmol.dm⁻³; λ_{exc} = 560nm.

Com base nos dados apresentados nas tabelas acima pode-se dizer que a magnitude da interação entre a ZnTPPS e as diversas gerações obedece a mesma ordem observada anteriormente, $2GD > 1GD > 3GD > 0GD$.

Porém, a interação mais efetiva entre a ZnTPPS e as diferentes gerações de dendrímero, não ocorre na concentração limite proposta inicialmente, mas a uma concentração 10 vezes menor das gerações dendriméricas 1GD, 2GD e 3GD, e a uma concentração entre 6 e 7 vezes menor para o monômero 0GD. Nas tabelas acima, essas concentrações correspondem às soluções $zpsnGD_1$ para 1GD, 2GD e 3GD, e $zps0GD_2$ para o monômero.

Nestas condições de concentração, os espectros de emissão apresentam maior supressão da fluorescência, além de deslocamentos batocrômicos mais acentuados dos respectivos máximos de emissão. Os espectros UV-Vis também apresentam uma diminuição acentuada da absorção, sem apresentar deslocamento tão acentuado dos respectivos máximos de absorção.

É importante observar que, para os experimentos com as gerações 1GD, 2GD e 3GD, a concentração é mais baixa que a proposta inicialmente, mas o número de sítios positivos se mantém constante ao longo das gerações e 7 vezes mais elevado que o número de sítios negativos da ZnTPPS. Para o monômero 0GD, essa relação apresenta corresponde a 12 vezes.

Uma explicação preliminar para os dados obtidos é que, a interação entre espécies de cargas opostas é desfavorecida pelo aumento da força iônica do meio. Logo, a interação entre a porfirina e os dendrímeros em concentrações mais baixas é mais efetiva, visto que a força iônica do meio é menor.

Com relação à magnitude da interação ao longo das gerações dendriméricas estudadas, pode-se dizer claramente, que ocorrem dois tipos de interação. A interação ZnTPPS/2GD, ZnTPPS/1GD e a interação ZnTPPS/0GD, ZnTPPS/3GD.

No primeiro caso, nota-se que além da supressão acentuada da fluorescência, ocorre uma inversão na relação das intensidades dos máximos de emissão da ZnTPPS. Este comportamento pode ser decorrente da estrutura das gerações 1GD e 2GD. Apesar destas gerações apresentarem uma estrutura menos ramificada, com menor número de cavidades, apresentam também menor concentração superficial de carga,

tornando suas cavidades mais acessíveis, e favorecendo uma interação do tipo host-guest. Esta interação entretanto, deve alterar a simetria da molécula, modificando as transições $a_{1u} \rightarrow e_g$ e $a_{2u} \rightarrow e_g$, fato que explica as variações espectrais observadas.

A geração 3GD apresenta-se altamente ramificada e com maior número de cavidades^{2, 7}. Porém, devido ao impedimento estérico decorrente desta estrutura ramificada e da elevada concentração de carga superficial, a interação do tipo host-guest é desfavorecida, propiciando a interação entre a ZnTPPS e as cargas superficiais da molécula.

Essa argumentação é baseada no fato de que a interação ZnTPPS/3GD apresenta o mesmo perfil espectral que a interação ZnTPPS/0GD. Uma vez que a estrutura do monômero não é ramificada e não apresenta cavidades, a interação ZnTPPS/0GD é predominantemente superficial. Como a superfície da 3ª geração dendrimérica apresenta maior concentração de carga superficial, a interação ZnTPPS/3GD é mais pronunciada que a interação ZnTPPS/0GD, porém de mesma natureza.

II.3.2. Propriedades do Estado Excitado Triplete

Os resultados preliminares obtidos a partir dos experimentos de laser flash photolysis realizados em equilíbrio com o ar atmosférico encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Variação do tempo de vida do estado excitado triplete da ZnTPPS na presença das diferentes gerações do dendrímero policationico

Amostra [GD] (mol.dm ⁻³)	τ_{T1} (μ s)	τ_{T2} (μ s)
zps 0	1,04	--
zps0GD $5,14 \times 10^{-4}$	1,23	--
zps1GD $1,67 \times 10^{-4}$	1,69	7,71
zps2GD $7,17 \times 10^{-5}$	1,63	7,71
zps3GD $3,41 \times 10^{-5}$	2,13	--

[ZnTPPS] = $5,05 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

A Figura 11 e a Figura 12 apresentam a variação da absorção em função do tempo para a ZnTPPS e para a ZnTPPS na presença das diferentes gerações de dendrímero estudadas.

Figura 11. Decaimento do estado excitado triplete da ZnTPPS em função do tempo. Solvente: DMF. $\lambda_{\text{abs}} = 460\text{nm}$.

Figura 12. Decaimento do estado excitado triplete dos sistemas ZnTPPS/GD em função do tempo. Solvente: DMF. $\lambda_{abs} = 460\text{ nm}$.

Em DMF em equilíbrio com o ar atmosférico, o tempo de vida do estado excitado triplete da ZnTPPS corresponde a $1,04\mu\text{s}$.

Na presença de 0GD, não se observou um aumento significativo no valor de τ_T . Por outro lado, na presença de 3GD, o valor do tempo de vida do estado triplete é duas vezes maior que o valor de τ_T da ZnTPPS em solução.

Os decaimentos analisados para a ZnTPPS e para os sistemas ZnTPPS/0GD e ZnTPPS/3GD são monoexponenciais e os valores de τ_T permaneceram constantes, independentemente do comprimento de onda de monitoramento da espécie transiente.

Observa-se no entanto, uma mudança de comportamento do estado triplete da ZnTPPS na presença da 1ª e 2ª gerações do dendrímero. Para os sistemas ZnTPPS/1GD e ZnTPPS/2GD são observados decaimentos biexponenciais, regidos pela expressão $I = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$, independentemente do comprimento de onda de monitoramento ou da concentração da amostra.

Na presença de 1GD e 2GD observa-se ainda um aumento de aproximadamente 50% do valor de τ_{T1} da ZnTPPS e o surgimento de um novo decaimento que apresenta valor de τ_{T2} igual a 7,71 μ s. Observa-se também que na presença de 1GD ou 2GD os valores de τ_T obtidos são similares.

A variação nos valores de τ_T , à medida que se altera a geração do dendrímero utilizada, pode ser explicada levando-se em consideração o tipo de interação que ocorre entre a ZnTPPS e o dendrímero.

A partir dos dados de espectroscopia eletrônica de absorção e emissão pode-se dizer que a interação ZnTPPS/0GD é semelhante à interação ZnTPPS/3GD.

Nesses casos, a interação entre a ZnTPPS e as gerações 0GD e 3GD é preferencialmente superficial, uma vez que a geração 0GD não é ramificada e não apresenta cavidades, e por outro lado, a geração 3GD apresenta-se altamente ramificada, porém suas cavidades são obstruídas desfavorecendo uma interação do tipo host-guest.

A representação esquemática da interação entre a ZnTPPS e 0GD e 3GD é apresentada na Figura 13.

Figura 13. Representação esquemática da interação ZnTPPS/0GD e da ZnTPPS/3GD.

O valor de τ_T na presença de 0GD não apresentou variação significativa comparando-se com o valor de τ_T da ZnTPPS em DMF.

No entanto, o aumento observado na presença de 3GD deve ser consequência da maior viscosidade de meio⁸. O estado excitado triplete da porfirina é suprimido pelo O_2 molecular presente em solução. Uma vez que este processo é difusional, a maior viscosidade do meio diminui a difusão das espécies em solução, tornando o processo de supressão do estado excitado triplete da porfirina menos efetivo. Conseqüentemente, a ZnTPPS apresenta maior tempo de vida do estado triplete na presença de 3GD.

Ainda com base na variação observada nos espectros de absorção e emissão, pode-se dizer que a interação ZnTPPS/1GD é semelhante a interação ZnTPPS/2GD.

Nesses casos, apesar da estrutura do dendrímero ser ramificada, suas cavidades são mais acessíveis que no caso de 3GD, o que deve favorecer uma interação do tipo host-guest. Deve-se ressaltar no entanto, que deve haver também uma interação superficial ZnTPPS/1GD e ZnTPPS/2GD. Essa possibilidade de interação com regiões diferentes do dendrímero é responsável pelos decaimentos biexponenciais observado.

A representação esquemática da interação ZnTPPS/1GD e ZnTPPS/2GD é apresentada na Figura 14.

Figura 14. Representação esquemática da interação ZnTPPS/1GD e da ZnTPPS/2GD.

Com base no tipo de interação proposta acima, pode-se dizer então que os valores de τ_{T1} obtidos correspondem à ZnTPPS que interage com as cargas superficiais do dendrímero, uma vez que estes valores de τ_{T1} são intermediários aos valores de τ_{T1} obtidos na presença de 0GD e 3GD, e são dependentes da viscosidade do meio.

Por outro lado, os valores de τ_{T2} obtidos correspondem à ZnTPPS inserida nas cavidades da estrutura dendrímica. Nesse caso, a estrutura globular do dendrímero impede o encontro efetivo da porfirina com o O₂ molecular. Sendo assim, o estado excitado triplete da ZnTPPS é suprimido de maneira menos eficiente, justificando o maior valor de τ_{T2} para moléculas de ZnTPPS que apresentam uma interação do tipo host-guest com os dendrímeros 1GD e 2GD.

II.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos de interação entre a ZnTPPS e os dendrímeros policatiônicos indicam que o tipo de interação ZnTPPS/GD é dependente da geração do dendrímero utilizada.

Estruturas maiores parecem favorecer interações com a superfície do dendrímero, devido ao impedimento estérico decorrente do maior número de ramificações presentes na estrutura.

Estruturas intermediárias, como das gerações 1GD e 2GD favorecem tanto a interação entre a ZnTPPS e as cargas superficiais do dendrímero, como interações do tipo host-guest entre a porfirina e as cavidades presentes na estrutura dendrímica.

II.5. BIBLIOGRAFIA

1. Tomalia, T. A.; Naylor, A. M.; and Goddard III, W. A., *Angew. Chim. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138, 1990.
2. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; and Vogtle, F., *Dendritic Molecules*, New York, 1996.
3. Miedaner, A.; Curtis, C. J.; Barkley, R. M.; and DuBois, D. L., *Inorganic Chemistry*, **33**, 5482, 1994.
4. Cherestes, A. and Engel, R., *Polymer*, **35**, 3343, 1994.
5. Jansen, J. F. G. A.; Meyer, E. W.; and van der Berger, E. M. M. B., *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 4417, 1995.
6. Denti, G.; Campagna, S.; Serroni, S.; Ciarro, M.; and Balzani, V., *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 2944, 1992.
7. Naylor, A. M.; Goddard III, W. A.; Kiefer, G. E.; and Tomalia, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2339, 1989.
8. Morishima, Y.; Saegusa, K.; and Kamachi, M., *J. Phys. Chem.*, **99**, 4512, 1995.