UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS N-ALQUILPIRIDIL
SUBSTITUÍDAS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SUBSTITUINTES
ALQUÍLICOS EM PROCESSOS DE FOTOSSENSIBILIZAÇÃO.

G I A N L U C A C A M I L L O A Z Z E L L I N I
Tese de Doutorado

PROF. OSVALDO A. SERRA
Orientador

SÃO PAULO
1992

**"SÍNTESE DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS
N-ALQUILPIRIDIL SUBSTITUÍDAS: ESTUDO DA INFLUÊNCIA
DOS SUBSTITUINTES ALQUÍLICOS EM PROCESSOS DE
FOTOSSENSIBILIZAÇÃO"**

GIANLUCA CAMILLO AZZELLINI

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
Ciências - Química Inorgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra
IQ-USP
(Orientador)

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
IQ-USP

Profa. Dra. Adelaide Faljoni Alário
IQ-USP

Prof. Dr. ~~Glaico~~ Chiericato Jr.
FFCLRP-USP

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
IQ-UNESP-Araraquara

SÃO PAULO, SP

18 DE SETEMBRO DE 1992

*As mulheres da minha Vida,
Lina, Amélia e Verônica.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Serra pela amizade e por ter me ensinado como proceder nos momentos difíceis.

A prof^a Yassuko pela iniciação na química das porfirinas e por ser uma pessoa "tão legal".

A minha família: ao pai Ettore por ter sido democrático permitindo e apoiando minhas decisões; a "mama" Lina pela sua dedicação e amor a minha pessoa, assim como pelo exemplo de dinamismo e coragem que me foram e são de grande valia; as "manas" Silvana e Patrizia por suportarem minhas "pentelhações" e torcerem por mim e a "nona" Helena pelo apoio, carinho e por ser um exemplo de vida e coragem.

A Amélia pelo seu amor e por participar tão intensamente de minha vida. E também pela sua enorme paciência em ler este trabalho assim como pela confecção da maioria das figuras.

A Verônica por dar um sentido especial em minha vida.

Aos profs. Massayoshi Yoshida, Fernando Rei Ornellas e José Manuel Riveros Nigra por possibilitarem uma conclusão tranquila deste trabalho apesar das cobranças provenientes dos prazos para o término do mesmo.

Aos amigos de laboratório em Ribeirão Preto com os quais partilhei bons e maus momentos profissionais e pessoais. Lauro, Shirley, Koiti, Ynara, Margarida, Formiga, Soraya, Marilda, Ieda e Idécio.

A Shirley pelos incansáveis "por quês", que ajudaram a manter ativos meus neurônios e pela amizade especial.

Ao Koiti pelo incentivo, amizade e exemplo de dedicação.

Ao prof. José Norberto Callegari da Fac. de Ciências Farmacêuticas de Rib. Preto por ter me fornecido os haletos de alila e benzila com os quais realizei os primeiros testes de reatividade, e pelas palavras de incentivo desde a iniciação científica.

Ao prof. Elia e aos seus "pupilos", Pavanin, Zênis, Zeiki, Adélia, Roberto pela amizade e momentos de descontração e principalmente a Malu pelo alto astral.

Ao prof. Glaico pela utilização do equipamento de voltametria cíclica e principalmente pelo incentivo a minha formação.

Ao seu Aparício pelas palavras de incentivo principalmente durante os meus períodos de trabalho em horários "pouco convencionais".

Aos professores e funcionários do Depto. de Química da FFCL - RP que contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Tonholo, Paulo Tubarão, Valdir, Alcino e Valnice entre outras coisas: pelas pichações, bebedeiras, sequestro da impressora, pela gastronomia, pelas festas e pela contribuição nas aulas "trote".

A Dona Irene pelos "rangos caprichados" e pela amizade.

Aos companheiros de "República" Ulisses, Wagner, Jeni, Éber, Formiga, Koiti, Pellegrino e Sérgio.

Aos amigos do B2-T: Cristina, Fátima Paredes D'Oliveira, Cleo-Cleo, Alfredo B. Huck, Izilda (comilona), Aninha, Morino, Denise, Fabinho, Flávio (Computer Man), Cecília Cipriano, Alberto Bolanos (Mi Grande Amigo), Schimitz, Virginia, Lisete, Marco e a Vera.

A Isaura e a Rosana pela amizade e pelo calor humano que trouxeram ao B2.

A Ivone pela torcida durante o processo de escrita deste trabalho e por ser uma pessoa tão simplesmente sincera.

A Cida por ter quebrado inúmeros galhos e pela amizade.

A Teka por ter partilhado e ajudado no começo de minhas atividades didáticas, assim como pelo seu incentivo e amizade.

A Sandra Mutarelli por ter me ajudado tanto, em tantas coisas, que fica até difícil relacionar e agradecer da forma devida.

A prof^a. Viktória por ter se interessado pelos meus problemas, contribuindo muito para solucioná-los e sobretudo pela sua amizade.

Ao prof. Henrique pela utilização "incondicional" de seu laboratório, e pelo seu incentivo.

As prof^{as} Ana Maria Ferreira e Neyde pela utilização do seus laboratórios e equipamentos, assim como pela amizade.

Ao prof. Ernesto pelo exemplo de respeito aos que iniciam a carreira Universitária, e incentivo.

As prof^{as} Reiko e Wanda e ao prof. Peter pela amizade e companheirismo.

A prof^a. Elizabeth de Oliveira pelas medidas de absorção e emissão atômica.

Ao prof. Hermi Felinto pelo calor humano, palavras de incentivo e não ter poupado esforços para me ajudar no que fosse preciso.

Ao prof. Renato e a prof.^a Lillian pelo relacionamento agradável, direto e sincero e por tornarem os meus encargos didáticos menos árduos no primeiro semestre deste ano.

A prof.^a Adelaide por ter sugerido o trabalho com DOPA-melanina, ter fornecido os reagentes para a síntese do polímero e por vários questionamentos feitos por ocasião do exame de qualificação, que muito contribuíram para o aperfeiçoamento da versão final da Tese.

Ao prof. Amando Ito pela amizade e que através de sua atitude democrática permitiu um trabalho de colaboração "simbiótico".

Aos Profs. Yoshio Kawano e Bonilha pela utilização dos tensiômetros e pelo incentivo constante.

Ao prof. Vladimir Kusmin, pela sua amizade e por ter contribuído para a minha formação em sua visita "Flash" ao Instituto .

Ao profs. Toscano, Hernan, Iolanda e Pedro Araújo pela utilização de seus laboratórios e pelo apoio.

A prof.^a Liliana Marzoratti por ter me fornecido vários reagentes e pela sua simpatia e amizade.

Ao prof. Paulo Abrahamsohn do Instituto de Ciências Biomédicas - USP, pela obtenção das fotografias de microscopia eletrônica dos catalisadores coloidais.

Aos amigos do B10 - B12: Mercedes, Cristina, Lígia, Anselmo, Hioka, Marcelo (Gaúcho), Jaime, Lique, Wille, Fábio, Maurício, Deise, Ivan, Carmen, Carminha e Sérgio pela amizade e convivência descontraída e principalmente ao Xud's - Cousin (prof. Mário Politi) pela sua parte pessoal e ter me auxiliado nos experimentos de flash photolysis.

A prof^a Miuaco por tudo que me ensinou.

Ao casal amigo "desde" Rib. Preto Neuzinha e Zé "Bidú".

A Silvia Helena por me transmitir parte de sua tranquilidade, amenizando os meus momentos não "tranquilos".

Ao Malta pela aquisição dos espectros de infra-vermelho e pelos papos cabeça.

A todos os técnicos do B1-T pelo incentivo e amizade.

Aos amigos do B4-S : Paulinho, Paulinha Brotero, Rita, Farah, Ana, Tereza, Laura, Ourides, Harold, Gentil e Luzia por me integrarem ao Instituto durante o período dos cursos de pós-graduação e principalmente pela amizade, incentivo e ajuda que persistem até hoje.

Aos profs. Klaus e Koshur. por diversos papos interessantes e descontraídos.

Ao Cláudio Donicci pela amizade e dedicação demonstradas a mim e a minha família.

A Marlene e Alzilene pelo carinho e formatação das referências.

A Alice pelo interesse em me ajudar e amizade demonstrada desde o meu ingresso no Departamento.

A todos os funcionários do IQ em especial ao Jailton e Francisco pela dedicação e amizade, ao Rubens e Ana, a Carminha, ao pessoal da Marcenaria e apesar das nossas discussões constantes ao seu Porto.

A Maria Helena por ser a "chorona" mais simpática que conheço.

Ao Murillo por lembrar-se sempre e procurar ajudar, mesmo a distância o seu "prof. de Química Geral".

Ao Rodrigo pela ajuda na parte experimental no final da Tese e por trazer o ânimo (necessário) dos que iniciam um trabalho na química de porfirinas.

Ao Jorge pela amizade e por tornar o clima do laboratório menos monótono, incentivando discussões quase "intermináveis".

A Florinda pela agradável companhia e principalmente por estar transformando o Jorge em uma pessoa "cada vez mais flexível"

Aos amigos do LEM em particular a Dalva.

Aos amigos do IEAv Ester, Orlando e Francisco (Baiano) pela acolhida em minhas visitas, e por tentarem tornar o meu caminho menos pedregoso.

Ao Cassius e ao Chico Saito pelo companheirismo e comportamento irreverente que foram muito importantes desde a minha chegada ao IQ.

Aos "Quatro Cavaleiros do Apocalipse", Pistache, Pijama, China e Jaime pela amizade desde os tempos da QFL-613.

Aos alunos que muito tem me ensinado com as suas perguntas.

A algumas dificuldades que muito contribuíram para o meu engrandecimento.

A FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

E finalmente um agradecimento muito, muito especial aos que "simplesmente não atrapalharam".

RESUMO

Foram sintetizadas duas novas classes de porfirinas aquosolúveis pela quaternização dos resíduos piridínicos da TPyP empregando haletos de benzila e alila.

Os produtos dessas reações de quaternização TBzPyP e TAlPyP, são mais facilmente obtidos que a TMPyP, exigindo menores tempos de reação e menores quantidades de agente alquilante para que a quaternização total da TPyP seja efetuada. Esse procedimento surge como uma rota alternativa para a obtenção de porfirinas aquosolúveis e vale-se da alta estabilidade dos cátions benzílicos e alílicos.

Os respectivos complexos de zinco e paládio foram obtidos da reação de quaternização de ZnTPyP e PdTPyP ou por reações de metalação de TBzPyP e TAlPyP.

As bases livres e os metalocomplexos foram estudados quanto às suas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotoquímicas.

Os novos derivados apresentam deslocamentos batocrômicos das posições dos máximos de absorção e emissão se comparados com a série metil-piridil substituída, indicando a existência de efeitos eletrônicos e vibracionais dos substituintes sobre o sistema Π do macrociclo.

Os dados espectroscópicos mostram evidências de que as bases livres encontram-se em solução aquosa no estado agregado, provavelmente formando dímeros em concentrações superiores a cerca de $5,0 \times 10^{-7}$ M.

A presença de detergentes aniônicos altera significativamente tanto a posição dos máximos de absorção como de emissão mostrando que além dos aspectos eletrostáticos fatores hidrofóbicos-hidrofílicos fazem-se presentes na interação de surfactantes com os derivados porfirínicos.

O comportamento eletroquímico dos derivados benzílicos e alílicos também é diferenciado com relação aos derivados metílicos, sendo observadas maiores separações entre os picos anódico e catódico. Estas diferenças devem-se, provavelmente ao maior caráter hidrofóbico destes derivados, que originam interações específicas nos processos eletródicos.

Os tempos de vida do estado excitado triplete das zinco porfirinas, ZnTMPyP, ZnTBzPyP e ZnTAlPyP foram medidos utilizando-se a técnica de flash-photolysis, sendo que todas apresentam tempos de vida da ordem de 1 ms.

A fim de estudar reações de transferência de elétrons fotoinduzidas entre os novos derivados porfirínicos e aceptores adequados em sistemas de clivagem da água (p. ex. metilviologênio), catalisadores coloidais de platina foram preparados pela redução de Pt(IV) ou Pt(II) a Pt(0), e as dimensões do colóide foram estimadas por microscopia eletrônica, sendo obtidas partículas coloidais de 30-40 Å. A concentração de platina foi determinada por emissão atômica ou por compleximetria.

Estudou-se a interação de porfirinas e metaloporfirinas com o polímero sintético da melanina, utilizando-se a técnica de emissão de fluorescência.

Verificou-se que a presença de metais coordenados à porfirina assim como a presença de grupos com maior caráter hidrofóbico acentuam a interação implicando em maior especificidade destes derivados, característica essa apropriada para a utilização destas moléculas em terapia fotodinâmica.

Foi determinada a CMC em pH = 1,00 de um derivado porfirínico surfactante, sendo que a partir de $1,0 \times 10^{-4}$ M ocorre a micelização. Este é o primeiro exemplo de auto-agregação de uma porfirina sintética em um meio onde não participam solventes orgânicos.

ABSTRACT

In the present work two new classes of water soluble porphyrins were prepared by the quaternization of the TPYP pyridinic groups employing benzyl and allyl halides.

The products of these quaternization reactions, TBzPyP and TAlPyP, are easier to obtain than TMPyP because they require smaller amounts of alkylating agents and a less period of reaction to achieve the pyridinic quaternization. This method is an alternative route in obtaining water soluble porphyrins and is based on the high stability of the benzylic and allylic cation. The corresponding zinc and palladium complexes were obtained by quaternization reactions of ZnTPyP and PdTPyP or by metallation reactions of TBzPyP and TAlPyP.

The free bases and metallocomplexes studies were carried out taking to account their spectroscopic, electrochemical and photochemical properties.

The new derivatives exhibit bathochromic shifts in the absorption and emission position bands when compared with the methyl-pyridinium derivatives, these data indicate the existence of electronic and vibrational effects of the substituents on the macrocyclic π system.

The spectroscopic data show evidences that the free bases are like aggregates in aqueous solution, probably forming dimers in the concentration range of $5,0 \times 10^{-7}$ M.

The presence of anionic detergents alter deeply the spectroscopic properties, showing that hydrophobic-hydrophilic factors in addition of electrostatic factors are present in the interaction of the surfactant with the porphyrinic derivatives.

The electrochemical behavior of the benzylic and allylic derivatives are different when compared with the methylic derivatives, where it was observed greater separation between the anodic and cathodic peaks. The observed differences are probably due to specific interactions of the more hydrophobic derivatives in electrode processes.

The triplet excited state lifetimes of the zinc derivatives, ZnTMPyP, ZnTBzPyP e ZnTAlPyP mesured employing flash-photolysis thecnics were c.a. 1 ms.

The synthesis of colloidal platinum catalyst was achived by slight modification of the literature methods, and the size of the majority particules determined by electron microscopy are around 30-40 Å.

The interaction between porphyrins and metalloporphyrins with the synthetic melanin polymer was studied employing fluorescence emisson. The presence of coordinate metals and the presence of more hidrophobic groups attached at the porphyrin ring originate greater specificity by the polymer, which make them possible photosensitizers in photodynamic therapy.

It was also determined the CMC of a surfactant funtionalized zinc porphyrin in aqueous medium at pH = 1.00. This derivative form micellar assemblies at $1,0 \times 10^{-4}$ M, and is the first example of self aggregation of a synthetic porphyrin in a non-organic medium.

Organização da Tese - Nomenclatura

Este trabalho contém seis Capítulos e quatro Apêndices.

Todos os Capítulos, excetuando-se o Capítulo I cuja finalidade é mostrar ao leitor os princípios básicos dos sistemas homogêneos de Conversão de Energia Luminosa, são divididos em quatro itens: Introdução, Parte Experimental, Resultados-Discussão e Bibliografia. Nos Apêndices, os respectivos tópicos são abordados analogamente aos Capítulos exceto que não apresentam uma Introdução.

A procedência, síntese e purificação dos reagentes e solventes mencionados na Parte Experimental dos Capítulos encontram-se descritos em "ordem alfabética" no Apêndice I. Deve-se lembrar que os reagentes que foram sintetizados encontram-se descritos como sub-itens dos itens Sínteses e não em ordem alfabética, por exemplo, Acetato de Paládio encontra-se em Síntese dos Compostos de Paládio.

Para um melhor entendimento dos Resultados e Discussão do Capítulo II (Sínteses de Porfirinas e Metaloporfirinas), recomenda-se a leitura da Introdução do Capítulo III (Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível e Propriedades de Emissão), uma vez que a técnica de absorção eletrônica foi utilizada para a identificação dos produtos porfirínicos.

Abaixo é mostrado o sistema de numeração do anel porfirínico segundo a Comissão de Nomenclaturade Química Biológica da IUPAC (*J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5581 (1960)).

As posições 5, 10, 15 e 20 são também denominadas de posições "meso". O termo "base livre" usado no texto corresponde a porfirina que apresenta os hidrogênios nas posições 21 e 23, enquanto que o termo "porfirina diácida" corresponde a porfirina que além dos hidrogênios nas posições 21 e 23, apresenta os nitrogênios 22 e 24 protonados. Por metaloporfirina entende-se o macrociclo porfirínico onde os hidrogênios das posições 21 e 23 são substituídos por um íon metálico, que se encontra coordenado aos quatro nitrogênios pirrólicos.

Maiores detalhes da Nomenclatura IUPAC de porfirinas e metaloporfirinas, assim como da nomenclatura usual, encontra-se no trabalho de Bonnett (R. Bonnett in "The Porphyrins", editor D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol. I Cap. 1.).

Abaixo são mostrados os Substituintes presentes nas porfirinas naturais mencionadas neste trabalho; como todas porfirinas naturais apresentam hidrogênios nas posições meso, estas posições não se encontram mencionadas abaixo por simplificação:

Nome	Posições na Porfirina							
	2	3	7	8	12	13	17	18
Protoporfirina IX	Me	V	Me	V	Me	P	P	Me
Uroporfirina I	A	P	A	P	A	P	A	P
Uroporfirina III	A	P	A	P	A	P	P	A
Coproporfirina I	Me	P	Me	P	Me	P	Me	P
Coproporfirina III	Me	P	Me	P	Me	P	P	Me
Mesoporfirina IX	Me	Et	Me	Et	Me	P	P	Me
Hematoporfirina	Me	Het	Me	Het	Me	P	P	Me

A = $-\text{CH}_2\text{COOH}$, Et = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, Me = $-\text{CH}_3$, P = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,
 V = $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ e

R	M	ABREVIATURAS
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H $\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$ $\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$	TMPyP ZnTMPyP PdTMPyP
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H $\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$ $\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$	TBZPyP ZnTBZPyP PdTBZPyP
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H $\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$ $\overset{\text{II}}{\text{Pd}}$	TAIPyP ZnTAIPyP PdTAIPyP
$R_1 = R_2 = R_3 =$,	$\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$	ZnCyPyP
$R_4 =$
$R_1 = R_2 = R_3 =$,	$\overset{\text{II}}{\text{Zn}}$	ZnCyTrisMPyP
$R_4 =$

R	M	ABREVIATURAS
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H	TPP
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H	TSPP
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 =$	H, H	TAPP

ABREVIATURA	M
TPyP	H, H
ZnTPyP	Zn ^{II}
PdTPyP	Pd ^{II}

ABREVIATURA
ESTRUTURA

DOPA

EDTA

TRITON X-100

SDS

CTAB

ABREVIATURA

NOME da PORFIRINA

TPyP	5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirina
ZnTPyP	5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirina Zinco (II)
PdTPyP	5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirina Paládio (II)
TMPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)- porfirina
ZnTMPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)- porfirina Zinco (II)
PdTMPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)- porfirina Paládio (II)
TBzPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)- porfirina
ZnTBzPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)- porfirina Zinco (II)
PdTBzPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-benzilpiridínio-4-il)- porfirina Paládio (II)
TAlPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-alilpiridínio-4-il)- porfirina
ZnTAlPyP	5,10,15,20-Tetrakis(1-alilpiridínio-4-il)- porfirina Zinco (II)
ZnCyPyP	5-(1-hexadecilpiridínio-4-il)-10,15,20- tris(4-piridil)-porfirina Zinco (II)
ZnCyTrisMPyP	5-(1-hexadecilpiridínio-4-il)-10,15,20- tris(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Zinco (II)

TPP	5,10,15,20-Tetrakis(fenil)porfirina
TAPP	5,10,15,20-Tetrakis(trimetilaminofenil)- porfirina
TSPP	5,10,15,20-Tetrakis(sulfonatofenil)- porfirina

I. INTRODUÇÃO - SISTEMAS DE CONVERSÃO DE ENERGIA	
LUMINOSA.....	1
I.1 Fotossíntese.....	1
I.2 Sistemas Artificiais de Conversão de Energia	
Solar.....	5
I.3 Objetivos.....	15
Bibliografia.....	16
 II. SÍNTESE DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.....	18
II.1 Introdução.....	18
II.2 Parte Experimental.....	26
II.2.1 Sínteses.....	26
II.2.2 Caracterização dos Produtos.....	34
II.3 Resultados e Discussão.....	36
II.3.1 TPyP e ZnTPyP.....	36
II.3.2 Testes de Reatividade de ZnTPyP com Haletos	
de Alquila Secundários e Terciários.....	36
II.3.3 Reações com Haletos de Benzila e Alila.....	43
II.3.4 ZnCyPyP.....	47
II.3.5 ZnCyTrisMPyP.....	51
II.3.6 Compostos Porfirínicos de Paládio.....	54
II.3.7 Caracterização dos Compostos.....	57
II.3.7.1 Análise Elementar.....	57
II.3.7.2 Infravermelho.....	60
Bibliografia.....	66
 III. ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	
E PROPRIEDADES DE EMISSÃO.....	70
III.1. Introdução.....	70
III.1.1 Considerações Gerais sobre os Espectros Ele-	
trônicos de Porfirinas e Metaloporfirinas....	70
III.1.2 Emissão de Porfirinas e Metaloporfirinas.....	76
III.1.3 Moléculas Anfifílicas - Micelas.....	87

III.2 Parte Experimental.....	91
III.3 Resultados e Discussão.....	93
III.3.1 Espectros de Absorção.....	93
III.3.2 Propriedades de Emissão.....	102
III.3.2.1 Características Gerais dos Espectros de Luminescência.....	102
III.3.2.2 Propriedades Fotofísicas do Estado Excitado Singlete.....	109
III.3.4 Influência de Surfactantes nas Propriedades de Absorção e Emissão de Porfirinas e Metalopor- firinas.....	122
III.3.4.1 Bases Livres.....	122
III.3.4.2 Metaloporfirinas.....	131
III.3.4.3 Fosforescência de Zinco porfirinas na presença de SDS.....	140
Bibliografia.....	142
 IV. ESTUDOS ENVOLVENDO O ESTADO TRIPLETE DE METALOPORFIRINAS.....	150
IV.1 Introdução.....	150
IV.2 Parte Experimental.....	153
IV.2.1 Flash Photolysis.....	153
IV.2.2 Medidas Fotoquímicas.....	154
IV.3 Resultados e Discussão.....	159
IV.3.1 Determinação dos Tempos de Vida e Espectros T-T.....	159
IV.3.2 Fotorreações.....	163
Bibliografia.....	176
 V. CATALISADORES COLOIDAIIS DE PLATINA METÁLICA.....	179
V.1 Introdução.....	179
V.2 Parte Experimental.....	182
V.2.1 Sínteses.....	182
V.2.2 Caracterização.....	183
V.3 Resultados e Discussão.....	184
Bibliografia.....	192

VI. ESTUDOS DA INTERAÇÃO PORFIRINA - MELANINA.....	194
VI.1 Introdução.....	194
VI.2 Parte Experimental.....	198
VI.2.1 Síntese de DOPA-Melanina.....	198
VI.2.2 Estudos de Absorção Eletrônica e Fluorescência de Porfirinas e Metaloporfirinas na Presença de DOPA-Melanina.....	199
VI.3 Resultados e Discussão.....	199
Bibliografia.....	213

APÊNDICES

I. PURIFICAÇÃO DE REAGENTES E SOLVENTES.....	215
II. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	224
III. ESTUDOS DOS DERIVADOS PORFIRÍNICOS ANFIFÍLICOS.....	232
IV. DETERMINAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR CROMATOGRAFIA GASOSA.....	242

Capítulo I

Introdução - Sistemas de Conversão de Energia Luminosa

I.1 Fotossíntese [1-3]

A luz proveniente do Sol é a fonte direta e indireta de praticamente toda a energia metabólica que garante a manutenção da vida em nosso Planeta.

A fotossíntese é o processo pelo qual alguns organismos captam e transformam energia luminosa em energia química que por sua vez é utilizada nas funções vitais destes organismos como crescimento, reprodução, etc. Na fotossíntese das algas e plantas superiores o processo químico global é a conversão de dióxido de carbono e água, em carboidratos e oxigênio (1).

No processo fotossintético participam três tipos de pigmentos distintos: clorofilas, carotenóides e ficobilinas; cujas estruturas são mostradas na Fig.1. A função destes pigmentos consiste em proporcionar aos organismos fotossintéticos um sistema eficiente para a absorção da energia luminosa. As clorofilas são as moléculas que se encontram em maior quantidade entre os pigmentos fotossintéticos, e apresentam bandas de absorção nas regiões de 400-450 e 650 - 700 nm. Os carotenóides e as ficobilinas, também denominados de pigmentos acessórios, por sua vez apresentam bandas de absorção na região de 500 a 600 nm, fazendo com que o aparato fotossintético tenha condições de absorver luz em praticamente toda a extensão da região visível do espectro eletromagnético.

Os pigmentos fotossintéticos formam agregados multimoleculares compostos por centenas de moléculas que mantem-se ligados à membrana tilacóide pela ação de proteínas

Fig. 1 Estrutura dos Pigmentos na Fotossíntese
 a. Clorofila a, b. Caroteno, c. Ficobilina

específicas. Estes agregados multimoleculares, são denominados de unidades fotossintéticas, *fotossistemas* (photosystem - PS) ou ainda de sistema antena, sendo sua principal função captar a energia luminosa e transferi-la para um centro de reação onde iniciam-se uma série de eventos de transferência de elétrons. As plantas superiores são constituídas de dois fotossistemas: fotossistema I e fotossistema II (PS-I e PS-II).

O PS-I é constituído de aproximadamente 250 moléculas de clorofila *a*, clorofila *b* em pequenas proporção e carotenóides. Associado ao PS-I encontra-se uma molécula de um pigmento foto-oxidável denominado de P_{700} , que constitui o centro de reação deste fotossistema.

O PS-II contém clorofila *a*, clorofila *b* e xantofilas, sendo o centro de reação deste fotossistema um pigmento foto-oxidável denominado de P_{680} . Os pigmentos P_{700} e P_{680} recebem esta denominação em função de seus máximos de absorção e acredita-se que sejam clorofilas especiais, provavelmente no estado dimérico.

A Fig. 2 contém o que é conhecido por esquema Z da fotossíntese e mostra a formação de carboidratos no PS-I e de Oxigênio no PS-II. Abaixo são descritas de forma simplificada as etapas principais do esquema Z:

O processo é iniciado pela absorção de um fóton pelos pigmentos do PS-II, e a energia é transferida até o pigmento P_{680} . O pigmento P_{680} excitado transfere um elétron para uma molécula aceptora Q, sendo a seguir reduzido por uma molécula elétron doadora Z. A oxidação de duas moléculas de água transfere elétrons para a Z^{4+} regenerando Z na forma reduzida e formando oxigênio molecular.

A partir de Q os elétrons são transferidos através de uma série de moléculas incluindo uma espécie B ainda não identificada, plastoquinona (PQ) o citocromo f (Cyt_f) até o acceptor terminal do PS-II plastocianina (PC). A plastocianina transfere então elétrons para o PS-I. O pigmento P_{700} excitado através do sistema antena do PS-I transfere então elétrons para um acceptor X. Finalmente, os elétrons são transferidos através de uma série de substâncias redutoras incluindo a

Fig. 2 Esquema Z da Fotossíntese [2].

ferredoxina (FD) e a enzima ferredoxina-NADP⁺ redutase (R) até a molécula fosfato de nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADP⁺), que é reduzida à NADPH. A NADPH reage com trifosfato de adenosina (ATP) na presença de dióxido de carbono originando os carboidratos (CH₂O), e liberando NADP⁺, ADP e fosfato inorgânico. Esta última etapa é conhecida como a "fase de escuro" da fotossíntese, e encontra-se equacionada em (11).

Uma série de porfirinas sintéticas tem sido preparadas com o intuito de melhor entender e ao mesmo tempo procurar reproduzir "in vitro" as etapas da fotossíntese natural [4].

Na fotossíntese natural as moléculas que desempenham as funções de absorção de luz, transferência de energia e de elétrons são ligadas a proteínas e possuem orientações bem definidas no aparato fotossintético. Os modelos artificiais são sintetizados de tal forma que a porfirina encontra-se ligada covalentemente a moléculas elétron aceptoras ou doadoras, onde a distância, orientação e potenciais redox destes grupos podem ser modificados [4].

Alguns exemplos destes modelos são apresentados na Fig. 3.

I.2 Sistemas Artificiais de Conversão de Energia Solar

I.2.1 Sistemas Homogêneos e Micro-heterogêneos

Todos os sistemas de conversão de energia luminosa em algum tipo de energia posteriormente utilizável pelo Homem (calor, eletricidade), são baseados em um princípio simples:

Fig. 3 Estrutura de Porfirinas utilizadas como Modelos Fotossintéticos [4].

A luz fornece a energia necessária para promover uma reação que é termodinamicamente desfavorável ($\Delta G > 0$), e posteriormente parte desta energia é liberada pelos produtos da reação [5]. Em (iii), mostra-se este princípio esquematicamente.

As fotorreações que satisfazem a condição do esquema três, podem ser classificadas em três categorias [6]:

- a) fotodissociação
- b) fotoisomerização
- c) fotorredox

Entre as três categorias acima mencionadas, as reações fotorredox são as mais estudadas, as que apresentam maior similaridade com as reações da fotossíntese natural e que tem apresentado os melhores resultados práticos [4-10].

A Tab. I mostra algumas reações importantes do ponto de vista aplicado, uma vez que as matérias primas são abundantes e de baixo custo.

Tab. I Reações Fotoquímicas Importantes sob o Ponto de Vista da Conversão de Energia Luminosa em Energia Potencial Química [11].

Reação	$\Delta G \text{ (kJ} \times \text{mol}^{-1}\text{)}$
$\text{H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{h\nu} \text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$	237
$\text{CO}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{OH(l)} + 3/2 \text{O}_2$	703
$\text{CO}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_4\text{(g)} + 2 \text{O}_2\text{(g)}$	818
$\text{N}_2\text{(g)} + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \xrightarrow{h\nu} 2 \text{NH}_3\text{(g)} + 3/2 \text{O}_2\text{(g)}$	678

O esquema (iv) mostra um ciclo de fotodecomposição da água, e em (v) e (vi) são mostradas as semi-reações correspondentes a parte oxidativa e redutiva do ciclo, respectivamente.

Os constituintes do ciclo mostrado em (iv) são: um fotossensibilizador (S), um retransmissor de elétrons (R) do fotossensibilizador fotoexcitado (S^*) e catalisadores (Cat.1 e Cat.2) que promovem os processos de transferência de elétrons.

Os fotossensibilizadores mais amplamente utilizados tem sido complexos de Ru (II) com ligantes bipyridínicos [12] e complexos metálicos de porfirinas [13].

As características fotofísicas de uma molécula determinam a sua potencialidade para atuar como um fotossensibilizador, sendo a seguir mencionadas as mais relevantes.

Devido a distribuição espectral da luz solar o fotossensibilizador deve apresentar absorvidades molares elevadas na região de 400 a 800 nm. Os estados excitados reativos devem ter caráter tripleto, visto que apresentam maior tempo de vida que os respectivos estados excitados singlete, permitindo assim um maior número de encontros difusionais entre as moléculas do retransmissor e do fotossensibilizador no estado excitado. O estado excitado tripleto também é preferencial do ponto de vista da separação dos produtos redox. A Fig. 4 mostra as etapas de transferência eletrônica entre um fotossensibilizador excitado (S^*) nos estados singlete e tripleto e um aceptor de elétrons (A).

A etapa inicial representa os produtos redox (íons formados), porém ainda aprisionados pela camada de solvatação. Estes íons podem originar dois caminhos distintos: uma reação térmica reoriginando os reagentes (reação de retorno, onde a constante de velocidade é k_r) ou serem liberados da camada de solvatação comum e originar íons livres com uma camada de solvatação independente, sendo a constante de velocidade deste processo k_e .

Não foram ainda observados produtos fotorredox em quantidade significativa para o processo que envolve o

Fig. 4 Transferência de Elétrons (a) Estado Singlete, (b) Estado Triplete.

fotossensibilizador no estado singlete, visto que a reação de retorno é favorecida por spin. Quando o processo é tripleto faz-se necessário um rearranjo de spin para que ocorra a reação de retorno, permitindo neste intervalo a separação das espécies formadas [14].

Outras propriedades requeridas para os fotossensibilizadores são que o estado tripleto seja formado com alto rendimento quântico e que a molécula não sofra fotorreações paralelas. A Tab. II mostra algumas propriedades fotofísicas dos fotossensibilizadores mais frequentemente utilizados.

Tab. II Propriedades Fotofísicas de Fotossensibilizadores.

Sensibilizador	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	τ_T (μs)	ϕ_T
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	452	0,65	1,00
ZnTMPyP	565	655	0,90
Clorofila-a	661	1000	0,60

$\lambda_{\text{máx}}$ = comprimento de onda máximo de absorção; τ_T = tempo de vida do estado excitado tripleto; ϕ_T = rendimento quântico de formação do estado excitado tripleto.

Como elétron retransmissores (R) são utilizados complexos de Cr^{3+} , Eu^{3+} e V^{3+} [15-17] e principalmente dimetil-viologênio (MV^{2+}) [8].

Apesar de dimetil-viologênio ser o retransmissor mais empregado, a sua utilização em sistemas contínuos é limitada pelos seguintes fatores [8,14,18,19] :

a) A forma reduzida (MV^+), ao contrário da forma MV^{2+} , absorve luz na região do visível, competindo assim com o sensibilizador.

b) MV^{2+} é reduzido na presença de hidrogênio

c) A forma reduzida (MV^+) é instável na presença de oxigênio, ocorrendo a reação mostrada abaixo:

A instabilidade de MV^+ perante oxigênio foi recentemente contornada através da síntese de novos viologênios que apresentam-se estáveis na forma reduzida [20]. Na Fig. 5 encontram-se as estruturas de alguns viologênios.

Os catalisadores utilizados no ciclo redutivo (Cat. 2) assim como suas propriedades são discutidas no Capítulo V. Os catalisadores do ciclo oxidativo (Cat. 1) são óxidos de Rutênio ou Iridio, e a equação que representa a formação de oxigênio é mostrada em (viii):

A etapa catalisada do ciclo oxidativo é mais complicada que a do ciclo redutivo uma vez que a evolução de oxigênio é um processo que envolve a transferência de quatro elétrons, e é dependente do poder oxidante do fotossensibilizador oxidado S^+ .

O ciclo redutivo, que é responsável pela formação de hidrogênio (combustível) pode ser estudado independentemente como mostrado no esquema (ix):

Fig. 5 Estrutura de Viologênios:

a. 1,1'-dimetil[4,4']bipiridíneo (dimetilviologênio)

b. 1,1'-dimetil[4,2';4',4'']terpiridíneo

c. 1,1',1'''-trimetil[4,2';4',4'';6'',4''']
quaterpiridíneo.

No ciclo redutivo um fotossensibilizador S é excitado pela luz, reduzindo um aceptor de elétrons R. A forma reduzida deste aceptor, R^- , transfere elétrons para um catalisador (Cat.2) que reduz a água formando hidrogênio.

O fotossensibilizador oxidado S^+ pode ser reduzido por intermédio de um doador de elétrons D, reoriginando então S para o ciclo. Como a espécie D não é regenerável ela é chamada de agente de "sacrifício", sendo utilizados como agentes de sacrifício EDTA e aminas terciárias como a trietil-amina.

As reações deste ciclo redutivo podem ser separadas nas seguintes etapas:

a) Excitação do fotossensibilizador

b) Transferência de carga

c) Recombinação dos produtos redox em um processo térmico (reação inversa ao processo de transferência de elétrons)

d) Reciclagem do fotossensibilizador por um doador sacrificial de elétrons.

e) Reação catalítica de redução da água

f) Equação global do sistema

Apesar deste ciclo ser operante através de um agente sacrificial, o que em termos práticos é desvantajoso, este tipo de ciclo é de extrema utilidade por permitir o estudo e a otimização das reações de transferência de elétrons heterogêneas envolvendo o catalisador e a água, e as reações de transferência de elétrons entre S e R.

Como os catalisadores redox (Cat.1 e Cat.2), normalmente encontram-se no estado coloidal (vide Capítulo V), e micelas e vesículas são utilizadas para evitar a reação de "retorno", descrita em c (vide Capítulos III e V, e Apêndice III) estes sistemas também são denominados de sistemas de conversão "micro-heterogêneos".

I.3 Objetivos

Como mencionado na Introdução porfirinas e metaloporfirinas tem sido amplamente utilizadas em sistemas de fotoconversão de energia. As porfirinas e metaloporfirinas utilizadas como fotossensibilizadores devem possuir dois pré-requisitos importantes para atuar nestes sistemas de fotoconversão:

a) Aquosolubilidade em amplas faixas de pH.

b) Apresentar cargas positivas, uma vez que fatores eletrostáticos [21] são importantes no processo de separação dos íons gerados na etapa fotoquímica quando o retransmissor de elétrons é dimetil-viologênio.

Porfirinas catiônicas aquosolúveis em amplas faixas de pH, tem sido obtidas pela metilação dos substituintes piridínicos da TPyP. Entretanto estes métodos empregam grandes

excessos molares de agente alquilante; os períodos de reação são longos e a respectiva zinco porfirina (ZnTMPyP), apresenta potencial de oxidação do estado excitado triplete próximo ao limite termodinâmico da redução da água [8,13,22].

Neste contexto o presente trabalho foi desenvolvido no sentido de:

- Estudar rotas sintéticas alternativas na obtenção de porfirinas e metaloporfirinas aquosolúveis e funcionalizadas.
- Investigar a influência dos substituintes alquílicos ligados ao resíduo piridínico da TPyP nas propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e eletroquímicas do macrociclo porfirínico, averiguando a potencialidade dos novos derivados em sistemas de fotoconversão.
- Estudar o comportamento de auto-agregação dos derivados funcionalizados.
- Reproduzir a síntese de catalisadores coloidais de platina
- Averiguar quais são os fatores estruturais relevantes das porfirinas na interação com o polímero de melanina sintético DOPA-melanina, uma vez que vários derivados de porfirinas tem sido utilizados em terapia fotodinâmica, graças a capacidade do estado excitado destas moléculas originarem espécies ativas de oxigênio.

Bibliografia :

1. A. Harriman in "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", editor M. Grätzel, Academic Press, New York, 1983, cap. 6.
2. R. Govindjee, "Scientific American", p.68, dez., (1974).
3. C.S. Andreo e R.H. Vallejos, "Fotosíntesis", Coleção de Monografias Científicas, Departamento de Assuntos Científicos e Tecnológicos da Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, editora E.V. Chesneau, Washington D. C., (1984).
4. D. Gust e T.A. More, "Top. Curr. Chem.", 159, 103 (1991).
5. C. Kutal, R.B. King e R.R. Hautala in "Solar Fuels - Chemical Conversion and Storage", editores C. Kutal, R.B. King e R.R. Hautala, The Humana Press, Clifton, 1979, Cap. 14.
6. C. Kutal, "J. Chem. Educ.", 60, 882, (1983)
7. "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", editor J.S. Connolly, Academic Press, New York, 1981.
8. J. Kiwi, K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, "Struct. Bonding", 49, 37 (1981).
9. T.J. Meyer, "Acc. Chem. Res.", 22, 163 (1989).
10. V. Balzani, F. Barigilletti e L. de Cola, "Top. Curr. Chem.", 62, 1457 (1990).
11. J.R. Bolton, "Science", 202, 705 (1978).
12. A. Juris, V. Balzani, F. Barigilletti, S. Campagna p. Belzer e A.V. Zelewsky, "Coor. Chem. Rev.", 84, 85 (1988).

13. J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter e M.C. Richoux, "*Coord. Chem. Rev.*", **44**, 83 (1982).
14. J.R. Darwent in "*Photogeneration of Hydrogen*", editor A. Harriman, Academic Press, New York, 1983, Cap. 2.
15. P. Keller, A. Moredpour, E. Amoyal e H.B. Kagan, "*Nouv. J. Chim.*", **4**, 377 (1980).
16. O. Micic e M.T. Nemadovic, "*J. Chem. Soc. Faraday 1*", **77**, 919 (1981).
17. J.R. Darwent, ""*J. Chem. Soc. Chem. Comm.*", 798, (1982).
18. O. Johansen, A. Launikonis, A.W. Sasse e D. Wells, "*Aust. J. Chem.*", **34**, 2347 (1981).
19. E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca e M. Grätzel, "*J. Am. Chem. Soc.*", **103**, 6324 (1981).
20. R. Bauer e H.A. Werner, "*Acta Chem. Scand.*", **45**, 669 (1991).
21. A. Harriman e M.C. Richoux, "*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*", **78**, 1873 (1982).
22. K. Kalyanasundaram e M. Neumann-Spallart, "*J. Phys. Chem.*", **86**, 5163 (1982).

Capítulo II

Síntese de Porfirinas e Metaloporfirinas

II.1 Introdução [1]

As porfirinas podem ser sintetizadas a partir de monopirróis [2a], pelo acoplamento de intermediários dipirrólicos [2b], pela ciclização de tetrapirróis [2c] e através de intermediários de oxobilanos [2d].

Fig.1 Estruturas dos intermediários dipirrólicos (A), tetrapirrólicos (B) e oxobilanos (C).

Porfirinas que apresentam os pirróis substituídos são preferencialmente preparadas utilizando-se intermediários di ou tetrapirrólicos, sendo que a síntese dos intermediários geralmente envolve várias etapas e os rendimentos das reações de acoplamento e ciclização para a formação da porfirina são da ordem de 40%.

As porfirinas "meso" substituídas são preferencialmente preparadas a partir de reações de condensação entre monopirróis e benzaldeídos [1a]. Porfirinas tetrasubstituídas na posição meso foram primeiramente preparadas por Rothmund [3] em 1935 pelo aquecimento de uma mistura de pirrol, aldeído e piridina em tubo selado. O rendimento desta reação é da ordem de 5%, e encontra-se como contaminante "clorin" que corresponde a porfirina reduzida nas posições 17 e 18 (17,18-diidroporfirina).

O primeiro a estudar a reação de Rothmund em termos mecanísticos foi Badger [4], e as etapas que vem a seguir ilustram o mecanismo proposto para estas reações segundo Adler e colaboradores [2a].

A espécie reativa formada quando pirrol e aldeído são condensados é o íon carbônio (D) formado quando o aldeído ataca a posição α do pirrol, seguida da perda de água (1)

Este íon carbônio ataca então a posição α livre de outro pirrol e o grupo funcional do segundo pirrol continua a reação (11)

O aumento das cadeias continua produzindo tetrapirrilcarbinois que são formados pela reação entre o intermediário (E) e uma outra molécula do aldeído, sendo que a estrutura (F) representa um dipirrilcarbinol quando o aldeído é o benzaldeído. O aumento da cadeia também leva a formação de polipirróis.

Os tetrapirrilcarbinois de cadeia aberta, os quais podem estar presentes em vários estágios de oxidação sofrem reações de ciclização para formar porfirinogênio (G), clorin (H), florin (I) [13] e outros tetrapirróis cíclicos reduzidos.

O florin formado no processo de ciclização pode sofrer rearranjo originando clorin ou ser oxidado conduzindo a formação de porfirina (iii)

Adler e colaboradores [5] realizaram vários experimentos nos quais foram estudadas a influência de uma série de variáveis tais como solvente, tempo de refluxo, presença de íons metálicos, e temperatura em reações de pirrol e benzaldeído na síntese de meso-tetrafenilporfirina (TPP). Graças a tais experimentos foi possível obter conclusões importantes do ponto de vista cinético e mecanístico tais como:

- a) Água é formada rapidamente como um produto de reação.
- b) Um oxidante é requerido para a formação de TPP, sendo que o oxigênio molecular é o oxidante [6].
- c) A reação é governada por uma lei de velocidade de ordem zero por cerca de 2 a 75% do tempo de reação.
- d) A reação não é catalisada pela superfície.
- e) Espécies que são formadas no início da reação tem absorção máxima em 480 nm e são os intermediários que conduzem à formação da porfirina.
- f) O produto porfirínico é sempre contaminado com clorin.
- g) Não ocorre reação na ausência de ácido em condições aeróbicas.
- h) A velocidade e rendimento da reação decrescem de uma maneira geral na presença de íons metálicos.
- i) Rendimentos de 35-40% são obtidos quando o solvente é ácido acético.

A estequiometria proposta é mostrada em (iv)

Porfirinas meso substituídas mais complexas que a TPP são obtidas pela reação de condensação entre pirrol e benzaldeídos substituídos. Estas porfirinas constituem-se em uma classe importante de compostos uma vez que os substituintes fenílicos permitem através de reações subsequentes a obtenção de modelos sintéticos [7] de metaloporfirinas que atuam em sistemas biológicos, como por exemplo o citocromo P-450 [8], ou em estudos de transferência de elétrons intra-molecular [9,10].

As reações entre benzaldeídos substituídos e pirrol tem as mesmas características gerais das que utilizam benzaldeídos não substituídos. Entretanto, efeitos estéricos e eletrônicos fazem-se presentes nas etapas de condensação e ciclização [11].

Quando a reação emprega benzaldeídos substituídos em "para" não são observados efeitos relacionados a fatores estéricos; quanto aos fatores eletrônicos, substituintes elétron aceptores favorecem a etapa inicial tornando o carbono carbonílico mais susceptível ao ataque nucleofílico pelo carbono α do pirrol. Por sua vez, quando a reação emprega benzaldeídos substituídos em "orto", ocorre impedimento estérico que dificulta o ataque ao carbono carbonílico nas etapas de condensação; quanto aos fatores eletrônicos tem-se que os efeitos indutivos e de ressonância são sentidos de forma mais pronunciada, pois o grupo está mais próximo do carbono carbonílico.

A presença de substituintes no benzaldeído origina então fatores estéricos e eletrônicos complexos que alteram as etapas que conduzem a formação da porfirina, exemplificando temos que orto-nitrobenzaldeído deveria apresentar velocidades de condensação rápidas se levados em conta os efeitos indutivos e mesoméricos que favoreceriam a formação do íon carbônio. Entretanto o grupo nitro é susceptível a formar

ligações de hidrogênio intra-molecular, o que aumenta a densidade eletrônica no carbono carbonílico tornando-o menos susceptível ao ataque nucleofílico.

A formação de ligações de hidrogênio entre o grupo nitro e o hidrogênio ácido do pirrol também originam efeitos estéricos, como pode ser observado na estrutura (J), que dificulta o processo de ciclização.

Portanto, utilizando-se benzaldeídos substituídos a cinética da reação é alterada de acordo com o tipo do substituinte e posição que este ocupa no benzaldeído; por estes aspectos as sínteses de meso-arilporfirinas são mais complexas principalmente quando deseja-se produtos mono-substituídos. Neste caso a reação é realizada empregando-se quantidades estequiométricas de benzaldeído, benzaldeído substituído e pirrol.

Um dos problemas oriundos destas sínteses é a formação dos produtos di, tri e tetra-substituídos, assim como de TPP, sendo que a quantidade relativa de cada produto dependerá das características cinéticas de cada reação.

O esquema abaixo mostra os produtos porfirínicos obtidos da reação entre pirrol, benzaldeído e p-nitrobenzaldeído.

(v) *Obtenção de porfirinas "não simetricamente" substituídas nas posições meso [12]*

Como já mencionado na Dissertação de Araki [14], Lindsay e colaboradores [15] modificaram o método de Adler obtendo maiores rendimentos de porfirinas meso substituídas em condições sintéticas mais brandas. O método de Lindsay parte da premissa de que tetra-fenilporfirinogênio (1) é o produto termodinamicamente favorável quando benzaldeído e pirrol são condensados e de que pirrol e benzaldeído são moléculas suficientemente reativas de tal forma que temperaturas altas não são requeridas. A conversão do porfirinogênio na respectiva porfirina (2) é obtida pela presença de um oxidante (Q) no

meio reacional como mostrado em (vi); tendo sido utilizados como agentes oxidantes as quinonas 2,3,5,6-tetraclorobenzoquinona e 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona.

Através do método acima mencionado foram preparadas uma série de novas porfirinas sendo a estrutura dos meso substituintes mostrada na Tab. I.

Tab. I Estrutura dos meso-fenil substituintes obtidos pelo método de Lindsay e colaboradores

II.2 Parte Experimental

II.2.1 Sínteses

II.2.1.1 TPyP [16,17]

Foram adicionados 13,32 g de 4-piridinacarboxaldeído em 600 ml de ácido propiônico; 9,69 g de pirrol foram então adicionadas lentamente a esta mistura sob agitação.

A mistura foi levada a refluxo por 1,5 horas, sendo observado um escurecimento do meio reacional a medida que a reação se processava.

O ácido propiônico foi eliminado por roto-evaporação, e o sólido resultante foi lavado com água e posteriormente deixado em soxhlet tendo etanol absoluto como solvente extrator por 24 horas. Após a extração com etanol o sólido foi seco em estufa por 12 horas, sendo então cromatografado em coluna de alumina, utilizando-se como solvente uma mistura diclorometano-metanol (9:1). Desenvolveu-se uma banda violeta seguida de uma banda verde.

Foram obtidas 2,68 g (rendimento 14 %)

II.2.1.2 ZnTPyP [18]

TPyP (0,432 g; $7,00 \times 10^{-4}$ moles) e acetato de zinco diidrato (2,00 g; $1,01 \times 10^{-2}$ moles) foram refluxados por duas horas tendo como solvente ácido acético (500 ml) sob atmosfera inerte. O solvente foi eliminado por roto-evaporação e então adicionou-se água (200 ml) ao sólido obtido e a suspensão foi mantida sob agitação a 70°C por 30 minutos. O sólido foi recuperado por filtração, sendo lavado com água, acetona e posteriormente deixado a 80°C por 12 horas.

Desta etapa resultaram 0,473 g; $6,94 \times 10^{-4}$ moles (rendimento 98%).

O sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna, tendo como fase estacionária alumina neutra e como

eluente clorofórmio:etanol (95:5).

A purificação procedeu-se em duas etapas: primeiro foram cromatografados 0,165 g do material (coluna 2,3 x 33 cm) e posteriormente 0,300 g (coluna 2,5 x 55 cm).

O procedimento cromatográfico resultou em 0,402 g ($5,90 \times 10^{-4}$ moles) de ZnTPyP (rendimento (90%).

II.2.1.3 ZnTMPyP [19]

ZnTPyP (0,1363 g; 2×10^{-4} moles) e p-tolueno sulfonato de metila (9,320 g; $5,0 \times 10^{-2}$ moles) em DMF (100,0 ml) foram levados a refluxo por 12 horas.

O solvente foi parcialmente eliminado por roto-evaporação, a mistura resfriada em banho de gelo-água e então filtrada.

O sólido foi lavado com, clorofórmio e acetona a quente e deixado à 70 °C por 12 horas e mantido em dessecador sob vácuo por dois dias.

Foram obtidas 0,126 g; $8,8 \times 10^{-5}$ moles (rendimento 75%).

II.2.1.4 TMPyP [32]

0,1020 g de TPyP ($1,65 \times 10^{-4}$ moles) e 2,90 g de p-Toluenosulfonato de metila foram adicionados a 100,0 ml de DMF, e esta mistura levada a refluxo por 12 horas.

A análise espectral na região do visível mostrou que o meio reacional continha TPyP parcialmente alquilada, adicionaram-se então mais 2,070 g ($1,11 \times 10^{-2}$ moles) de p-toluenosulfonato de metila e a nova mistura levada a refluxo por 5 horas.

Após o refluxo o solvente foi parcialmente eliminado por rotoevaporação e a mistura resfriada em banho de gelo. O precipitado resultante foi recuperado por filtração e então lavado com clorofórmio e acetona a quente.

O sólido resultante foi deixado em estufa a 80 °C por 8 horas e mantido, em dessecador sob vácuo.

Foram obtidas 0,176 g; $1,29 \times 10^{-4}$ mols (rendimento 78%).

II.2.1.5 Testes de Reatividade entre ZnTPyP e Haletos de Isopropila e Tert-butila

Nestes testes foram utilizados de 1 a 2 mg de ZnTPyP. A reatividade foi testada com os seguintes haletos:

a- cloreto, brometo e iodeto de tert-butila.

b- brometo e cloreto de isopropila.

Foi variada a polaridade do solvente fazendo-se as reações em clorofórmio, clorofórmio/etanol ou na ausência de solvente, quando a ZnTPyP foi simplesmente mantida sob agitação com o haleto de alquila.

As reações também foram executadas em diferentes temperaturas (da temperatura ambiente até a temperatura de refluxo); assim como os tempos de reação nos quais se processaram os testes.

A reatividade foi verificada pela solubilidade em água de alíquotas do meio reacional previamente levadas a secura, e no caso da solubilização da amostra, por espectrofotometria da solução resultante na região do visível.

II.2.1.6 ZnCyPyP [20]

II.2.1.6.1 Reação de TPYP com Brometo de Hexadecila.

TPyP (0,443 g; $7,16 \times 10^{-4}$ moles) e Brometo de Hexadecila (2,19 g; $7,18 \times 10^{-3}$ moles) em dimetilformamida foram refluxadas por duas horas sob atmosfera de argônio.

O solvente foi eliminado por roto-evaporação, e o sólido resultante lavado com éter etílico.

Após a lavagem com éter etílico o sólido foi deixado sob vácuo por 12 horas.

II.2.1.6.2 Metalação das Porfirinas Hexadecilpiridil Substituídas com Zinco

O sólido obtido em II.2.1.6.1 foi dissolvido em uma mistura contendo ácido acético (200,0 ml), diclorometano (100,0 ml) e metanol (50,0 ml).

A solução resultante foi refluxada por uma hora, com acetato de zinco dihidrato (0,31 g; $1,55 \times 10^{-3}$ moles). Os solventes foram eliminados por roto-evaporação. Foram adicionados 30,0 ml de metanol e 100,0 ml de água, a mistura foi roto-evaporada até que o metanol fosse eliminado, mais 50,0 ml de água foram adicionados e a suspensão formada foi aplicada sobre celite.

A amostra foi então lavada com água e o material de interesse extraído em duas frações: uma em metanol e outra em diclorometano.

II.2.1.6.3 Testes Preliminares com as Frações Extraídas em Metanol e Diclorometano

A análise inicial para determinação dos produtos contidos nas frações extraídas em metanol (F_{MeOH}) e diclorometano ($F_{CH_2Cl_2}$) foi feita por cromatografia em camada delgada (CCD), por espectroscopia na região do visível e cromatografando-se alíquotas das frações obtidas em colunas de pequenas dimensões (0,4 cm x 6,0 cm) contendo alumina como fase estacionária.

As placas CCD foram corridas com etanol:DMF, clorofórmio, diclorometano, metanol e misturas metanol-diclorometano.

Espectros foram registrados das amostras em etanol:DMF, metanol e diclorometano.

II.2.1.6.4 Obtenção de ZnCyPyP da Fração Extraída em MeOH

O sólido obtido do extrato em MeOH foi cromatografado em coluna (42 x 2,5 cm) tendo como fase estacionária alumina neutra e sendo o eluente uma mistura de diclorometano:metanol

(9:1). Desenvolveram-se três bandas relativamente bem definidas. Foram colhidas onze frações, sendo cada uma delas analisadas por CCD e espectroscopia na região do visível.

As frações de 5 a 7 (amostra A) e de 8 a 10 (amostra B) foram reunidas. Aliquotas de A e B foram eluídas em colunas de pequenas dimensões tendo como fase estacionária "Sephadex LH-20" tendo como eluente metanol ou metanol: diclorometano (1:1).

Realizados estes testes tanto A como B foram eluídas em colunas de Sephadex LH-20 (32 x 2,3 cm) tendo como eluente metanol:diclorometano (1:1).

Foram colhidas 5 frações da coluna correspondente a A e 4 frações da coluna correspondente a B.

A análise das frações procedeu da forma habitual, sendo novamente recromatografadas em Sephadex quando necessário.

II.2.1.6.5 Obtenção de ZnCyPyP da Fração Extraída em Diclorometano

O sólido obtido de $F_{CH_2Cl_2}$ foi cromatografado em coluna (28 x 3,2 cm) tendo como fase estacionária alumina neutra e sendo o eluente uma mistura diclorometano:metanol (9:1). Foi observada uma única banda e foram recolhidas 5 frações.

As cinco frações obtidas foram reunidas e cromatografadas em Sephadex LH-20 (50 x 2,6 cm) com clorofórmio:metanol (1:1). Formaram-se duas bandas distintas na coluna tendo sido colhidas 5 frações.

As frações 3 e 4 foram recromatografadas em Sephadex LH-20, sendo que algumas das frações obtidas tornaram a ser cromatografadas.

II.2.1.7 ZnCyTrisMPyP

ZnCyPyP (4,5 mg; $4,6 \times 10^{-6}$ moles) e iodeto de metila (3,0 ml) foram mantidos sob agitação em atmosfera inerte, protegidos de luz e a temperatura ambiente, por 4 dias.

O iodeto de metila foi eliminado por roto-evaporação; o

sólido obtido foi então precipitado pela adição de perclorato de sódio 4 Molar a uma solução aquosa do composto.

O excesso de perclorato foi eliminado por filtração em gel (Sephadex LH-20) tendo como eluente água:metanol (60:40).

II.2.1.8 ZnTBzPyP

II.2.1.8.1 Ausência de Solvente

3,2 mg de ZnTPyP ($4,7 \times 10^{-6}$ moles) e 5,0 ml cloreto de benzila (α -clorotolueno) foram deixados por três dias sob agitação e atmosfera inerte.

O cloreto de benzila foi eliminado por roto-evaporação e o sólido deixado a 140°C por duas horas sob vácuo (10mmHg).

II.2.1.8.2 Meio Reacional Etanol:Clorofórmio

0,2035 g de ZnTPyP ($3,0 \times 10^{-4}$ moles) foi dissolvido em 25,0 ml de uma mistura de clorofórmio:etanol (85:15). Foram adicionados 3,50 ml de cloreto de benzila ($3,07 \times 10^{-2}$ moles) e a solução resultante levada a refluxo sob atmosfera inerte por 8 horas.

Obteve-se um precipitado que foi recuperado por filtração.

O sólido foi lavado com clorofórmio a quente e éter etílico.

Após a lavagem o sólido foi deixado por 12 horas a 70°C e então colocado em dessecador sob vácuo.

Foram obtidas 0,290 g (rendimento 82%).

II.2.1.8.3 Meio Reacional DMF

0,100 g de ZnTPyP ($1,47 \times 10^{-4}$ moles) foram adicionados a 80,0 ml de DMF e a temperatura do sistema elevada a 120°C . Foram então adicionados 1,50 ml de cloreto de benzila ($1,24 \times 10^{-2}$ moles) e a mistura permaneceu a 120°C e sob atmosfera inerte por 1 hora.

O sólido foi recuperado por roto-evaporação e então

lavado com clorofórmio a quente e éter etílico. O sólido foi deixado a 70 °C por 12 horas e então colocado em dessecador sob vácuo.

Foram obtidas 0,1490 g (rendimento 85%)

II.2.1.9 TBzPyP

II.2.1.9.1 Meio Reacional Etanol:Clorofórmio

TPyP (75,3 mg; $1,22 \times 10^{-4}$ moles) foi dissolvida em 50,0 ml clorofórmio:etanol (8:2) e a solução resultante mantida sob refluxo por trinta minutos. Adicionaram-se então 1,30 ml de cloreto de benzila ($1,11 \times 10^{-2}$ moles) e a reação foi mantida sob refluxo por doze horas. O solvente foi parcialmente eliminado e o produto sólido obtido pela adição de éter etílico. O sólido foi lavado repetidas vezes com éter e acetona, seco a 70 °C por doze horas e deixado em dessecador sob vácuo.

Foram obtidas 110 mg (rendimento 80,1%).

II.2.1.9.2 Meio Reacional DMF

TPyP (52,0 mg; $8,41 \times 10^{-5}$ moles) foi dissolvida em 30,0 ml de DMF e a temperatura do sistema foi levada até 120 °C. 0,80 ml de Cloreto de Benzila ($6,82 \times 10^{-3}$ moles) foram adicionado e a mistura permaneceu a 120 °C e sob atmosfera inerte por 1 hora. O sólido foi recuperado por roto-evaporação e então lavado com clorofórmio a quente e éter etílico. O sólido foi deixado a 70 °C por 12 horas e então colocado em dessecador sob vácuo.

Foram obtidas 72,5 mg (rendimento 76,5%).

II.2.1.10 ZnTAlPyP

50,0 mg de ZnTPyP ($8,1 \times 10^{-5}$ moles) foram dissolvidas em 60,0 ml de clorofórmio:etanol (9:1); a solução resultante transferida para um frasco de Parr e então adicionados 10,0 ml de cloreto de alila ($1,22 \times 10^{-1}$ moles). O frasco foi fechado

com uma tampa especial de teflon e inserido em cilindro de ferro fundido na forma de T. Este conjunto foi transferido para uma estufa e mantido a 80°C por 40 horas.

A análise espectral revelou que o produto formado sofreu demetalização. O solvente foi eliminado, o sólido obtido foi dissolvido em metanol e adicionados 0,655 g de acetato de zinco diidrato e a mistura levada a refluxo por 4 horas.

O solvente foi eliminado e o sólido resultante foi dissolvido pela adição gradual de água. Foram então adicionados 4,0 ml de solução aquosa de perclorato de sódio 4 Molar, sendo o sistema mantido a 10°C por 12 horas. O precipitado foi recuperado por filtração e lavado com água/etanol a 5°C. O sólido foi deixado em dessecador sob vácuo. Análise posterior revelou que o produto não havia sido completamente alquilado.

Reagiu-se então 0,050 g ($4,5 \times 10^{-5}$ moles) de TAlPyP com 0,060 g ($2,7 \times 10^{-4}$ moles) de acetato de zinco diidrato em 170 ml de ácido acético na temperatura de ebulição por 1,5 horas.

O solvente foi eliminado por roto-evaporação e o sólido recuperado pela adição de perclorato de sódio.

Foram obtidas 0,0670 g (rendimento de 89%).

II.2.1.11 TAlPyP

0,0105 g de TPyP ($1,70 \times 10^{-5}$ moles) e 1,00 ml de Brometo de Alila ($1,16 \times 10^{-2}$ mols) foram adicionados a 50,0 ml de DMF. Esta mistura foi mantida a 110°C em frasco de Parr protegido por um cilindro de ferro em forma de T por 16 horas.

O sólido foi recuperado por roto-evaporação, sonificado com clorofórmio e recolhido por centrifugação.

Foram obtidos 0,0153 g; rendimento 83%.

Esta mesma reação foi efetuada em clorofórmio:etanol, sendo mantida a 60-75°C por 14 horas, e o sólido recuperado de forma similar ao descrito acima.

II.2.1.12 Complexos Porfirínicos de Paládio

Foram empregados vários métodos para a incorporação de

Paládio (II) no macrociclo porfirínico que são abaixo sumarizados:

i) Reação de TPyP com PdCl_2 em meio de ácido acético e excesso de acetato de sódio.

ii) Reação de TPyP com $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ em ácido acético e DMF

iii) Reação de TPyP com PdCl_2 em DMF

iv) Reação de TPyP com PdCl_2 em Benzonitrila.

v) Reação de TMPyP, TBzPyP e TALPyP com $\text{Pd}(\text{Benz})_2\text{Cl}_2$ em DMF.

Entre os métodos mencionados acima, somente v forneceu resultados satisfatórios para o ligante TMPyP, sendo que para os ligantes TBzPyP e TALPyP a inserção de Pd (II) ocorreu com baixos rendimentos.

Os testes i, ii e iii não resultaram na formação de PdTPyP, sendo obtidos geralmente precipitados insolúveis onde o complexo deveria ser solúvel como p. ex. DMF. O método utilizado em iv resultou na formação de PdTPyP em rendimentos da ordem de 40%, após o sólido ter sido cromatografado em alumina, tendo como eluente clorofórmio:piridina (98:2).

Os complexos PdTBzPyP e PdTALPy foram obtidos da reação de PdTPyP com os respectivos haletos de alquila, de forma similar ao descrito nos itens II.2.1.8 e II.2.1.10.

II.2.2 Caracterização dos Produtos

Os compostos obtidos foram caracterizados por análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

A análise de zinco foi efetuada por absorção atômica em um espectrógrafo Atomspek da Hilger-Watts, utilizando lâmpada de cátodo ôco de zinco.

Como padrões foram utilizadas soluções de zinco

Merck-Titrisol.

A análise de paládio foi efetuada por emissão atômica utilizando um espectrógrafo com plasma de argônio da Spectro.

Os padrões foram preparados através de paládio espectrograficamente puro obtido da Johnson-Matthey.

Espectros no infravermelho foram registrados em um equipamento da Perkin-Elmer 1750 FT, na região de 3000 a 600 cm^{-1} , sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr.

Para os estudos de infra-vermelho o contra-íon das porfirinas e metaloporfirinas foi substituído por íons cloreto, utilizando-se para tal resina de troca iônica.

A caracterização na região UV-Visível encontra-se descrita no Capítulo III.

II.3 Resultados e Discussão

II.3.1 TPyP e ZnTPyP

A TPyP foi obtida da reação de condensação entre pirrol e 4-piridinacarboxaldeído:

O mecanismo de condensação que conduz a formação do anel é o apresentado na Introdução deste Capítulo. O rendimento obtido neste trabalho (14%) foi inferior ao valor de 22-25% descrito na literatura [16,17], uma vez que formou-se clorin em grandes quantidades.

A ZnTPyP foi obtida pelo método do acetato [18,29] uma vez que tanto o ligante como o sal de zinco utilizados apresentam boa solubilidade a quente em ácido acético e pelo fato deste solvente permitir que a reação proceda-se em temperaturas relativamente altas (118°C).

Cromatografando-se o sólido obtido da reação de TPyP e acetato de zinco obtiveram-se duas bandas uma correspondente a ZnTPyP e a outra a TPyP, presente em pequena quantidade.

II.3.2 Testes de Reatividade de ZnTPyP com Haletos de Alquila Secundários e Terciários

A ZnTPyP possui quatro substituintes piridínicos nas posições "meso". O átomo de nitrogênio dos substituintes piridínicos possui um par de elétrons livres em um orbital sp^2 localizado no plano do anel da piridina embora não faça parte do sistema de conjugação. Este par de elétrons livres no átomo

de nitrogênio faz com que a piridina possa atuar como nucleófilo participando de reações de protonação e alquilação, formando piridíneos quaternários.

Em reações de alquilação do nitrogênio piridínico, empregando haletos de alquila, ocorre substituição do átomo de halogênio pela piridina e o halogênio torna-se o contra-íon do piridíneo quaternário formado.

Esquemáticamente temos:

Realizamos testes de reatividade da ZnTPyP com haletos de alquila com diferenças estruturais tanto na porção hidrocarbônica assim como do haleto presente na molécula.

A reatividade foi averiguada pela solubilidade do produto obtido, já que a quaternização origina cargas positivas nos resíduos piridínicos tornando o macrociclo aquo-solúvel e pela posição dos máximos de absorção na região do visível uma vez que a presença de cargas positivas origina deslocamentos batocrômicos [20].

O solvente empregado nestes testes foi uma mistura de clorofórmio:etanol (9:1), sendo o excesso molar do haleto de alquila de cerca de 200 vezes com relação a ZnTPyP.

Também foram efetuados testes na ausência de solvente, sendo a ZnTPyP adicionada diretamente sobre o haleto de alquila.

As Tabelas II e III sumarizam algumas condições experimentais utilizadas nos testes de reatividade para brometo e iodeto de isopropila e cloreto, brometo e iodeto de tert-butila, respectivamente.

Tab. II Condições experimentais dos testes de reatividade de Brometo e Iodeto de Isopropila com ZnTPyP

	N	tempo (horas)	temperatura (°C)	solvente	observ.
a-	200	10	ambiente	CHCl ₃	n.r.
b-	200	3	50-60	CHCl ₃	n.r.
c-	200	8	50-60	CHCl ₃	p.i.s.
d-	--	48	ambiente	haletos	p.i.s.
e-	300	10	ambiente	CHCl ₃ :EtOH	p.i.s.
f-	300	2	50-60	CHCl ₃ :EtOH	p.i.s.
g-	>300	4	50-60	CHCl ₃ :EtOH	p.i.s.

Tab. III Condições experimentais dos testes de reatividade de Cloreto, Brometo e Iodeto de tert-Butila com ZnTPyP.

	N	tempo (horas)	temperatura (°C)	solvente	observ.
a-	200	12	ambiente	CHCl ₃	p.i.s.
b-	200	12	ambiente	CHCl ₃	p.i.s.
c-	300	4	50-60	CHCl ₃ :EtOH	p.i.s.
d-	200	4	50-60	CHCl ₃	p.i.s.
e-	--	48	ambiente	haletos	p.i.s.

Onde: $N = (n^{\circ} \text{ de moles do haleto} / n^{\circ} \text{ de moles de ZnTPyP})$;
 n.r. = não ocorre reação; p.i.s. = produto inicialmente solúvel em água.

Foram observados em todos os testes, com exceção dos testes a e b da Tab. II que o produto formado é inicialmente solúvel em água, mas com o decorrer do tempo (cerca de 5 minutos) ocorre precipitação quase total do material inicialmente dissolvido.

Espectros na região do visível da solução recém preparada mostram um perfil espectral típico de base livre ou seja a banda Soret na região de 400 nm e mais quatro bandas na região

de 500 a 750 nm, ao invés da banda Soret e duas bandas na região de 500 a 750 nm típica de metaloporfirinas com metais de camada cheia ou do respectivo diácido (vide Capítulo III).

As soluções nas quais ocorreu formação de precipitado foram filtradas e registrados os espectros do filtrado e do precipitado nos pHs 0,1; 2,0 e 7,0 assim como de ZnTPyP e TPyP no sentido de elucidar a composição do(s) produto(s) formado(s).

As Tabelas IV, V e VI mostram comparativamente os resultados obtidos nos pHs de estudo.

Tab.IV Máximos de absorção de TPyP, ZnTPyP e do filtrado e precipitado obtidos dos testes de reatividade em pH= 0,1

TPyP e ZnTPyP	filtrado	precipitado
442 nm	441 nm	440 nm
588 nm	588 nm	588 nm
639 nm	637 nm	636 nm

Tab.V Máximos de absorção de TPyP, ZnTPyP e do filtrado e precipitado obtidos dos testes de reatividade em pH= 2,0

TPyP	ZnTPyP	filtrado	precipitado
420 nm	434 nm	432 nm	422 nm
518 nm	563 nm	561 nm	519 nm
553 nm	610 nm	607 nm	553 nm
585 nm			583 nm
638 nm			636 nm

Tab.VI Máximos de absorção de TPyP, ZnTPyP e do filtrado e precipitado obtidos dos testes de reatividade em pH=7,0

TPyP, ZnTPyP e precipitado.	filtrado	solução recém preparada
	428 nm	422 nm
	563 nm	520 nm
Não são solúveis	607 nm	551 nm
		558 nm
		640 nm

Dois pontos devem ser analisados, um deles é que a solução recém preparada apresenta perfil espectral de base livre e o outro é que este material precipita com o decorrer do tempo.

Estas duas observações podem ser explicadas por equilíbrios ácido-base envolvendo os nitrogênios pirrólicos do núcleo porfirínico e os nitrogênios piridínicos.

O fato das soluções recém preparadas apresentarem espectro de base-livre, indica que a ZnTPyP sofreu processo de perda do metal (demetalização), esta reação de demetalização ocorre em condições ácidas segundo o equilíbrio mostrado em (viii).

A precipitação também pode ser explicada por equilíbrios ácido-base, pois em meio ácido ocorre protonação dos nitrogênios piridínicos, mas quando este material "protonado" é colocado em água (pH cerca de 6) ocorre deprotonação das piridinas. Com a deprotonação o macrociclo torna-se neutro originando a insolubilidade em água.

As posições dos máximos de absorção indicam que o

precipitado obtido é TPyP pela similaridade espectral obtida.

A porção solúvel (filtrado) trata-se de metaloporfirina parcialmente alquilada visto que:

a) é solúvel em pH = 7,0 e apresenta perfil espectral de metaloporfirina.

b) A banda Soret em pH = 7,0 (428 nm) é deslocada para 432-433 nm em pH = 2,0 onde ocorre protonação dos demais grupos piridínicos não alquilados.

c) Em pH = 0,1 todas as espécies testadas estão totalmente protonadas, tanto no núcleo pirrólico assim como nos nitrogênios piridínicos.

Os resultados discutidos acima indicam que ocorreu uma diminuição do pH do meio reacional.

Neste sistema uma diminuição do pH só é possível por intermédio de uma reação de "eliminação" que ocorre com haletos de alquila secundários e terciários.

Quando tem-se um haleto de alquila existem duas reações competitivas, a reação de substituição nucleofílica e a reação de eliminação [21, 22].

A reação de eliminação assim como a SN-1 é favorecida na seguinte ordem com relação a estrutura do haleto de alquila:

ix- terciário > secundário > primário

Para o cloreto de tert-butila temos:

Como pode ser visto em x a reação de eliminação produz um alceno e um ácido forte, a formação deste ácido na reação de eliminação é que origina então a diminuição de pH observada.

Quando tem-se competição entre as reações de substituição e eliminação, e quer-se favorecer um tipo de reação em detrimento da outra, parâmetros tais como polaridade do solvente, poder nucleofílico do nucleófilo e a estrutura do haleto de alquila devem ser observados [21,23].

Alterações na polaridade do solvente, neste caso são difíceis de serem efetuadas, já que a ZnTPyP apresenta solubilidade restrita a poucos solventes, sendo todos eles de baixa polaridade. A polaridade foi ligeiramente aumentada em alguns testes pela adição de 10% de etanol a clorofórmio, entretanto porcentagens maiores que 20% diminuem drasticamente a solubilidade da ZnTPyP.

A capacidade nucleofílica não pode ser alterada já que o objetivo de estudo são as reações de quaternização dos substituintes piridínicos da ZnTPyP.

O átomo de halogênio (Cl, Br, I) dos haletos secundários e terciários foi modificado, já que a velocidade em reações de substituição aumenta com a facilidade de ruptura da ligação carbono-halogênio ou seja, quanto maior o raio do halogênio menor é a força de ligação.

A ordem de reatividade é:

onde R representa o hidrocarboneto saturado.

Entretanto, a facilidade de ruptura da ligação carbono-halogênio também é importante no processo de eliminação e segue a mesma tendência da substituição, não tendo sido observadas maiores porcentagens de alquilação com a mudança do halogênio.

Apesar dos resultados adversos na obtenção de produtos de alquilação desejados, pode-se especular sobre o emprego de TPYP e os seus complexos metálicos como catalisadores na conversão de haletos de alquila secundários e terciários nos respectivos alcenos.

Sabe-se que a piridina catalisa estas reações de eliminação [24], entretanto não efetuamos nenhum experimento no sentido de averiguar a eficiência destes compostos nas referidas reações.

II.3.3 Reações com Haletos de Benzila e Alila.

A ordem decrescente de estabilidade dos íons carbônio é dada por [22] :

Dos íons carbônio mostrados acima somente (A) e (B) não sofrem eliminação β e são altamente estabilizados.

A alta energia de dissociação do hidrogênio β é o fator responsável pela não ocorrência de reações de eliminação, no caso de haletos de alila, sendo a energia de dissociação desta ligação da ordem de 430 kJ/mol [21].

Os haletos de benzila não apresentam reações de eliminação, já que o carbono β é destituído de hidrogênios.

A delocalização da carga positiva dos íons carbônio benzílicos e alílicos originando estruturas de ressonância complementares, confere grande estabilidade a estes cátions [22, 23, 25].

As estruturas de ressonância são dadas abaixo:

As propriedades dos haletos de benzila e alila fazem destes compostos bons agentes alquilantes, sem os inconvenientes apresentados pelos haletos de alquila secundários e terciários.

Abaixo são discutidas as sínteses efetuadas utilizando-se estes agentes alquilantes.

II.3.3.1 ZnTBzPyP

Similarmente aos testes efetuados no item II.3.1 a reatividade entre a porfirina e o cloreto de benzila foi verificada pela solubilidade do produto em água e pela análise dos espectros de absorção na região do visível.

Reações de ZnTPyP com cloreto de benzila na ausência de solventes originou um sólido parcialmente solúvel em água.

Espectros na região do visível mostraram que este sólido é constituído de uma mistura de produtos com diferentes graus de substituição, fato este evidenciado por uma banda Soret larga com máximo de absorção em 430-432 nm .

A ausência de solvente provavelmente dificulta o processo de quebra da ligação carbono-cloro, originando a baixa reatividade. Outro ponto importante é que a ZnTPyP apresenta baixa solubilidade em cloreto de benzila, dificultando assim a reação.

A reação de ZnTPyP com cloreto de benzila em clorofórmio:etanol apresentou melhores resultados; sendo que o produto formado precipita no meio reacional já que a porcentagem de etanol é pequena.

O tratamento do sólido com clorofórmio, resultou em solução de cor violeta, típica de material porfirínico dissolvido. Análise revelou tratar-se de ZnTPyP e produtos de baixo grau de alquilação. Após tratamento com clorofórmio e éter, o sólido resultante é aquosolúvel e as soluções mostraram-se estáveis por longos períodos, sendo comparados os espectros da solução recém preparada e após três semanas não foram observadas diferenças na intensidade ou posição das bandas.

O método apresenta bom rendimento (cerca de 80%), apesar da polaridade do solvente não ser a mais adequada para estabilização de intermediários iônicos.

Empregando-se DMF como solvente foram obtidos resultados similares ao método no qual foram empregados clorofórmio:etanol como solventes, entretanto após cerca de 30 minutos de reação já são observados deslocamentos batocrômicos de 6 a 8 nm indicativos de alquilação total.

A maior polaridade do DMF (constante dielétrica 36,7) e o maior ponto de ebulição (153 °C), permitindo assim maiores temperaturas de reação, provavelmente são os responsáveis pela maior reatividade observada.

II.3.3.2 TBzPyP

Testes de reatividade de TPyP com cloreto de benzila na ausência de solvente não foram efetuados em virtude dos resultados poucos favoráveis obtidos com a ZnTPyP.

As observações descritas acima para a reatividade da ZnTPyP em DMF e clorofórmio:etanol são também válidas para a reatividade da TPyP nestes solventes.

Entretanto, em clorofórmio:etanol foram necessários tempos maiores de refluxo.

Um aspecto importante que deve ser mencionado nestas sínteses empregando cloreto de benzila é que quando são utilizados grandes excessos de agente alquilante (maiores que 300 vezes com relação à porfirina) e longos tempos de refluxo (cerca de 12 horas) e o solvente é DMF, ocorre formação de um sub-produto que contamina a porfirina obtida, tornando o sólido resultante extremamente higroscópico.

Tentativas de purificação por lavagem com solventes orgânicos apolares e precipitação da porfirina em água pela adição de perclorato de sódio não foram eficientes.

Também foi utilizada cromatografia em gel (Sephadex LH-20), mas após a eliminação do solvente o sólido obtido sempre apresentou-se higroscópico.

Uma possível explicação é que podem ocorrer reações

entre cloreto de benzila e DMF, uma vez que, este solvente é uma amida.

É conhecida a reação entre iodeto de metila e DMF originando iodeto de tetrametilamônio, ou seja uma reação de N-alquilação da DMF, entretanto esta reação só ocorre na presença de bases orgânicas ou inorgânicas fortes [26b]. Pode ser questionado se nas condições reacionais a TPyP catalisa reações similares de tal forma a originar este sub-produto.

As afirmações acima podem parecer contraditória já que DMF é um solvente amplamente utilizado em reações de alquilação, inclusive empregando cloreto de benzila [26a].

II.3.3.3 ZnTAlPyP

Para a obtenção de alilpiridil-porfirinas foram empregados como agentes alquilantes cloreto e brometo de alila, estes agentes alquilantes possuem baixos pontos de ebulição, 45 e 68°C respectivamente.

Para que as reações pudessem ser efetuadas a temperatura superiores às temperaturas de ebulição dos haletos de alila, foi utilizado um frasco de Parr com uma tampa de teflon inserido em uma camisa de ferro fundido ou um mini-reator de aço inoxidável.

A reação de ZnTPyP com cloreto de alila originou produto aquo-solúvel e análise espectral na região do visível mostrou que ocorreu demetalração.

Zinco foi novamente incorporado e o material recuperado de uma solução aquosa pela adição de perclorato de sódio. Testes posteriores mostraram que o material obtido não se encontrava totalmente alquilado.

A obtenção de ZnTAlPyP, procedeu-se a partir da respectiva base livre TAlPyP (vide abaixo).

II.3.3.4 TAlPyP

A reação com brometo de alila foi realizada em etanol:clorofórmio e DMF.

Em ambos os casos o produto obtido foi aquo-solúvel,

entretanto o produto da reação em clorofórmio:etanol apresenta um deslocamento hipsocrômico na banda Soret de cerca de 5 nm com relação ao produto obtido da reação em DMF. Os dados dos espectros de absorção indicam que a alquilação não foi completa do produto obtido em clorofórmio:etanol, apesar deste produto apresentar grande solubilidade para uma porfirina parcialmente alquilada.

Os resultados indicam que a alquilação com haletos de alila é mais susceptível às condições do meio do que com haletos de benzila, uma vez que com cloreto de benzila o produto obtido é o mesmo sendo o solvente DMF ou clorofórmio:etanol.

ZnTALPyP foi obtida então pela reação de acetato de zinco com TALPyP em ácido acético. A obtenção de ZnTALPyP a partir da TALPyP é mais aconselhável já que quando o material de partida é ZnTPyP ocorre demetalação e a alquilação não é total.

II.3.4 ZnCyPyP

O produto mono-substituído, é obtido pela reação de alquilação dos nitrogênios piridínicos da TPyP com brometo de hexadecila; entretanto como a TPyP possui quatro piridinas nas posições meso e a reação de alquilação não é seletiva obtêm-se produtos com diferentes graus de alquilação. A predominância de um produto em relação aos demais é um fator probabilístico que depende da estequiometria dos reagentes e do tempo de refluxo empregado.

A fig. 2 mostra o esquema da reação de funcionalização e os possíveis produtos formados.

Fig.2 Obtenção de porfirinas funcionalizadas. Os símbolos 1, 2, 3 e 4 representam os produtos mono, di, tri e tetrasubstituídos, respectivamente.

A separação dos produtos é possível graças às diferenças estruturais de cada produto que resultam em uma diferença tanto no peso molecular, uma vez que cada cadeia hidrocarbônica ligada representam uma contribuição de 225 unidades de massa, assim como na polaridade das moléculas já que origina-se uma carga positiva para cada piridina alquilada.

A diferença no peso molecular permite a separação dos produtos em cromatografia por gel, onde o gel LH-20 Sephadex é usado pois permite a utilização de solventes orgânicos onde os produtos obtidos são solúveis.

A diferença de polaridade permite a utilização de alumina como fase estacionária.

Os produtos podem ser identificados pelo seu comportamento cromatográfico e por espectroscopia na região do visível pois ocorre um deslocamento da banda Soret para o vermelho à medida que aumenta o número de substituintes alquílicos na porfirina.

Tab. VII Máximos de Absorção do Produto Obtido da Fração Extraída em Metanol (F_{MeOH})

F_{MeOH}	Produto mono-substituído [20]
423 nm	423 nm
560 nm	559 nm
607 nm	606 nm

Apesar da similaridade nas posições dos máximos de absorção apresentados pelo produto obtido de F_{MeOH} com os dados de literatura Tab. VII), testes de cromatografia em camada delgada (CCD) revelaram que esta fração apresentava mais de um componente, fato este posteriormente confirmado quando foram colhidas frações das colunas teste e estas apresentaram máximos de absorção maior que 423 nm.

A razão de F_{MeOH} apresentar os mesmos máximos de absorção que o do produto 1 puro deve-se provavelmente ao fato de que os produtos mais altamente substituídos estarem presentes em proporções bem menores o que resulta em encobrimento da banda destes composto pela banda do composto 1

A fração recolhida em diclorometano ($F_{CH_2Cl_2}$) indicou também vários componentes sendo que apresentou ZnTPyP em quantidade apreciável.

Outras conclusões que puderam ser obtidas dos testes é que metanol e DMF:etanol não são bons solventes para eluição pois devido a alta polaridade destes solventes ocorre arraste de todos os componentes da mistura (na CCD as manchas correm juntas com a frente do solvente) sem separação efetiva.

Misturas metanol:diclorometano mostraram-se efetivas na separação em alumina quando a proporção é de 1:9.

II.3.4.1 Obtenção de 1 de F_{MeOH}

Cromatografia em alumina do sólido obtido de F_{MeOH} apresentou três bandas e após a terceira banda um contínuo sem

resolução.

Deve-se lembrar que como o fator preponderante na separação em alumina é a polaridade, os produtos menos polares e portanto menos substituídos são menos retidos sendo recolhidos primeiro que os mais altamente substituídos.

As frações de 1 a 4 continham unicamente ZnTPyP. As frações de 5 a 7 (amostra A) apresentaram dois componentes sendo um deles ZnTPyP e o outro componente com menor R_f que a ZnTPyP em alumina devendo corresponder a 1.

Quando a amostra A foi eluída em Sephadex desenvolveram-se duas bandas uma correspondente a 1 e outra a ZnTPyP.

A fração correspondente a 1 foi recromatografada em Sephadex e resultou em uma única banda.

As frações de 8 a 10 (amostra B) apresentaram dois componentes sendo um deles correspondentes a 1 e o outro a 2. A amostra B cromatografada em Sephadex originou duas bandas. A banda com maior R_f é constituída do produto 2, tendo máximo de absorção em metanol a 426 nm e apresentando uma única banda em CCD. A banda com menor R_f é constituída do produto 1 apresentando máximo de absorção em metanol a 423 nm e apresentando uma única banda em CCD.

A fração 11 continha além de 2 produtos mais altamente substituídos, fato este evidenciado pelo máximo de absorção da mistura em 429 nm e CCD apresentou manchas com R_f menores que 2.

II.3.4.2 Obtenção de 1 de $F_{CH_2Cl_2}$

A fração $F_{CH_2Cl_2}$ foi inicialmente tratada com metanol para eliminar ZnTPyP parcialmente, sendo que a ZnTPyP restante foi eliminada por cromatografia.

Cromatografando-se $F_{CH_2Cl_2}$ em alumina obteve-se uma única banda e as frações recolhidas indicaram a presença de ZnTPyP.

Cromatografando-se em Sephadex LH-20 e substituindo diclorometano por clorofórmio na mistura de solventes conseguimos separar os produtos e desejados de ZnTPyP.

Desta coluna foram recolhidas 5 frações sendo que as frações 1 e 2 continham os produtos mais altamente substituídos; as frações 3 e 4 o produto 1 e a fração 5 era constituída de ZnTPyP.

A fração 4 foi recromatografada mais duas vezes e a fração 3 mais uma vez em Sephadex para a eliminação total de ZnTPyP.

Foram obtidas 0,138 gramas de 1 provenientes de F_{MeOH} e 0,0378 gramas provenientes de $F_{CH_2Cl_2}$.

O produto total obtido foi de 0,176 gramas que corresponde a 25% de rendimento.

As Figs 3 e 4 mostram de forma esquemática simplificada o procedimento para a obtenção de 1.

II.3.5 ZnCyTrisMPyP

ZnCyTrisMPyP foi sintetizada pela metilação dos três nitrogénios piridínicos livres da ZnCyPyP.

Optamos por um método mais brando de alquilação, evitando assim algum tipo de reação competitiva com o substituinte já alquilado.

Cromatografando-se o produto obtido em Sephadex LH-20 obteve-se uma única banda, sendo que as frações recolhidas desta banda foram recromatografadas e apresentaram o mesmo comportamento da banda de origem.

O resultados de cromatografia em gel e a similaridade espectral de todas as frações recolhidas indicam que obteve-se um único produto.

O aumento da polaridade da molécula devida a alquilação com os grupos metílicos, originou produto solúvel em água apesar da presença da cadeia hidrofóbica hexadecil. Testes de solubilidade da ZnCyTrisMPyP mostraram que este composto apresenta-se solúvel também em etanol, metanol, acetonitrila, DMF e acetona, entretanto sendo insolúvel em clorofórmio e benzeno.

Fig. 3 Obtenção de 1 a partir de FMeOH.

Fig. 4 Obtenção de 1 a partir de FCH_2Cl_2 .

Os máximos de absorção da ZnCyTrisPyP em água (438, 562 e 603 nm) são muito próximos dos máximos de absorção da ZnTMPyP (436, 565 e 603 nm), apresentando um indício adicional da formação de quatro cargas positivas na periferia do macrociclo porfirínico.

A solubilidade em acetona é anômala para uma porfirina tetra-catiônica, e reflete a contribuição da porção hidrofóbica desta molécula.

II.3.6 Compostos Porfirínicos de Paládio

Harriman [27] e Kalyanasundaram [28] obtiveram PdTPyP empregando métodos clássicos. Harriman utilizou o método do acetato [29] onde o acetato do metal reage com a porfirina em ácido acético e Kalyanasundaram utilizou o método de Adler [30] onde DMF é empregada como solvente, reagindo cloreto de paládio com a porfirina.

Empregando os dois métodos mencionados acima não obtivemos bons resultados. Forma-se de maneira geral um precipitado logo que a TPyP e o sal do metal são colocados em contato e este precipitado apresenta baixa solubilidade, sendo constituído de PdTPyP em pequenas porcentagens (5%) quando o solvente é DMF. Rendimentos maiores (20-30%) são obtidos com o método do acetato.

Inicialmente, a formação de precipitado no meio reacional poderia ser devida a menor solubilidade da PdTPyP, entretanto os mesmos resultados foram observados quando foram utilizadas condições de maior diluição.

Paládio tetra-arilporfirinas porfirinas são obtidas empregando-se benzonitrila como solvente e cloreto de paládio [31], empregando este método não é observada a formação de precipitados; entretanto são necessários tempos de reação longos (18-24 horas) e a conversão de TPyP em PdTPyP não é total, sendo da ordem de 40%.

Em virtude dos resultados adversos para a obtenção de PdTPyP para a posterior alquilação, efetuamos a reação com os ligantes já alquilados TMPyP, TALPyP e TBzPyP. PdTMPyP foi

obtida pela reação de $[\text{Pd}(\text{Benz})_2]\text{Cl}_2$ e TMPyP em DMF. Após 90 minutos de reação é observado perfil espectral típico de metaloporfirina, não ocorre formação de precipitado durante a reação e o excesso molar de $[\text{Pd}(\text{Benz})_2]\text{Cl}_2$ em relação a porfirina é de apenas três vezes. O sólido obtido é aquo-solúvel e os máximos de absorção são condizentes com os descritos na literatura [27], o espectro da PdTMPyP é mostrado na Fig. 5

A reação de TBzPyP e $[\text{Pd}(\text{Benz})_2]\text{Cl}_2$ em DMF necessitou de condições mais drásticas para que fossem observada a formação de metaloporfirina. O tempo de refluxo foi superior a 12 horas e a quantidade de complexo de paládio utilizada foi duas vezes maior que na reação com a TMPyP.

Foi obtido um produto sólido que é insolúvel em água, etanol e metanol, contrariando as expectativas de solubilidade.

O sólido obtido mostrou-se solúvel em DMF e comparando-se o espectro deste material com o da PdTMPyP neste solvente tem-se que a banda Soret encontra-se mais deslocada para o violeta.

Resultados similares são encontrados quando o ligante utilizado na reação é TALPyP.

A não solubilidade em água e os deslocamentos para o violeta da banda Soret, são indicativos de que os substituintes alquílicos estão participando de reações secundárias.

Reações de oxidação, rearranjo e substituição envolvendo compostos benzílicos e principalmente alílicos são catalisadas por paládio (II) [32].

Estas reações poderiam originar algum tipo de clivagem da ligação entre os grupos benzílicos e alílicos com a piridina ou produzir modificações nestes substituintes que alterariam a estrutura do piridíneo, acarretando então propriedades diferenciadas de solubilidade.

As metaloporfirinas PdTBzPyP e PdTALPyP foram obtidas da reação de PdTMPyP com cloreto de benzila e brometo de alila respectivamente. A PdTBzPyP é obtida de forma similar ao

Fig. 5 Espectro de Absorção Eletrônico de PdTMPyP em água

descrito para a ZnTBzPyP. A PdTAlPyP é obtida diretamente da reação de PdTPyP e brometo de alila em frasco de Parr não ocorrendo reação de demetalização como observado no caso da obtenção de ZnTAlPyP, e é reflexo da maior estabilidade encontrada em paládio porfirinas [33].

II.3.7 Caracterização dos Compostos

II.3.7.1 Análise Elementar

As Tabs. IX e X sumarizam os resultados das análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio, zinco e paládio obtidos para as bases livres e metaloporfirinas

Tab. IX Dados de Análise Elementar para Bases Livres

TPyP				
		%C	%H	%N
$C_{40}H_{46}N_8 \cdot 6H_2O$	Calculado	66,10	5,27	15,42
	Experimental	66,11	5,25	15,40
TMPyP				
		%C	%H	%N
$C_{44}H_{38}N_8Cl_4O_{16} \cdot 21H_2O$	Calculado	36,32	5,54	7,70
	Experimental	36,28	6,12	7,72
TBzPyP				
		%C	%H	%N
$C_{68}H_{54}N_8Cl_4O_{16} \cdot 23H_2O$	Calculado	45,49	5,61	6,24
	Experimental	45,60	5,45	6,30

CONTINUA

TAlPyP

		%C	%H	%N
$C_{52}H_{46}N_8Cl_4O_{16} \cdot 20,5H_2O$	Calculado	40,29	5,66	7,23
	Experimental	40,82	5,72	7,20

Tab. X Dados de Análise Elementar para Zinco e Paládio porfirinas

ZnTMPyP ($C_{44}H_{36}N_8Cl_4O_{16}Zn \cdot 9,5H_2O$)

	%C	%H	%N	%Zn
Calculado	40,31	4,23	8,55	4,99
Experimental	40,24	4,30	8,58	5,23

ZnTBzPyP ($C_{68}H_{52}N_8Cl_4O_{16}Zn \cdot 11H_2O$)

	%C	%H	%N	%Zn
Calculado	49,72	4,54	6,82	3,98
Experimental	49,80	4,59	6,79	4,36

ZnTAlPyP ($C_{52}H_{44}N_8Cl_4O_{16}Zn \cdot 14H_2O$)

	%C	%H	%N	%Zn
Calculado	41,74	4,85	7,49	4,37
Experimental	41,82	4,87	7,52	4,76

ZnCyPyP ($C_{56}H_{50}N_8BrZn \cdot 3H_2O$)

	%C	%H	%N	%Zn
Calculado	64,46	6,28	10,74	6,27
Experimental	64,50	6,25	10,70	6,18

ZnCyTrisMPyP ($C_{59}H_{68}N_8I_4Zn \cdot 4H_2O$)

	%C	%H	%N	%Zn
Calculado	46,19	4,99	7,30	4,26
Experimental	46,30	5,10	7,45	4,02

CONTINUA

	%C	%H	%N	%Pd
Calculado	37,83	4,33	8,02	7,62
Experimental	37,78	4,45	7,97	7,48

	%C	%H	%N	%Pd
Calculado	49,57	4,28	6,80	6,46
Experimental	49,65	4,36	6,71	6,16

	%C	%H	%N	%Pd
Calculado	46,78	4,53	8,39	7,97
Experimental	46,60	4,62	8,43	8,42

II.3.6.2 Infravermelho

A reação entre porfirinas e metaloporfirinas meso-piridil substituídas e haletos de benzila e alila pode, a princípio, conduzir a formação de dois produtos: Alquil-piridilporfirinas e Alquil-piridilporfirinas N-Alquiladas (N-Substituted Porphyrins) [34,35], como mostrado no esquema da Fig.6.

Com o intuito de averiguar a formação de N-Alquil porfirinas foi realizado um estudo de infravermelho, uma vez que os metalocomplexos destes compostos apresentam comportamento característico na região de 1000 cm^{-1} .

As notações dos átomos envolvidos nas vibrações mencionadas é a utilizada por Ogoshi e Lavalle [36,37] nos estudos de infravermelho, conforme mostrado na Fig. 7.

Fig. 7 Estrutura da porfirina com as respectivas designações dos átomos segundo Ogoshi [36].

A região de $950-1000\text{ cm}^{-1}$ é denominada de "sensível ao metal", visto que indica a força de interação entre o metal e o ligante porfirínico. Nesta região foram observados

Fig. 6 Esquema da Reação entre Porfirinas e Metaloporfirinas meso-piridil substituídas e haletos de benzila e alila.

deslocamentos da banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} para regiões de maior energia à medida que aumenta a estabilidade dos complexos da TPP [38], assim como para derivados de porfirinas naturais como a protoporfirina IX dimetil éster [39].

As metalo N-Alquil porfirinas apresentam três bandas intensas na região "sensível ao metal" (987 , 999 e 1005 cm^{-1}) sendo estas bandas atribuídas por Lavallo [37] a vibrações relativas ao anel pirrólico tais como $C_p - C_p'$ e $C_p' - N$. A atribuição das bandas nesta região, entretanto, é uma questão controversa, uma vez que Martell considera as bandas provenientes da vibração $C_p - H_{\text{rock}}$ [38] e Alben a vibrações do macrociclo [40].

Uma característica importante das N-Alquil porfirinas é que a posição das bandas na região de 1000 cm^{-1} é pouco influenciada pelo metal coordenado, em particular a banda de 1005 cm^{-1} [37], visto que os metais apresentam-se em um sítio de coordenação menos constrito do que nas correspondentes porfirinas.

Os compostos estudados têm apenas duas bandas na região "sensível ao metal", que apresentam deslocamentos significativos em função do metal coordenado, como pode ser observado na Fig.8 e Tab. XI, indicando a inexistência de N-Alquil porfirinas.

Tab. XI Posições das bandas na região "sensível ao metal" para Zinco e Paládio Porfirinas (Valores em cm^{-1}).

	$\nu(\text{C}_p - \text{C}_p') : \nu(\text{C}_p - \text{N})$	$\nu(\text{C}_p' - \text{N})$	(*)
ZnTMPyP	994 (F)	1020 (MD)	
ZnTBzPyP	993 (F)	1019 (MD)	
ZnTAlPyP	991 (F)	1018 (MD)	
PdTMPyP	1013 (F)	1042 (MD)	
PdTBzPyP	1013 (F)	1042 (MD)	
PdTAlPyP	1013 (F)	1043 (f)	

(*) atribuições segundo referência [Lavalley; (F), (MD e (f) correspondem a intensidades dos picos forte, média e fraca respectivamente.

O estudo de infravermelho mostrou também algumas vibrações características dos meso substituintes tais como a $\nu(\text{C} - \text{C})$ do piridíneo ($1500\text{--}1510 \text{ cm}^{-1}$) [41] e $\nu(\text{C} - \text{C})$ do grupo alil ($1415\text{--}1420 \text{ cm}^{-1}$) [42] e do macrociclo como $\delta(\text{C} - \text{H})$ fora do plano (800 cm^{-1}) e deformação Π do anel (880 cm^{-1}) [40]. Na Fig. 9 são mostrados os espectros infra-vermelho de alguns dos compostos estudados.

Os espectros na região do infravermelho dos complexos ZnTMPyP, ZnTAlPyP e ZnTBzPyP obtidos da metalação das respectivas bases livres, são idênticos aos dos zinco complexos obtidos pela alquilação da ZnTPyP. Este fato é indicativo que as bases livres também não sofreram reações de N-Alquilação, já que a ligação N-Alquil não é rompida no processo de incorporação do metal [34, 35].

Outra evidência de que os procedimentos sintéticos utilizados não conduzem a formação de N-Alquil porfirinas é o fato dos espectros de absorção das zinco e paládio porfirinas estudadas apresentarem duas bandas na região de 500 a 700 nm, ao invés de três bandas intensas características das N-Alquil porfirinas [34].

Fig. 8 Espectros de Infravermelho na Região Sensível ao Metal

A - Complexos Metálicos da N-Metiltetrafenilporfirina [34].

B - Complexos Metálicos Estudados:

a) ZnTBzPyP, b) ZnTMPyP, c) PdTMPyP.

Fig 9 Espectros de Infravermelho na Região de 1600 a 600 cm^{-1}
a) ZnTBzPyP, b) ZnTMPyP, c) TALPyP

Bibliografia

1. a- G.C. Azzellini, "Relatório de Atividades", FAPESP, Processo n^o 83/1240-8, 1984.
b- G.C. Azzellini, L.R.R. Essias, Y.M. Idemori, M. de Moraes e O.A. Serra, "3rd Brazilian Meeting on Organic Synthesis", São Carlos, Brasil, 1989, p158.
2. "The Porphyrins", D. Dolphin Editor, Academic Press, New York, 1978.
a- J.B. Kim, A.D. Adler e F.R. Longo, Cap. 3
b- J.B. Paine III, Cap. 4
c- A.W. Johnson, Cap. 5
d- P.S. Clezy e A.H. Jackson, Cap. 6
3. P. Rothmund, "J. Am. Chem. Soc.", 57, 2010 (1935).
4. G.M. Badger, R.A. Jones e R.L. Laslett, "Aus. J. Chem.", 17, 1028 (1964).
5. A.D. Adler, F.R. Longo e W. Shergalis, "J. Am. Chem. Soc.", 86, 3145 (1964).
6. A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli e M.G. Finarelli, "J. Heterocycl. Chem.", 5, 669 (1968).
7. J.P. Collman, "J. Am. Chem. Soc.", 104, 1391 (1982).
8. R.E. White e M.J. Coon, "Ann. Rev. Biochem.", 49, 315 (1980).
9. J.L.Y. Kong e P.A. Loach, "J. Am. Chem. Soc.", 106, 3047 (1984).
10. N. Tabuschi e M. Yonegita, "Tetrahedron Lett.", 20, 257 (1979).
11. J.B. Kim, J.J. Leonard e F.R. Longo, "J. Am. Chem. Soc.", 94, 3986 (1972).

12. M. Moraes, "Estudo de Algumas Ferroporfirinas Mesossustituídas em Solução e Acoradas em Sílica Funcionalizada", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, 1986.
13. D. Dolphin, "J. Heterocycl. Chem.", 7, 275 (1970).
14. K. Araki, "Síntese e Propriedades de Novas Porfirinas Polimetálicas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP, 1989.
15. J.S. Lindsay, H.C. Hsu, P.C. Kearney e A.M. Marguerettaz, "J. Org. Chem.", 52, 827 (1987).
16. E.B. Fleischer, "Inor. Chem.", 1, 493 (1962).
17. A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Assour e L. Korsakoff, "J. Org. Chem.", 32, 476 (1967).
18. P. Hambright, in "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, cap. 6.
19. R.F. Paternack, P.R. Herbon, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G.C. Ventura e L.C. Hinds, J. Am. Chem. Soc., 94, 4511 (1972).
20. N. Okuno, W.E. Ford e M. Calvin, Synthesis, 7, 537 (1980).
21. R. Morrison e R. Boyd, "Química Orgânica", Ed. Calouste Gulbenkian, 7^a ed., Lisboa, cap. 14, 1973.
22. P. Sykes, "Guia de Mecanismos da Química Orgânica", Ao Livro Técnico S/A Editora e Editora da Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro, 1969

23. N.A. Allinger, M.P. Cava, D.C. de Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel e C.L. Stevens, *Química Orgânica*, Editora Guanabara Dois, 2^a ed., Rio de Janeiro, 1978.
24. C.R. Noller e R. Dinsmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1025 (1932).
25. F.A. Carey e R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Part A: Structure and Mechanisms, Plenum-Press, New York, 1990.
26. (a) R.S. Kittila, "Supplement to Dimethylformamide Chemical Uses", part I, cap. 1, E.I. DUPONT de Nemours and Co., Delaware, 1973.
(b) R.S. Kittila, "Supplement to Dimethylformamide Chemical Uses", part II, cap. 35, E.I. DUPONT de Nemours and Co., Delaware, 1973.
27. A. Harriman, G. Porter e P. Walters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 1335 (1983).
28. K. Kalyanasundaram e M. Neumann-Spallart, *J. Phy. Chem.*, **86**, 5163 (1982).
29. J.W. Buchler, in "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, cap. 5.
30. A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas e J.B. Kim, "J. Inorg. Nucl. Chem.", **32**, 2443 (1970).
31. R.H. Schmehl e D.G. Whitten, *J. Phys. Chem.*, **85**, 3473 (1981).
32. R.F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Syntheses", Academic Press, New York, 1985.
33. J.W. Buchler in "The Porphyrins", Academic Press, New York, 1978, Vol. I, Cap. 10.

34. D.K. Lavalley, "*The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*", VCH Publishers, New York, 1987.
35. A.H. Jackson in "*The Porphyrins*", D. Dolphin editor, Academic Press, New York, 1978, Cap. 8.
36. H. Ogoshi, Y. Saito e K. Nakamoto, "*J. Chem. Phys.*", **57**, 4194 (1972)
37. D.K. Lavalley, "*Inorg. Chem.*", **17**, 231 (1978).
38. D.W. Thomas e A.E. Martell "*J. Am Chem. Soc.*", **81**, 5111 (1959).
39. L.J. Boucher e J.J. Katz, "*J. Am. Chem. Soc.*", **89**, 1340 (1967).
40. J.O. Alben e S.S. Choi, "*Ann. New York Acad. Sci.*", **206**, 278 (1973).
41. D. Cook, "*Can. J. Chem.*", **39**, 2009 (1961).
42. R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill, "*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*", Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, Cap. 3.

Capítulo III

Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível e Propriedades de Emissão.

III.1 Introdução

III.1.1 Considerações Gerais Sobre os Espectros Eletrônicos de Porfirinas e Metaloporfirinas.

Os aspectos teóricos relativos aos espectros eletrônicos de porfirinas e metaloporfirinas, principalmente ferroporfirinas, já foram abordados em outras teses e dissertações [1-4]; em particular, a dissertação de Essias [5] trata deste tópico de forma mais completa, apresentando a evolução histórica do desenvolvimento da teoria e um grande número de referências relevantes.

No presente trabalho, os espectros eletrônicos são abordados de forma simplificada, sendo apresentados apenas os subsídios necessários para uma melhor compreensão dos itens subsequentes.

O espectro eletrônico de porfirinas e metaloporfirinas apresenta uma banda na região de 380 - 450 nm, denominada de Soret ou banda B, segundo a notação de Platt [6]. Esta banda apresenta uma absorvidade molar alta, sendo sua magnitude da ordem $10^5 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

Acima de 450 nm são observadas quatro bandas para as porfirinas e duas bandas para as metaloporfirinas, estas bandas são denominadas de bandas Q sendo que o coeficiente de extinção molar da banda mais intensa é da ordem de $10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. As bandas Q, assim como a banda Soret são de origem predominante $\Pi^* \leftarrow \Pi$.

As bandas Q das porfirinas são frequentemente numeradas de I, II, III e IV sendo esta numeração correspondente a ordem crescente de energia dos máximos de absorção de cada banda. A intensidade relativa das bandas Q é dependente dos

substituintes presentes no anel [7] e todas as porfirinas naturalmente encontradas, por exemplo protoporfirina, e as sintéticas simetricamente substituídas nas posições meso apresentam a seguinte ordem de intensidades $IV > III > II > I$.

As bandas Q das metaloporfirinas são frequentemente denominadas de α e β ; deste par de bandas a α é a que tem o máximo de absorção na região de menor energia. Nas Figs. 1a e 1b estão representados os perfis espectrais típicos de porfirinas e metaloporfirinas, respectivamente.

As posições das bandas α e β , assim como as suas intensidades relativas dependem principalmente da eletronegatividade do metal coordenado ao macrociclo porfirínico [8]. A presença de ligantes axiais também tem um papel importante no comportamento espectral das metaloporfirinas, sendo a sua influência determinada pela magnitude da interação metal - ligante e porfirina - ligante [5,9-11].

Considerando uma simetria D_{4h} para as metaloporfirinas através da combinação linear de orbitais atômicos dos átomos do anel obtem-se orbitais moleculares a_{1u} e a_{2u} ocupados (HOMO) e um par de orbitais moleculares e_g vazios (LUMO) [12]. Cabe ressaltar que as porfirinas diácidas e diânionicas também apresentam simetria D_{4h} .

A banda Soret é atribuída a transição $e_g \leftarrow a_{1u}$ e as bandas α e β estão associadas a diferentes níveis vibracionais (0-0) e (1-0), respectivamente, da transição $e_g \leftarrow a_{2u}$ [13].

As bases livres, por sua vez, pertencem ao grupo de ponto D_{2h} e esse abaixamento de simetria resulta no desdobramento da transição $e_g \leftarrow a_{2u}$ em duas novas transições, $b_{2g} \leftarrow b_{1u}$ e $b_{3g} \leftarrow b_{1u}$, uma vez que as transições de dipolo nas direções x e y não são mais equivalentes [6]. A Fig. 2 mostra a orientação do anel porfirínico com relação aos eixos x e y.

As duas novas transições estão associadas a diferentes níveis vibracionais (0-0) e (1-0) correspondentes a mesma transição eletrônica, analogamente ao apresentado para a transição $e_g \leftarrow a_{2u}$, resultando no espectro de quatro bandas observado.

Fig. 1 Espectros Eletrônicos de TPP (A) e ZnTPP (B) em clorofórmio.

Fig. 2 Orientação do macrociclo porfirínico em relação aos eixos x e y.

As bandas Q são então, mais corretamente designadas indicando-se os níveis vibracionais a elas relacionadas, ou seja, para a simetria D_{4h} as bandas α e β correspondem a $Q(0-0)$ e $Q(1-0)$ respectivamente, e para a simetria D_{2h} as bandas I, II, III e IV correspondem a $Q_x(0-0)$, $Q_x(1-0)$, $Q_y(0-0)$ e $Q_y(1-0)$, respectivamente.

A Fig. 3 mostra as transições HOMO $\longrightarrow$ LUMO, para moléculas de porfirina nas simetrias D_{4h} e D_{2h} , assim como os níveis vibracionais associados às transições eletrônicas.

Fig. 3 Representação esquemática das transições entre os diferentes níveis eletrônicos e vibracionais de porfirinas (D_{2h}) e metaloporfirinas (D_{4h}) [5].

Um ponto importante que deve ser mencionado é que as transições HOMO $\longrightarrow$ LUMO em porfirinas e metaloporfirinas acarretam em um deslocamento da densidade eletrônica do centro para a periferia do anel, como pode ser observado na Fig. 4. Estes mapas de densidade eletrônica indicam que as propriedades espectroscópicas estão diretamente relacionadas a fatores estruturais que governam a mobilidade dos elétrons pelo sistema Π do anel. Exemplificando, temos que porfirinas coordenadas a metais pouco eletronegativos, apresentam bandas mais intensas e deslocadas para o vermelho do que as coordenadas a metais mais eletronegativos, uma vez que no primeiro caso o metal exerce menor atração sobre os elétrons Π facilitando assim a expansão destes para a periferia do anel [8,12,13].

Fig. 4 Densidades eletrônicas correspondentes aos orbitais A_{1u} e A_{2u} (HOMO) e E_g (LUMO) [13].

III.1.2 EMISSÃO DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS.

III.1.2.1 DIAGRAMAS DE JABLONSKI

O estado excitado de uma molécula, gerado pela absorção de luz, é um estado energeticamente mais rico que o respectivo estado fundamental. A dissipação deste "excesso" de energia pode ocorrer através de processos não radiativos ou através de processos radiativos, no primeiro caso a dissipação da-se pela perda de calor e no segundo caso pela emissão de luz.

O processo de formação e desativação dos estados excitados de átomos e moléculas pode ser convenientemente representado através do diagrama de Jablonski [14,15]. Neste diagrama as energias relativas dos estados envolvidos assim como os processos de desativação radiativos e não radiativos são mostrados.

Na Fig. 5 está representado o diagrama de Jablonski simplificado, sendo que as linhas contínuas verticais referem-se a processos radiativos e as linhas tracejadas a processos não radiativos. Os estados singlete são representados por S sendo S_0 o estado fundamental, S_1 e S_2 primeiro e segundo estados excitados singletes respectivamente. Os estados tripletes são representados por T, sendo que neste diagrama simplificado é mostrado somente o primeiro estado excitado triplete T_1 . As linhas horizontais numeradas referem-se aos níveis vibracionais de um determinado estado eletrônico.

A temperatura ambiente a maioria das moléculas possui os seus elétrons no nível vibracional mais baixo do estado fundamental (nível 0 de S_0); a absorção de luz origina transições para níveis vibracionais de maior energia de S_1 ou de outros estados excitados singletes ($S_2, \dots, S_n$), como representado pelas etapas I e II do diagrama de Jablonski.

Fig. 5 Diagrama de Jablonski.

O excesso de energia é dissipado termicamente populando o nível vibracional 0 do primeiro estado excitado singlete S_1 (etapas III e IV), estes processos não radiativos envolvendo estados de mesma multiplicidade são denominados de conversão interna (internal conversion IC).

O estado S_1 pode então, ser depopulado por três vias de desativação. A primeira origina a molécula no estado S_0 através de uma conversão interna (etapa V). A segunda também conduz a molécula ao estado S_0 , entretanto, este caminho é realizado através de decaimentos radiativos sendo que os estados excitado e fundamental envolvidos apresentam a mesma multiplicidade, neste caso a emissão de luz é denominada de fluorescência. As etapas VI e VII que representam o decaimento radiativo da fluorescência mostram ainda que este decaimento pode estar relacionado a diferentes níveis vibracionais de S_0 originando as bandas dos espectros de emissão. O terceiro mecanismo de desativação de S_1 é não radiativo e popula o estado T_1 , sendo representado pela etapa VII, e denominado de cruzamento inter-sistemas (intersystem crossing ISC) uma vez que estão envolvidos estados com diferentes multiplicidades (singlete — triplete).

O estado T_1 apresenta caminhos de desativação similares a S_1 , sendo as etapas IX e X correspondentes a decaimentos radiativos, denominados neste caso de fosforescência pois envolvem estados de diferentes multiplicidades, e a etapa XI que representa um cruzamento inter-sistemas levando à formação de S_0 .

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

A caracterização dos processos que conduzem à formação e desativação dos estados excitados deve considerar dois parâmetros: as constantes de velocidade e os rendimentos quânticos. A magnitude destes dois parâmetros determinará as propriedades fotoquímicas intrínsecas da molécula.

O rendimento quântico ou eficiência quântica de um determinado processo fotofísico é definido como a razão entre número de moléculas excitadas que decai pelo referido processo e o número total de moléculas excitadas [17]. Como o número de moléculas excitadas é originado através da absorção de fótons, o rendimento quântico é mais frequentemente definido, inclusive por questões práticas [47], como sendo a razão entre o número de moléculas que sofre um determinado processo, incluindo-se também os processos fotoquímicos, pelo número total de fótons absorvidos [16,18]. Exemplificando o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) é o número de moléculas no estado excitado singlete que emitem luz pelo número total de fótons absorvidos.

Considerando que a molécula fotoexcitada não sofre reações fotoquímicas irreversíveis e que não está envolvida em reações de supressão bimolecular as etapas de desativação de S_1 e T_1 descritas acima são sumarizadas abaixo no esquema I [16]:

	Processo de Desativação	velocidade
$S_1 \longrightarrow S_0 + \text{calor}$	Conversão Interna	$k_{ic}[S_1]$
$S_1 \longrightarrow T_1 + \text{calor}$	Cruzamento Inter-Sistemas	$k_{isc}^{S \rightarrow T}[S_1]$
$T_1 \longrightarrow S_0 + \text{calor}$	Cruzamento-Inter-Sistemas	$k_{isc}^{T \rightarrow S}[T_1]$
$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	Fluorescência	$k_f[S_1]$
$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu'$	Fosforescência	$k_p[T_1]$

Esquema 1. Processos de Desativação dos Estados Excitados S_1 e T_1 e suas Respectivas Expressões de Velocidades

Um ponto importante que deve ser mencionado antes da descrição das propriedades luminescentes de compostos porfirínicos é o denominado efeito do átomo pesado (heavy atom effect) [16,19], uma vez que esse efeito altera consideravelmente alguns processos de desativação do estado excitado.

Pelas regras de seleção [20,21] somente as transições entre dois estados de mesma multiplicidade são *permitidas*, logo transições entre estados singletes e tripletes são *a priori proibidas*. Entretanto, a transição entre estados singlete e triplete é possível desde que uma perturbação interna ou externa origine uma mistura dos estados envolvidos gerando estados singletes e tripletes *impuros*. Esta mistura tem origem em interações magnéticas entre o movimento orbital do elétron e o momento magnético de spin, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita [16].

Pelo fato destas perturbações serem decorrentes do campo magnético gerado próximo ao núcleo e sendo a magnitude deste campo diretamente proporcional a massa nuclear, as perturbações são chamados de efeito do átomo pesado uma vez que átomos leves originam pequenas misturas.

O momento de transição (M) entre dois estados de diferentes multiplicidades, sob condição de acoplamento spin-órbita, é proporcional a ξ e inversamente proporcional a diferença de energia entre os dois estados. A constante ξ é um termo relacionado ao potencial do núcleo. Para uma transição singlete-triplete tem-se:

$$M = \frac{\xi}{[E_T - E_S]} \quad (1)$$

onde E_T e E_S são as energias dos estados triplete e singlete respectivamente.

A título de exemplo os valores de ξ para os halogênios são mostrados na Tab. I.

Tab.I Valores de ξ para os Halogênios [16].

Halogênio	ξ (cm ⁻¹)
Fluor	272
Cloro	587
Bromo	2460
Iodo	5060

Os efeitos de átomo pesado refletem-se em todos os processos onde estados de diferentes multiplicidades estão envolvidos, acarretando mudanças nas propriedades fotofísicas da molécula.

III.1.2.2 Luminescência de Porfirinas e Metaloporfirinas.

A maioria das bases livres e um grande número de metaloporfirinas são luminescentes. A classificação em compostos fluorescentes e fosforescentes, segundo Gouterman [6] é baseada na magnitude dos rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência. As porfirinas e metaloporfirinas classificadas como fluorescentes apresentam rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) entre 0,2 e 10^{-3} e as fosforescentes, por sua vez, apresentam rendimentos quânticos de fosforescência (ϕ_p) entre 0,2 e 10^{-4} .

As bases livres apresentam emissão predominantemente fluorescente a temperatura ambiente, sendo que a fosforescência de uma forma geral, só é detectada apreciavelmente a baixa temperatura e em meio rígido. Efeitos de átomos pesados externos ou internos são observados [22-25], originando aumento nas constantes $k_{isc}^{S \rightarrow T}$, $k_{isc}^{T \rightarrow S}$ e k_p como esperado, entretanto, os efeitos de átomo pesado manifestam-se de forma diferenciada para cada um dos processos de

desativação mencionados acima. Por exemplo, em derivados da octaetilporfirina as constantes $k_{isc}^{S \rightarrow T}$ e k_p são mais afetadas [25] enquanto que nos derivados da TPP as constantes mais afetadas são $k_{isc}^{S \rightarrow T}$ e $k_{isc}^{T \rightarrow S}$ [24], não existindo ainda uma explicação geral para descrever estas observações.

Em um estudo mais recente Harriman [26] investigou a influência de substituintes, nas posições meso da TPP, que não exercem efeitos de átomo pesado. Foram observadas diminuições significativas nos rendimentos quânticos e tempos de vida de fluorescência, e um aumento nas constantes não radiativas de desativação do estado excitado singlete, para os substituintes com maior caráter elétron-doador ou receptor da série. O fato das alterações mais significativas nas propriedades fotofísicas ocorrerem para os substituintes mais elétron-doadores ou elétron-receptores, sugere que existe um caráter de separação de carga na formação do estado excitado singlete destas porfirinas. Os gráficos de Hammet [27] das constantes de decaimento não radioativo em função dos parâmetros σ dos substituintes, resultam em baixos valores de ρ . Este fato foi atribuído a não coplanaridade entre os meso substituintes e o anel da porfirina o que minimiza a influência dos substituintes. A explicação dada por Harriman para os baixos valores de ρ encontrados, deve entretanto ser vista com certa cautela, uma vez que os parâmetros σ por ele utilizados são de caráter indutivo, isto significa que a coplanaridade entre os substituintes meso e o anel é um fator de menor importância.

Um outro ponto que podemos ressaltar, é a intensa fluorescência apresentada por um grande número de porfirinas naturais, como a uroporfirina, coproporfirina e protoporfirina. Esta propriedade permite que estas moléculas sejam determinadas em concentrações extremamente baixas (10^{-10} M) [13] utilizando-se métodos analíticos fluorimétricos.

Estes métodos analíticos fluorimétricos tem sido amplamente empregados, para determinar aumentos nas

concentrações de copro e protoporfirina são ocasionados por exemplo por intoxicação com chumbo. O aumento na concentração de protoporfirina também está relacionada a uma série de doenças que afetam o metabolismo do ferro no organismo.

Os fatores que determinam as propriedades de luminescência de metaloporfirinas são mais amplos e complexos do que os das respectivas bases livres.

A existência de metaloporfirinas contendo praticamente todos os elementos metálicos e semi-metálicos coordenados, com diferentes estados de oxidação [31], torna a sistematização um tanto quanto complexa, sendo observadas várias exceções quando uma determinada propriedade de emissão é correlacionada com as características do elemento coordenado.

A luminescência das metaloporfirinas foi primeiramente investigada de forma sistemática por Becker e Kasha [32]. Neste estudo a luminescência dos complexos de $Zn(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$ e $Mg(II)$ de etioporfirina, ftalocianina e clorofilas foram efetuados a baixa temperatura (77K) e em meio rígido.

Becker e Allison ampliaram estes estudos para um número maior de complexos onde as propriedades de emissão foram correlacionadas com o número atômico, raio iônico, configuração eletrônica e eletronegatividade do íon metálico coordenado [33-35].

As principais conclusões destes trabalhos encontram-se abaixo enumeradas:

1) Ocorre um decréscimo nas intensidades de fluorescência com o aumento do número atômico do metal coordenado. Esta diminuição na intensidade de fluorescência, originada pelo aumento dos outros processos de desativação do estado singlete, está diretamente relacionada com a geometria do complexo formado. Distorções na planaridade do anel porfirínico devidas a coordenação originam um aumento na probabilidade das transições não radioativas que conduzem ao estado fundamental. Exemplificando temos que $Pb(II)$ e $Hg(II)$ formam complexos não coplanares em virtude de seus raios

iônicos e covalentes serem grandes; estes complexos não são fluorescentes e apresentam baixos rendimentos quânticos de fosforescência.

Os complexos de Sn(II), do grupo IVA assim como o Pb(II), são mais coplanares apresentando baixos rendimentos de fluorescência e são fosforescentes, assim tem-se que como nos complexos de Sn(II) as distorções são menores do que nos complexos de Pb(II) as transições radioativas começam a ser favorecidas e o complexo apresenta tanto fluorescência e fosforescência.

ii) A eletronegatividade do metal exerce um papel importante na geometria da molécula, uma vez que determina o caráter iônico ou covalente da ligação metal — porfirina. Este fator é discutido abaixo através de uma análise da emissão dos complexos do grupo IIA.

Os complexos de Ba(II), apresentam maiores intensidades de fluorescência que os de Sr(II) e são fortemente fosforescentes. Os raios covalentes e iônicos do Ba(II) são maiores que do Sr(II), inclusive maiores que os do Pb(II) e Hg(II). Pelo que foi discutido no item i esperar-se-ia ausência de emissão para os complexos de bário em virtude das dimensões do ion. A baixa eletronegatividade do bário entretanto, origina uma ligação de caráter essencialmente iônico, consequentemente não se encontrando rigidamente ligado ao anel. Este tipo de ligação resulta em um complexo iônico onde o ion de Ba(II) atua como um perturbador externo do sistema Π do anel. O Sr(II) por sua vez, encontra-se mais covalentemente ligado originando distorções geométricas, facilitando então, os caminhos de desativação não radiativos.

iii) Os complexos dos metais de transição não são fluorescentes independentemente do estado de oxidação em que se encontram. A ausência de fluorescência nestes complexos é atribuída à formação de novos estados gerados pelos orbitais d, que promovem caminhos adicionais para os decaimentos não radioativos.

O decaimento não radiativo predominante é o que conduz a população do estado triplete, sendo observada uma forte emissão fosforescente para os metais mais pesados.

Whitten e Hopf [36] classificam as metaloporfirinas em função da distribuição eletrônica do metal como: metais de camada fechada (closed shell metals) metais de camada aberta diamagnéticos (open shell diamagnetic metals) e metais de camada aberta paramagnéticos (open shell paramagnetic metals).

Esta classificação está baseada nos trabalhos de Allison e Becker acima descritos, e em virtude disto apenas alguns aspectos mais importantes serão abordados a fim de atualizar e complementar a discussão anterior.

Os complexos de camada fechada incluem todos os metais sem elétrons d, ou com os orbitais d completos (totalmente preenchidos). Estes complexos geralmente apresentam fluorescência a temperatura ambiente e fosforescência a 77K em meio rígido. Os rendimentos quânticos de fluorescência assim como os tempos de vida de fosforescência tendem a diminuir com o aumento da massa atômica do metal coordenado.

A presença de ligantes nas quinta e sexta posições de coordenação dos complexos inicialmente quadrado planares deslocam o máximo de emissão para o vermelho; e a troca destes ligantes pode ocorrer em complexos de zinco e magnésio durante o tempo de vida do estado excitado singlete [37].

A emissão do segundo estado excitado singlete (S_2), tem sido observada para complexos de Al(III), Zn(II) e Cd(II) da TPP em acetonitrila [38] sendo os rendimentos quânticos respectivamente de $8,7 \times 10^{-4}$, $3,7 \times 10^{-4}$ e $1,1 \times 10^{-4}$, sendo que estes valores são relativamente altos para este tipo de emissão.

A emissão do segundo estado excitado singlete também tem sido observada para ZnTPP e tetrabenzoporfirinas coordenadas a Zn(II) e Cd(II), entretanto o mecanismo da formação do estado excitado S_2 é atribuído a transferência de energia entre dois estados tripletes (aniquilação triplete - triplete) [39], e que a emissão é proveniente de espécies diméricas que se separam após o processo radiativo $S_2 \longrightarrow S_0$ [40, 41].

Os complexos metálicos com orbitais d parcialmente preenchidos diamagnéticos, apresentam somente fosforescência. Estes complexos apresentam tempos de fosforescência curto e a emissão geralmente fraca, sendo observada somente a 77K e em meio rígido.

Nesta classe os complexos de Pd(II) e Pt(II) (configuração d^8) são os mais importantes apresentando altos rendimentos quânticos de fosforescência em meio rígido a 77K e em solução a temperatura ambiente. Em virtude da pequena diferença de energia entre os estados singlete - triplete e pelo fato de apresentarem emissão à temperatura ambiente, estes compostos são importantes fotossensibilizadores no estudo de processos de transferência de elétrons e de energia [42-44].

Os complexos de metais de transição paramagnéticos são geralmente não luminescentes. Quando são luminescentes os rendimentos quânticos são baixos, situando-se ao redor de 10^{-4} , e a emissão não pode ser caracterizada como fluorescente ou fosforescente, uma vez que os estados moleculares não são tripletes ou singletes. O fato dos estados moleculares não serem singletes ou tripletes, decorre da interação entre estados de transferência de carga e o sistema π [45]. Esta interação origina estados excitados dubletes e quartetes, que na verdade são provenientes dos estados singlete e triplete [6], então o estado dublete proveniente do singlete é denominado de *singdublete* (2S_1) e os estados dublete e quartete provenientes do estado triplete são chamados de *tripdublete* (2T_1) e *tripquartete* (4T_1), respectivamente.

A separação entre os estados 2T_1 e 4T_1 depende da integral de troca $d - \pi$, sendo a magnitude da separação da ordem de $10 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Esta pequena separação faz com que estes dois estados encontrem-se em equilíbrio térmico. Isto é confirmado pelas diferenças observadas nos espectros de emissão em função da temperatura [46].

Em complexos de Cu(II), por exemplo, tem-se a altas temperaturas duas bandas, a mais intensa com máximo de emissão ao redor de 680 nm e a menos intensa com máximo de emissão ao

redor de 740 nm. A baixa temperatura a banda de 680 nm que é atribuída a transição $^2T_1 \longrightarrow ^2S_0$ desaparece, permanecendo a banda na região de 740 nm atribuída a transição $^4T_1 \longrightarrow ^2S_0$. A Fig. 6 mostra a dependência das intensidades de emissão em função da temperatura dos complexos de Cu(II) da protoporfirina e mesoporfirina.

Fig. 6 Espectros de emissão de Cu(II) Mesoporfirina e Cu(II) Protoporfirina em poli(metilmetacrilato) em função da temperatura [46].

III.1.3 Moléculas Anfifílicas - Micelas.

Compostos anfifílicos são moléculas que possuem duas regiões distintas em sua estrutura, uma de caráter hidrofílico e outra de caráter hidrofóbico [48]. A região hidrofílica é constituída de um grupo polar e a região hidrofóbica é geralmente formada por uma cadeia de hidrocarbonetos contendo de 8 a 18 átomos de carbono [56].

Os compostos anfifílicos são classificados em função das características do grupo polar, uma vez que estes podem ser iônicos (catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos) ou não iônicos [48, 49].

Exemplos de compostos anfifílicos catiônicos são brometo de n-hexadeciltrimetilamônio (CTAB), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ e cloreto de n-dodecilmiridínio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$, já n-dodecil sulfato de sódio (SDS), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ é um exemplo típico de anfifílico aniônico, enquanto que N-dodecil-N,N-dimetil betaina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, representa um anfifílico zwitteriônico.

Os anfifílicos não iônicos são geralmente derivados de éteres sendo as regiões polares constituídas de grupos hidroxila ou de cadeias de polioxietileno. Como exemplo desta classe de compostos temos o éter hexadecilpolioxietileno, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$ [51].

Uma das características apresentadas pelos compostos anfifílicos, decorrente do duplo caráter apolar-polar, é a atividade superficial. A atividade superficial é proveniente da adsorção destas moléculas nas interfaces que separam meios de diferentes polaridades como a superfície ar-água ou óleo-água. Em virtude desta propriedade os compostos anfifílicos são chamados de surfactantes ou agentes surfactantes [50].

A dissolução de um surfactante em água origina uma estrutura de solvatação onde as moléculas do solvente encontram-se mais ordenadas na vizinhança da porção hidrofóbica do surfactante do que no solvente puro; este fenômeno é chamado de "hidratação hidrofóbica" [51]. Uma das consequências da "hidratação hidrofóbica" é a perda de mobilidade do resíduo hidrocarbônico do surfactante. A maior organização do solvente e a menor mobilidade do resíduo hidrocarbônico originam uma diminuição da entropia do sistema o que é termodinamicamente desfavorável. Uma forma de compensar este processo termodinamicamente desfavorável é através da adsorção do surfactante na interface ar-água, uma vez que os resíduos hidrocarbônicos localizam-se no ar.

O aumento na concentração de surfactante leva a formação de agregados denominados de micelas. Nestes agregados as cadeias hidrocarbônicas localizam-se no interior da micela

estando protegidos do meio aquoso pelas porções polares do surfactante que estão voltadas para a água, como pode ser visto na Fig.7.

Fig.7 Representação de uma micela esférica. Os grupos hidrofílicos são representados por esferas e as cadeias hidrofóbicas por hastes [50].

A formação de micelas pode então ser considerada como um processo alternativo para diminuir o acúmulo de surfactantes na superfície. A concentração a partir da qual ocorre a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (CMC).

As micelas iônicas apresentam três regiões distintas: o interior hidrocarbônico, a camada de Stern e a camada de Gouy-Chapman [48,52], estas regiões encontram-se representadas na Fig.8.

O interior hidrocarbônico constituído pelas cadeias hidrofóbicas do surfactante apresenta características similares a de um hidrocarboneto líquido [53-55]. As cadeias apresentam mobilidade e orientam-se para o interior da micela.

A camada de Stern é constituída pelas grupos iônicos do surfactante e por $(1-\alpha)n$ contra-ions, onde n é o número total de grupos iônicos e α é o grau de dissociação dos contra-ions.

A camada de Stern representa a parte interna de uma dupla camada elétrica, sendo a parte externa constituída pelos contra-ions dissociados, esta camada externa mais difusa é denominada de camada de Gouy-Chapman [51].

Fig.8 Representação esquemática da secção transversal de uma micela aniônica [52].

O caráter micro-heterogêneo da micela permite a solubilização de substratos apolares em soluções aquosas micelares, e uma série de reações são catalisadas ou inibidas em virtude da dupla camada elétrica de sua superfície [48, 56, 57].

Sistemas micelares também são modelos simplificados para o estudo de vários sistemas bifásicos como colóides, enzimas e membranas [57].

III.2 Parte Experimental

Os espectros de absorção foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin-Elmer 575, Varian 634-S ou Beckman DU-70, empregando-se cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,00 cm.

As absorptividades molares das porfirinas e metaloporfirinas foram determinadas através dos gráficos de absorção versus concentração, onde o valor do coeficiente angular corresponde a absorptividade molar (ϵ).

A variação da concentração dos compostos estudados para a determinação de ϵ foi efetuada pela diluição de uma solução estoque, ou dissolvendo massas crescentes dos compostos em um volume conveniente do solvente. Não foram obtidas diferenças significativas (cerca de 5%) nos valores de ϵ obtidos pelos dois métodos.

Os espectros de luminescência foram obtidos no espectrofluorímetro Fluorolog-2 da Spex equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R-928 e operado através de um computador DM-1B, e no espectrofluorímetro LS-30 da Perkin-Elmer. Alguns testes foram efetuados utilizando o espectrofluorímetro MPF 44 da Hitachi Perkin-Elmer.

Os espectros de fluorescência foram registrados utilizando-se geometria de 90° entre os feixes de excitação e emissão.

Foram empregadas cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico; no equipamento LS-30 não são utilizadas cubetas, uma vez que a amostra é introduzida em um microcompartimento através de uma bomba peristáltica.

Espectros de fosforescência foram registrados a temperatura de 77 K em capilares de vidro Pyrex de 3 mm de diâmetro ou em capilar de quartzo de 1,5 mm.

As amostras foram preparadas em misturas glicerina:água (geralmente 3:1 ou 2:1), sendo que utilizou-se glicerina bidestilada.

Os capilares contendo as amostras foram introduzidos em um "dewar" cuja parte inferior comporta uma microcélula de quartzo; coloca-se a mistura refrigerante (nitrogénio líquido) e então o capilar é alinhado com o feixe de excitação acompanhando-se a intensidade de emissão para um comprimento de onda fixo.

O compartimento da célula contendo o "dewar" foi purgado com nitrogénio para evitar a condensação de água nas paredes transparentes da microcélula.

As metaloporfirinas e bases livres foram excitadas, de forma geral, nas respectivas bandas $Q(1-0)$ e $Q_y(1-0)$.

Experimentos de absorção ou emissão das bases livres ou metaloporfirinas na presença de surfactantes, utilizaram soluções onde o surfactante e os compostos porfirínicos ficaram sob agitação por um período não inferior a 30 minutos.

III.3 Resultados e Discussão

III.3.1 Espectros de Absorção

Os compostos TMPyP, TBzPyP e TALPyP apresentam o espectro característico das bases livres em pH neutro, observando-se quatro bandas Q e a banda Soret.

Porfirinas simetricamente substituídas nas posições meso do macrociclo apresentam espectros do tipo "etio", ou seja a intensidade das bandas Q segue a ordem $Q_y(1-0) > Q_y(0-0) > Q_x(1-0) > Q_x(0-0)$. Os compostos estudados são simetricamente substituídos nas posições meso, entretanto não apresentam espectros do tipo "etio", mas sim do tipo "filo", ou seja a intensidade das bandas Q segue a ordem $Q_y(1-0) > Q_x(1-0) > Q_y(0-0) > Q_x(0-0)$, como pode ser observado na Fig. 9.

A diferença observada nas intensidades relativas das bandas Q é atribuída a fenômenos de dimerização destas porfirinas catiônicas em solução aquosa, estes fenômenos de dimerização são discutidos no presente trabalho nos itens III.3.2.1 e III.3.4.

Os compostos ZnTMPyP, ZnTBzPyP e ZnTALPyP apresentam espectro típico de metaloporfirina mostrando a banda B (Soret) na região de 430-440 nm e duas bandas Q na região de 500-700 nm.

As Tab.II e III sumarizam as características de absorção dos compostos estudados.

Os máximos de absorção das bandas B assim como das bandas Q das bases livres e zincoporfirinas benzil e alil substituídas encontram-se deslocados para o vermelho em relação aos respectivos derivados metil substituídos, sendo os espectros comparativos das zincoporfirinas mostrados na Fig.10.

Como já foi mencionado na introdução deste capítulo a formação do estado excitado e_g corresponde a uma expansão da nuvem eletrônica do sistema Π para a periferia do anel. A existência de cargas positivas na periferia do anel facilita este processo de expansão como pode ser observado pelo maior deslocamento para o vermelho em piridínio porfirinas, a medida que aumenta o número de cargas positivas periféricas [58].

Fig. 9 Espectro Eletrônico da TALPyp em água.

Fig. 10 Espectros Eletrônicos de Zinco porfirinas em água.

(—) ZnTMPyP

(- - -) ZnTAlPyP

(- - —) ZnTBzPyP

Tab.II Máximos de Absorção (λ), Absortividades Molares (ϵ) e Força do Oscilador (f) de Porfirinas Piridil Substituídas em Água.

		TMPyP	TBzPyP	TAlPyP
B(0,0)	λ	421	425	423
	$\epsilon/10^5$	2,47	2,58	2,90
	f	2,32	2,52	2,84
$Q_y(1,0)$	λ	518	520	519
	$\epsilon/10^4$	1,67	1,83	2,01
	f	0,107	0,116	0,124
$Q_y(0,0)$	λ	553	556	554
	$\epsilon/10^3$	6,04	7,70	7,79
	f	0,015	0,020	0,020
$Q_x(1,0)$	λ	585	586	585
	$\epsilon/10^3$	7,12	8,32	8,70
	f	0,029	0,036	0,040
$Q_x(0,0)$	λ	639	641	641
	$\epsilon/10^3$	1,55	1,83	2,46
	f	0,006	0,007	0,012

pH=7,00, tampão $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 0,05M, $t = 25,0 \pm 1,0$ °C.

λ (nm); ϵ ($M^{-1} \times cm^{-1}$); $f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu$ [60]

Tab.III Máximos de Absorção (λ), Absortividades Molares (ϵ) e Força do Oscilador (f) de ZincoPorfirinas Piridil Substituídas em Água.

		ZnTMPyP	ZnTBzPyP	ZnTAlPyP
B(0,0)	λ	436	440	439
	$\epsilon/10^5$	1,89	1,88	1,92
	f	1,66	1,99	1,93
Q(1,0)	λ	564	566	565
	$\epsilon/10^4$	1,62	1,85	1,93
	f	0,115	0,118	0,130
Q(0,0)	λ	605	609	606
	$\epsilon/10^3$	5,28	7,87	7,86
	f	0,019	0,034	0,037

pH=7,00, tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0,05M, $t = 25,0 \pm 1,0$ °C.

λ (nm); ϵ ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$); $f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu$ [60]

Observa-se que os deslocamentos são mais pronunciados para a banda Soret (3-4 nm) do que para as bandas Q (1-2 nm), e que o efeito indutivo dos substituintes aumenta na mesma ordem da posição das bandas, ou seja quanto maior o efeito do substituinte mais deslocada para o vermelho encontram-se as bandas.

O efeito indutivo de um determinado substituinte é frequentemente representado pelos parâmetros σ^* de Taff, sendo que para os substituintes metil, alil e benzil os valores destes parâmetros são respectivamente 0, 0,20 e 0,27 (97).

Os deslocamentos para o vermelho das posições das bandas de benzil e alil derivados podem ser atribuídos à influência destes substituintes sobre a carga positiva do nitrogênio piridínico, sendo que os substituintes com maior caráter indutivo originam uma maior estabilização da carga positiva resultando em uma maior expansão da nuvem Π .

A maior expansão do sistema Π também pode ser atribuída a uma interação do tipo íon-dipolo induzido intramolecular entre a carga positiva e o sistema Π dos substituintes benzil e alil; como o substituinte metil é saturado este tipo de interação não se faria presente na TMPyP e ZnTMPyP.

Os deslocamentos aparentemente pequenos nas posições das bandas dos novos derivados porfirínicos, na verdade refletem aspectos estruturais importantes nestas alquil-piridilporfirinas. Cada carga positiva presente na periferia da TPyP origina deslocamentos da banda Soret de 1nm quando o substituinte alquilico é n-hexadecil [58], como os efeitos indutivos deste grupo são praticamente iguais ao do grupo metil, pode-se afirmar que na ZnTBzPyP o efeito do substituintes equivale à introdução de quatro cargas adicionais já que a Soret neste composto é deslocada em quatro nm em relação à ZnTMPyP.

Estes resultados também reforçam a hipótese que efeitos das cargas periféricas em porfirinas meso-substituídas é acentuadamente maior em piridínio porfirinas, uma vez que porfirinas aniônicas como TSPP e catiônicas como TAPP tem propriedades espectroscópicas e reatividade mais próximas da TPP, um ligante que não apresenta cargas periféricas [59]. As estruturas da TSPP, TAPP e TPP são mostradas no esquema II.

A influência das cargas nas alquil-piridilporfirinas deve refletir-se essencialmente no orbital e_g e não nos orbitais a_{1u} e a_{2u} , uma vez que tanto a Soret como as bandas Q são afetadas. Outro indicativo de que os orbitais a_{1u} e a_{2u} (HOMO) não são alterados é que os potenciais de oxidação das três zincoporfirinas estudadas é o mesmo (vide Apêndice II).

Esquema II Estruturas de porfirinas aniônicas, catiônicas e neutra.

O esquema III representa o efeito da estabilização das das cargas positivas pelos grupos alquílicos nas energias dos orbitais e_g . A situação (I) representa a inexistência de cargas ou a presença de grupos alquílicos com pequeno caráter indutivo, enquanto que a situação (II) representa a maior estabilização de e_g por grupos de maior caráter indutivo.

Esquema III Influência dos Substituintes na Energia dos Orbitais LUMO.

Como pode ser verificado nas Tabelas II e III os derivados benzílicos e alílicos apresentam maiores absorptividades molares tanto para a banda Soret como para as bandas Q, se comparadas aos valores obtidos para os derivados metílicos.

O aumento nas intensidades relativas de absorção em porfirinas e metaloporfirinas está associado a maior mobilidade dos elétrons pelo sistema Π e a perda de simetria da molécula, sendo que essa perda de simetria reflete-se especialmente nas intensidades das bandas que tem origem em transições envolvendo os níveis vibracionais 0-0, proibidas por simetria [12,13].

Os maiores valores das absorptividades molares dos derivados benzílicos e alílicos, refletem uma maior expansão da nuvem Π devida a um aumento na estabilização das cargas periféricas e é um indicativo de que a presença destes substituintes (benzil e alil) altera parcialmente a simetria da molécula, uma vez que são mais volumosos que o grupo metila, podendo originar também uma maior distorção do anel.

Observa-se ainda, que as bandas que tem origem em transições 0-0 são as que apresentam maiores intensidades relativas para os derivados benzílicos e alílicos do que para os derivados metílicos, o que pode ser evidenciado através das razões $f_{Qy(0-0)}/f_{Qy(1-0)}$ e $f_{Qx(0-0)}/f_{Qx(1-0)}$ nas bases livres, e em especial para as razões $f_{Q(0-0)}/f_{Q(1-0)}$ nas metaloporfirinas. Na Tab. IV consta razão entre as forças do oscilador das bandas de origem 0-0 e 1-0.

Tem-se, por exemplo, que a razão da força do oscilador das bandas Q ($f_{Q(0,0)}/f_{Q(1-0)}$) da ZnTBzPyP e ZnTAlPyP é da ordem de 0,29 enquanto que a mesma relação para a ZnTMPyP é da ordem de 0,16.

Para as bases livres esta tendência também é observada em especial para as bandas Q_y , embora não exista uma diferença significativa das razões da força do oscilador $f_{Q_y(0-0)}/f_{Q_y(1-0)}$ para as três bases livres.

Tab.IV Razão entre a Força do Oscilador de Bandas de Origem 0-0 e 1-0 para Bases Livres e Zinco Alquilpiridil Porfirinas.

	$f_{Q_x(0-0)}/f_{Q_x(1-0)}$	$f_{Q_y(0-0)}/f_{Q_y(1-0)}$
TMPyP	0,20	0,14
TBzPyP	0,19	0,18
TAlPyP	0,33	0,16

	$f_{Q(1-0)}/f_{Q(0-0)}$	
ZnTMPyP	0,16	
ZnTBzPyP	0,29	
ZnTAlPyP	0,29	

Observa-se também que não existe uma correlação entre as razões da força do oscilador das bandas Q_y e Q_x da TBzPyP e TAlPyP sendo a razão $f_{Q_y(0-0)}/f_{Q_y(1-0)}$ menor para a TAlPyP enquanto que a razão $f_{Q_x(1-0)}/f_{Q_x(0-0)}$ é menor para a TBzPyP.

Estes resultados mostram que as distorções originadas por estes substituintes na simetria da porfirina é difícil de ser analisado, em particular para as bases livres, uma vez que estas apresentam-se na forma associada em solução, sendo necessário levar em consideração dados que conduzam à estrutura do agregado.

III.3.2. Propriedades de Emissão

III.3.2.1. Características Gerais dos Espectros de Luminescência

Foram estudadas a fluorescência das bases livres TMPyP, TBzPyP e TAPyP e das respectivas zincoporfirinas ZnTMPyP, ZnTBzPyP e ZnTAlPyP em solução aquosa à temperatura ambiente e a fosforescência das zincoporfirinas em meio rígido à 77K.

A fluorescência apresentada por estes compostos é essencialmente devida a desativação do estado excitado singlete Π^* , tanto para as bases livres como para os zincocomplexos. Uma vez que o metal coordenado apresenta configuração d^{10} existe apenas uma pequena interação com o sistema Π , sendo sua influência refletida nas propriedades do estado excitado susceptíveis a efeitos de átomo pesado.

A ZnTMPyP apresenta dois máximos de emissão um mais intenso e bem definido em 630 nm correspondente a transição $Q(0-0)$ e um segundo menos intenso correspondente a transição $Q(0-1)$ situado em aproximadamente 665 nm. Estes dados são concordantes aos observados por Kalyanasundaram [61,62] e Richoux [63]. A ZnTBzPyP e ZnTAlPyP apresentam máximos de emissão correspondentes a transição $Q(0-0)$ deslocados para o vermelho em relação a ZnTMPyP e a banda correspondente a transição $Q(0-1)$ é mal definida, apresentando-se como um ombro na região de 660-670 nm.

A perda de resolução da banda $Q(0-1)$ na ZnTBzPyP e ZnTAlPyP é devida provavelmente à presença dos substituintes alquílicos mais volumosos que originam distorções da planaridade do anel ou ainda, introduzindo vias adicionais de decaimento não radiativo. Similarmente, a perda na resolução da estrutura vibracional também é observada quando sistemas aromáticos tais como benzeno e antraceno são substituídos por grupos alquílicos [19].

As bases livres por sua vez não apresentam espectros de emissão com bandas resolvidas tanto para a transição $Q(0-0)$ assim como para a transição $Q(0-1)$, sendo observados ou uma banda larga na região de 620 a 750 nm ou dois máximos de

emissão um na região de 674 nm e outro em 710 nm. Entretanto, não existe grande definição das bandas (overlap) que correspondem a cada máximo de emissão, sendo que as intensidades relativas desses máximos é dependente da concentração da base livre.

O fato da TMPyP apresentar espectros de emissão atípico e espectros de absorção do tipo "filo" ao invés do tipo "etio" levaram Kano e colaboradores [64] a questionar os dados de Pasternack e colaboradores que propõem que a TMPyP apresenta-se na forma monomérica na faixa de concentração de 10^{-6} a 10^{-4} M [65].

Algumas fortes evidências que sustentam o modelo agregado da TMPyP em solução, provavelmente o dimérico [64,66] são:

i- Ocorre resolução das bandas Q(0-0) e Q(0-1) do espectro de fluorescência em soluções diluídas (cerca de 10^{-8} M); esta resolução também é obtida pela adição de solventes orgânicos, como por exemplo metanol, a soluções aquosas de TMPyP, e pelo aumento da temperatura do sistema.

ii- Os tempos de vida de fluorescência da TMPyP em solução aquosa são acentuadamente menores do que em soluções não aquosas.

iii- Estudos de ^1H NMR mostram que ocorre um alargamento no sinal dos protons pirrólicos com o aumento da concentração de porfirina em D_2O o que não ocorre em DMSO-d_6 onde é observado um singlete bem resolvido.

Os novos derivados, TBzPyP e TALPyP também mostram espectros de absorção e emissão anômalos sendo a absorção e emissão influenciadas pela presença de detergentes, indicando que estes compostos, assim como a TMPyP, encontram-se em solução na forma agregada.

A Tab. V sumariza a posição dos máximos de emissão das bases livres e zincoporfirinas; a Fig. 11 mostra os espectros de fluorescência da ZnTMPyP e ZnTALPyP e a Fig. 12 o espectro de emissão da TMPyP.

Fig. 11 Espectros de Emissão em Água:
A ZnTMPyP e B ZnTAlPyP.

Fig. 12 Espectro de Emissão da TMPyP ($7,0 \times 10^{-6}$ M) em água

Tab. V Máximos de Emissão de Fluorescência em Água de Porfirinas e Zinco porfirinas Piridilsubstituídas.

	TMPyP	TAlPyP	TBzPyP
Q(0-0)	674 nm	674 nm	675 nm
Q(0-1)	710 nm	708 nm	709 nm
<hr/>			
	ZnTMPyP	ZnTAlPyP	ZnTBzPyP
Q(0-0)	630 nm	635 nm	640 nm
Q(0-1)	664 nm	660 nm (omb.)	665 nm (omb.)

pH= 7,00, tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0,05 M, $t= 25,0^\circ\text{C}$.

O estudo da fosforescência de fotossensibilizadores é importante uma vez que a partir dos espectros de fosforescência determina-se a energia do estado excitado tripleto. Tendo-se a energia do estado excitado e os potenciais redox do estado fundamental obtem-se os respectivos potenciais redox do estado excitado através das expressões (11) e (111) [67,68] :

$$E(\text{P}^+/\text{P}^*) = E_{\text{Ox}}^{\circ} - E^{\text{T}} \quad (11)$$

$$E(\text{P}^*/\text{P}^-) = E_{\text{Red}}^{\circ} + E^{\text{T}} \quad (111)$$

onde $E(\text{P}^+/\text{P}^*)$ e $E(\text{P}^*/\text{P}^-)$ são os potenciais redox do estado excitado e E_{Ox}° e E_{Red}° são respectivamente os potenciais de oxidação e redução do estado fundamental e E^{T} é a energia do estado excitado tripleto.

Foram obtidos os espectros de fosforescência da ZnTBzPyP e ZnTMPyP, sendo observada uma banda relativamente intensa na região de 760 nm correspondente a transição T(0-0) e uma banda mais fraca na região de 840 nm correspondente a transição T(0-1), como pode ser observado na Fig. 13. Em virtude da similaridade dos máximos de fosforescência apresentados pelas duas metaloporfirinas, a ZnTMPyP e ZnTBzPyP apresentam a mesma energia do estado excitado tripleto, dentro do erro experimental. Como pode ser observado na Tab. VI todas as zincoporfirinas meso-substituídas apresentam praticamente a mesma energia do estado excitado tripleto, independentemente do substituinte periférico ser catiônico, aniônico ou neutro, indicando que o meso-substituinte exerce pouca influência na energia do estado excitado tripleto.

Tab. VI Máximos de Fosforescência das Transições 0-0 e Energias do Estado Excitado Tripleto de Zincoporfirinas.

	T(0-0) (nm)	E^T (eV)
ZnTMPyP	759 (760) ^b	1,63 (1,63) ^b
ZnTBzPyP	761	1,62
ZnTAPP (a)	760	1,63
ZnTSPP (b)	769	1,61
ZnTCPP (b)	776	1,60
ZnTPP (b)	778	1,59

a = referência 59 e b = referência 61

A ZnTMPyP e a ZnTBzPyP apresentam o mesmo potencial de oxidação ($E_{ox}^O = 1,22V$, vide Apêndice I), substituindo-se os valores de E_{ox}^O e de E^T na expressão (11), tem-se que o potencial de oxidação do estado excitado tripleto $E(P^+/P^*)$ para a ZnTBzPyP e ZnTMPyP é de -0,42 V. O valor de -0,42 V

Fig. 13 Espectros de Emissão de Fosforescência a 77 K
em glicerina:água (2:1).
(---) ZnTBzPyP e (—) ZnTMPyP.

para $E(P^+/P^*)$ para a ZnTBzPyP e ZnTMPyP é próximo ao valor de $E(P^+/P^*)$ de -0,45 V obtido por Kalyanasundaram [61] para a ZnTMPyP, sendo a diferença devida aos valores de E_{ox}^0 encontrados, 1,22 V no presente trabalho e 1,18 V na referência 61.

Os potenciais de redução do estado excitado ($E(P^*/P^-)$) obtidos através da expressão (iii) são de 1,16 V e 0,96 V para a ZnTMPyP e ZnTBzPyP, respectivamente. A diferença de 200 mV reflete a diferença nos potenciais de redução do estado fundamental E_{red}^0 , já que os dois compostos apresentam a mesma energia do estado excitado. Entretanto, estes valores precisam ser analisados com cautela uma vez que os potenciais de redução destes dois compostos não foram caracterizados de forma conclusiva, sendo necessário ampliar os estudos de voltametria cíclica a fim de melhor definir os processos catódicos.

III.3.2.2. Propriedades Fotofísicas do Estado Excitado Singlete

Neste item são discutidas a determinação dos rendimentos quânticos e os tempos de vida naturais de fluorescência, e a partir destes dois parâmetros são calculadas as respectivas constantes de cruzamento inter-sistemas (k_{isc}).

Para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência, os espectros de emissão foram corrigidos em relação à resposta espectral do equipamento utilizando-se como padrões os compostos 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS) e o complexo de alumínio (III) do ácido 2,2'-dihidroxi-1,1'-azonaftaleno-4-sulfônico (AlPCB) [69]. Estes padrões são os mais adequados uma vez que emitem em regiões semelhantes às das porfirinas sendo que sua emissão estende-se até 700-750 nm ao contrário de outros padrões mais conhecidos como sulfato de quinina e rodamina B, cuja emissão estende-se até 600 nm [70,71].

Os espectros de emissão corrigidos dos padrões DANS e AlPCB, são mostrados nas Fig. 14 e 15 respectivamente.

Os espectros de fluorescência corrigidos das bases livres e zincoporfirinas apresentam os máximos de emissão deslocados para o vermelho em relação aos espectros não corrigidos. As zincoporfirinas tem os máximos de emissão das transições $Q(0-1)$ e $Q(0-0)$ deslocados em cerca de 10 nm, enquanto que nas bases livres os dois máximos de emissão com intensidades praticamente iguais (Fig. 12) são substituídos por uma banda larga sem definição clara das transições $Q(0-0)$ e $Q(0-1)$ (Fig. 16). Os espectros corrigidos das zincoporfirinas têm forma similar aos respectivos espectros não corrigidos, sendo observado um aumento da intensidade relativa da transição $Q(0-1)$.

Os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) das bases livres e zincoporfirinas foram determinados empregando-se o "método óptico diluído" (optical dilute method) [72]. Neste método são empregadas soluções diluídas tanto do composto padrão, assim como do composto problema, a fim de evitar efeitos de filtro interno e auto-absorção, que originam menores intensidades de emissão.

Foram utilizados como padrões de fluorescência TPP em benzeno, cujo valor do rendimento quântico é de 0,11 [24], e ZnTMPyP em água que apresenta rendimento quântico de 0,025 [62].

O rendimento quântico do composto problema é determinado através da comparação das áreas dos espectros de fluorescência corrigidos do padrão, e do composto problema, conforme é mostrado na expressão (iv).

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\phi_2}{\phi_1} \times \frac{Abs_2}{Abs_1} \times \frac{n_2^2}{n_1^2} \quad (iv)$$

onde os sub-índices 1 e 2 referem-se ao padrão e ao composto problema respectivamente e :

Fig. 14 Espectro de Fluorescência Corrigido de DANS em o-diclorobenzeno.

Fig. 15 Espectro de Fluorescência Corrigido de AlPCB em Etanol:Água (95:5).

Fig. 16 Espectro de Fluorescência Corrigido da TBzPyP em Água.

A = área

ϕ_f = rendimento quântico de fluorescência

Abs = absorvância no comprimento de onda de excitação

n = índice de refração do solvente [70].

Como pode ser observado na Tab. VII as bases livres apresentam maiores rendimentos quânticos que os respectivos zincoderivados, sendo que este fato relaciona-se a presença do metal coordenado leva a um aumento no acoplamento spin-órbita, provocando assim uma maior desativação do estado excitado singlete.

Os substituintes alquílicos apresentam pouca influência nos rendimentos quânticos de fluorescência dos zincoderivados, sendo que os rendimentos quânticos da ZnTMPyP e ZnTBzPyP são os mesmos e o valor encontrado para a ZnTAlPyP é cerca de 17% superior.

Tab. VII Rendimentos Quânticos de Fluorescência de Porfirinas e Zincoporfirinas em Água.

Composto	ϕ_f
TMPyP	0,046 (0,047) ^a (0,048) ^b
TBzPyP	0,032
TAlPyP	0,035
ZnTMPyP	0,025 ^c
ZnTBzPyP	0,025
ZnTAlPyP	0,030

a = referência 62 ; b = referência 73 ; c = composto padrão referência 62

As bases livres por sua vez apresentam rendimentos quânticos diferenciados sendo que a TMPyP é cerca de 30% mais fluorescente que a TBzPyP e α TALPyP. As diferenças encontradas nos rendimentos quânticos das bases livres podem refletir diferenças nas estruturas dos dímeros formados por estas bases livres.

As principais consequências da dimerização nas propriedades fotofísicas do estado excitado singlete são a diminuição dos tempos de vida e dos rendimentos quânticos de fluorescência em relação a espécie monomérica. As propriedades fotofísicas em dímeros de porfirinas são entretanto dependentes da estrutura do dímero [74], sendo que vários dímeros sintéticos (Fig. 17) onde os anéis são mantidos unidos através de ligações covalentes apresentam rendimentos quânticos próximos aos dos respectivos monômeros [75-77].

Fig. 17 Estrutura do dímero sintético "STRATI-bis PORFIRINA"

Por outro lado, um grande número de sistemas porfirínicos diméricos apresentam diminuição dos rendimentos assim como dos tempos de vida. Exemplos destes sistemas são as clorofilas a e b que na forma monomérica apresentam rendimentos quânticos de 0,32 e 0,12 respectivamente e na forma dimérica estes rendimentos são da ordem de 0,01 [78].

A formação de dímeros entre a TSPP e TAPP (estruturas mostradas no esquema II) resulta na diminuição da intensidade de fluorescência, ao redor de 80% em relação a intensidade de fluorescência dos monômeros [79]. Os dímeros μ -oxo de AlTPP também seguem esta tendência apresentando intensidades de fluorescência e tempos de vida que correspondem a 50% do hidroxil complexo da AlTPP [74].

Os processos de desativação não radiativos do estado excitado singlete nestes dímeros é diferenciado sendo observado por exemplo aumentos nos cruzamentos inter-sistemas (isc) no caso das clorofilas [78] e aumento na conversão interna (ic) no caso dos dímeros μ -oxo [74].

A auto-agregação de porfirinas originando dímeros ou oligômeros é resultante de interações de van der Waals entre os sistemas Π das porfirinas individuais, sendo que a estrutura proposta para o agregado corresponde a um empilhamento (stacking) (Fig. 18), onde as moléculas do macrociclo estariam empilhadas com os planos dos anéis paralelos entre si [65, 66, 80, 81]. Br

Fig. 18 Estrutura proposta para o dímero da zinco (II) octaetilporfirina.

As bases livres TBzPyP e TAlPyP possuem substituintes alquílicos que apresentam sistemas π adicionais, ao contrário da TMPyP onde o substituinte alquílico é saturado, logo é plausível considerar que nestas moléculas a formação de agregados é favorecida em relação a TMPyP, uma vez que interações de van der Waals adicionais tornam-se possíveis. Estas interações também devem facilitar um empacotamento onde as moléculas individuais da TBzPyP e TAlPyP estejam mais próximas entre si do que no empilhamento da TMPyP.

Os menores rendimentos quânticos observados para a TBzPyP e TAlPyP devem então ser resultantes da estrutura mais compacta destes agregados, o que origina interações mais fortes entre os componentes individuais, facilitando assim os processos de decaimento não radioativos.

O tempo de vida natural de fluorescência (natural lifetime), ou seja o tempo de decaimento de emissão fluorescente na ausência de outros processos de desativação do estado excitado singlete foram obtidos para os compostos estudados utilizando-se a equação de Strickler-Berg [60,82]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{nat}}^0} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \langle \bar{\nu} \rangle^{-3} \int (\epsilon(\bar{\nu}) / \bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (v)$$

onde:

τ_{nat}^0 = tempo de vida natural de fluorescência

n = índice de refração do solvente

$$\langle \bar{\nu} \rangle^{-3} = \frac{\int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (vi)$$

sendo $F(\bar{\nu})$ e $\epsilon(\bar{\nu})$ a intensidade de fluorescência e o coeficiente de extinção molar em função do número de onda, respectivamente.

Para um grande número de moléculas aromáticas a somatória dos rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) e formação do estado triplete (ϕ_{trip}) é próxima de 1,0 [83, 24], sendo que várias porfirinas também apresentam esta característica [22, 24].

O fato da somatória dos rendimentos quânticos de fluorescência e formação do triplete serem unitárias, implica que $k_{isc} \gg k_{ic}$, tendo-se o rendimento quântico de fluorescência e os tempos de vida naturais k_f e k_{isc} podem ser calculados como mostrado em vii e viii.

$$k_f = 1/\tau_{nat}^0 \quad (vii)$$

$$k_{isc} = k_f[(1-\phi_f)/\phi_f] \quad (viii)$$

Tab. VIII Propriedades Fotofísicas do Estado Excitado Singlete de Piridínio Porfirinas e Zinco porfirinas

Composto	τ_{nat}^0 (ns)	$k_f/10^7$ (s ⁻¹)	$k_{isc}/10^8$ (s ⁻¹)
ZnTMPyP	57,2 (56) ^a	1,75 (1,78) ^a	6,82 (6,96) ^a
ZnTBzPyP	49,0	2,04	7,96
ZnTAlPyP	44,3	2,25	7,30
TMPyP	134,6 (127) ^b	0,74 (0,78) ^b	1,54 (1,59) ^b
TBzPyP	114,3	0,87	2,64
TAlPyP	95,5	1,05	2,88

a = referência 84, b = referência 62

A Tab. VIII sumariza os valores das propriedades fotofísicas obtidas através das expressões v, vii e viii.

A ZnTMPyP e TMPyP apresentam tempos de vida naturais da ordem de 60 e 140 ns respectivamente, sendo que estes tempos de vida são similares aos encontrados para zincoporfirinas e porfirinas aquo-insolúveis que não apresentam efeitos de átomo pesado pronunciado [6,24]. Observa-se que na série estudada os compostos com substituintes benzílicos e alílicos apresentam menores tempos de vida naturais e maiores constantes de cruzamento inter-sistemas que os respectivos derivados onde o substituinte ligado à piridina é o grupo metil. As diferenças observadas nos zincoderivados refletem provavelmente um aumento nos acoplamentos vibracionais originados pela presença de grupos periféricos mais volumosos e que podem originar interações específicas com o macrociclo através do sistema Π , facilitando assim a desativação do estado excitado singlete através do cruzamento inter-sistemas.

As bases livres apresentam diferenças mais significativas entre a TMPyP e os compostos TBzPyP e TALPyP, que os respectivos zincoderivados. Observa-se que a razão entre as razões das constantes de cruzamento inter-sistemas da TBzPyP e TALPyP ($k_{isc}^{TBzPyP} / k_{isc}^{TALPyP}$) é de 0,91, enquanto que esta mesma razão para a TMPyP e TALPyP ($k_{isc}^{TMPyP} / k_{isc}^{TALPyP}$) é da ordem de 0,53, indicando que o processo de desativação através do cruzamento inter-sistemas é consideravelmente maior para a TBzPyP e TALPyP do que para a TMPyP. Como já foi discutido acima as estruturas dos dímeros da TBzPyP e TALPyP devem diferir consideravelmente, sendo o empilhamento mais compacto nestes derivados o fator responsável pelas diferentes propriedades observadas.

A suposição de que TBzPyP e TALPyP formam agregados mais compactos do que a TMPyP também pode ser inferida pela diferença na magnitude de k_{isc}^{TALPyP} e k_{isc}^{TBzPyP} maior para a TALPyP.

A TAlPyP deve formar um dímero mais compacto que a TBzPyP uma vez que os substituintes alílicos originam um menor impedimento estérico uma vez que situam-se praticamente no mesmo plano da piridina ligada na posição meso. A TBzPyP por sua vez tem os grupos benzílicos não coplanares aos substituintes piridínicos originando um impedimento estérico que dificulta a aproximação de uma segunda molécula para a formação de um dímero. A estrutura tridimensional dos ligantes TlPyP, TBzPyP e TAlPyP é mostrada na Fig. 19 onde a disposição dos resíduos alquílicos em relação ao macrociclo pode ser observada.

FIG 19 — ESTRUTURA DAS ZINCOPORFIRINAS

a. ZnTMPyP , b. ZnTBzPyP , c. ZnTAIPyP

III.3.4 Influência de Surfactantes nas Propriedades de Absorção e Emissão de Porfirinas e Metaloporfirinas

As moléculas surfactantes têm sido amplamente utilizadas em sistemas de fotocobertura de energia, onde promovem a separação dos produtos redox originados na etapa fotoquímica [85-88]. Outro ponto importante relacionado às moléculas surfactantes é que as respectivas soluções micelares possuem caráter micro-heterogêneo, originando assim interações diferenciadas com os solutos em função da polaridade dos mesmos. Estas interações podem alterar o estado de agregação do soluto, desde que a forma monomérica e agregada tenham afinidades diferenciadas pela fase aquosa e pela fase micelar. A influência das soluções micelares sobre o estado de agregação do soluto é então útil para que a forma agregada ou monomérica sejam estudadas isoladamente através de técnicas espectroscópicas.

Uma vez que porfirinas e metaloporfirinas atuam como fotossensibilizadores em sistemas de fotoconversão de energia e o estado de agregação das bases livres em água é uma questão ainda controversa [65, 66, 89] estudou-se a influência de surfactantes nas propriedades de absorção e emissão das bases livres e metaloporfirinas; incluindo-se os complexos de paládio PdTMPyP e PdTBzPyP e de ferro, Fe(III)TMPyP.

Nestes estudos foram empregados surfactantes neutros (Triton X-100, $C_{8}H_{17}-(C_6H_4)-(O-CH_2-CH_2)_x-OH$; $x = 9,10$), aniônicos (SDS, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$) e catiônicos (CTAB, $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$).

III.3.4.1 Bases Livres

Com o objetivo de melhor entender o estado de agregação dos novos derivados TBzPyP e TAlPyP, foram medidas as absorbâncias em função da concentração das bases livres, na

faixa de concentração de 10^{-7} a 10^{-6} molar, na ausência e na presença de NaCl 0,10 molar. Como pode ser observado nos gráficos de absorvância em função da concentração da TAlPyP (Fig. 20), a lei de Beer não é obedecida na ausência de NaCl. Na presença de NaCl, entretanto, a lei de Beer é obedecida sendo o coeficiente de correlação obtido pelo método dos mínimos quadrados igual a 0,998. Este mesmo comportamento também é verificado para as bases livres TMPyP e a TBzPyP.

A não obediência à lei de Beer na ausência de NaCl é um indicativo da existência de duas ou mais espécies em solução, sendo que a transição monômero $\longrightarrow$ dímero ocorre ao redor de 0,5 μ molar, uma vez que é nesta faixa de concentração que observa-se uma inflexão no gráfico de absorvância versus concentração; embora não sejam verificados deslocamentos significativos nos máximos de absorção da banda Soret.

A adição de eletrólitos a soluções que contenham espécies iônicas desloca o equilíbrio monômero $\rightleftharpoons$ dímero no sentido da formação do dímero [90], logo na presença de NaCl as bases livres devem encontrar-se na forma dimérica existindo apenas uma espécie em solução o que resulta em um comportamento linear dos gráficos de absorvância versus concentração (Fig. 20). O comportamento espectral diferenciado na presença e ausência de NaCl para estes compostos é um forte indicativo de que fenômenos de associação fazem-se presentes.

A adição de CTAB em concentrações maiores ou iguais a CMC ($9,2 \times 10^{-4}$ M) não originaram alterações nos espectros de absorção e emissão indicando que a repulsão eletrostática é o fator preponderante entre o surfactante e as bases livres, uma vez que as duas espécies são catiônicas.

A adição de SDS origina alterações tanto nos espectros de absorção quanto nos de emissão, sendo que estas alterações são dependentes da concentração de SDS.

Para relações $[SDS]/[Porfirina]$ ($[Porfirina] = 1,50 \times 10^{-5}$ M) na faixa de 3,5 a 7 ocorre precipitação apreciável de porfirina; sendo que para relações $[SDS]/[Porfirina]$ maiores

Fig. 20 Gráficos de Absorbância em Função da Concentração da TAIPyP: A Ausência de NaCl, B Presença de NaCl 0,10 M. (Caminho óptico $b = 5,00$ cm).

que 9 não é observada a formação de precipitados. Para soluções onde não existe formação de precipitados, a presença de SDS resulta em deslocamento da banda Soret e das bandas Q para o vermelho sendo que estes deslocamentos são mais pronunciados na ordem TBzPyP > TAlPyP > TMPyP. Os sobrenadantes das soluções onde ocorre precipitação foram recuperados por centrifugação e registrados os respectivos espectros eletrônicos. Estes espectros apresentam a banda Soret larga e as bandas Q apresentam pouca definição, sendo que as absorbâncias são cerca de 5 vezes menores do que na ausência de SDS.

A adição de SDS a soluções aquosas das bases livres em concentrações onde não ocorre formação de precipitado origina alterações drásticas nos espectros de emissão. Os espectros de emissão na presença de SDS apresentam um grande aumento nas intensidades de fluorescência e ocorre um desdobramento da banda larga originando uma melhor definição das bandas Q(0-0) e Q(0-1), contrariamente ao observado para os espectros em solução aquosa, como mostra a Fig. 21.

As observações descritas acima podem ser explicadas em função das interações provenientes do surfactante aniônico e os agregados catiônicos. Para relações [surfactante]/[porfirina] menores que 3,5 ocorre a formação de complexos de estado fundamental, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração de SDS, como mostrado na Fig. 22 para a TBzPyP. Quando a relação [surfactante]/[porfirina] situa-se entre 3,5 - 7 ocorre precipitação da porfirina visto que o surfactante de carga oposta atua como um contra-íon pesado. A medida em que se aumenta a concentração de SDS ocorre a dissociação dos agregados através de interações eletrostáticas, sendo a presença de monômeros evidenciada pelo aumento da intensidade e melhor resolução dos espectros de emissão.

As alterações espectrais indicativas da existência de monômeros são observadas para concentrações de SDS inferiores a CMC. Este fato é um indicativo de que as porfirinas podem atuar como "nucleadores" de micelas de SDS, induzindo a

Fig. 21 Espectro de Emissão de TMPyP ($1,0 \times 10^{-6}$ M):
(—) solução aquosa.
(---) solução aquosa contendo SDS $5,0 \times 10^{-5}$ M.

Fig. 22 Espectros de Emissão de TBzPyP ($5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$):
A = ausência de SDS
B = SDS $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$
C = SDS $3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$

formação de agregados micelares em concentrações abaixo da CMC. O fenômeno de indução de agregados micelares na presença de um soluto foi primeiramente sugerido por Mukerjee [91] para explicar alterações espectrais de corantes na presença de laurilsulfato de sódio. Estudos posteriores reforçaram esta proposição [92-94], uma vez que ocorrem alterações das propriedades fotofísicas de vários cromóforos na presença de surfactantes em concentrações sub-micelares. Uma vez que as moléculas estudadas são macrociclos relativamente planares e possuem 4 cargas positivas, é plausível considerar que atuem como "templates" em solução orientando as moléculas aniônicas de SDS ao redor da porfirina e facilitando assim a micelização.

A influência de Triton X-100 em concentrações superiores a CMC no comportamento espectral das bases livres é diferenciado. A TMPyP não apresenta alterações espectrais na intensidade ou na posição das bandas de absorção. Para a TAlPyP ocorre uma diminuição da ordem de 10% nas absorbâncias da banda Soret e bandas Q, e os máximos de absorção deslocam-se de 1 a 2 nm para o vermelho. A TBzPyP por sua vez apresenta deslocamento de 8 nm para a banda Soret e ocorre um aumento na absorbância da Soret e bandas Q.

Triton X-100 é um surfactante neutro, logo interações eletrostáticas entre as bases livres e o surfactante não se fazem presentes e o principal fator responsável por possíveis interações é o caráter hidrofóbico-hidrofílico das espécies envolvidas. O grau de hidrofobicidade dos compostos estudados cresce na ordem $\text{TMPyP} < \text{TAlPyP} < \text{TBzPyP}$, uma vez que a dimensão dos substituintes alquílicos cresce nesta mesma ordem. A diferença de hidrofobicidade destes compostos e consequentemente dos respectivos agregados origina então diferentes graus de interação com Triton X-100, sendo nula no caso da TMPyP, fraca para a TAlPyP e forte para a TBzPyP.

A inexistência de interações entre TMPyP e Triton X-100 é indicada pelo fato de que o espectro da TMPyP em água e soluções do surfactante serem idênticos. A TAlPyP por sua vez, interage fracamente com o surfactante já que os deslocamentos

das bandas são pequenos e as bandas Q conservam o formato "filo" (Fig. 23). A diminuição das absorbâncias indica que parte da TAlPyP está associada ao detergente, provavelmente formando complexos de estado fundamental, uma vez que não foi observada formação de material precipitado ou que a espécie (TAlPyP — Triton X-100) apresenta menores coeficientes de extinção molar do que a TAlPyP livre. A TBzPyP interage fortemente com o surfactante originando a dissociação do agregado; a formação dos monômeros é evidenciada pelas bandas Q que apresentam perfil do tipo "etio" e pelo aumento das absorbâncias (Fig. 23).

A molécula de Triton X-100 apresenta três regiões distintas [95]: a região relativamente polar formada pela cadeia de poliéter; a região hidrocarbônica apolar e a região aromática que apresenta possibilidade de formação de interações do tipo Π . A dissociação dos agregados da TBzPyP deve então ser resultado da interação dos grupos benzílicos com a região hidrocarbônica e/ou com a região aromática onde interações do tipo van der Waals se fariam presentes entre o sistema Π do substituinte benzílico e o sistema Π dos grupos arila do surfactante.

Estudos da influência de Triton X-100 nas propriedades de emissão das bases livres, assim como das metaloporfirinas, foram dificultados uma vez que o surfactante na ausência de porfirinas apresentou-se fluorescente, sendo a emissão observada na mesma região da emissão das bases livres. A emissão observada pode ser proveniente de impurezas que acompanham o surfactante, uma vez que este anfifílico não foi purificado ao contrário de CTAB e SDS. Apesar deste inconveniente, subtraindo-se a emissão apresentada pelo surfactante, observa-se que as propriedades de emissão correlacionam-se com os dados obtidos dos espectros eletrônicos, uma vez que:

- A TMPyP e TAlPyP apresentam uma banda larga sem definição da transição Q(0-0) e Q(0-1) indicando a permanência no estado associado.

Fig. 23 Espectros Eletrônicos de **A** TALPyP ($3,4 \times 10^{-5} \text{ M}$) e **B** TBzPyP ($3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$); espectros registrados em cubetas de caminho óptico de 0,50 cm. (—) água, (---) Triton X-100 5% (V/V).

- A TBzPyP apresenta uma definição das transições Q(0-0) e Q(0-1) similar a observada na presença de SDS, indicando a formação de monômeros.
- Dados concernentes as intensidades de emissão e posição dos máximos em cada caso não puderam ser obtidos de forma confiável, uma vez que os espectros foram obtidos de forma relativa.

III.3.4.2 Metaloporfirinas

As metaloporfirinas estudadas não apresentam alterações espectrais na presença de CTAB em concentrações iguais ou maiores que a respectiva CMC, comportamento este similar ao apresentado pelas bases livres e indicativo de que a repulsão eletrostática inibe interações entre as metaloporfirinas e o surfactante e que não ocorrem reações de demetalação ou coordenação.

A presença de SDS por sua vez, origina alterações nos espectros de absorção das zinco e paládioporfirinas onde ocorrem deslocamentos que são função da estrutura da metaloporfirina.

Como pode ser observado na Tab. IX ocorrem deslocamentos dos máximos de absorção tanto da banda Soret como das bandas Q; sendo que os deslocamentos aumentam a medida em que aumenta o grau de hidrofobicidade dos substituintes alquílicos.

As posições dos máximos de absorção são praticamente as mesmas para concentrações de SDS menores ou ligeiramente superiores que a CMC ($8,2 \times 10^{-2}$ M), e ocorre um aumento da intensidade de absorção, em relação a água que é função da concentração de SDS, sendo a magnitude destes aumentos característicos de cada metaloporfirina. Exemplificando, a ZnTMPyP apresenta aumentos da absorção da banda Soret com o aumento da concentração de SDS, enquanto que a ZnTAlPyP apresenta praticamente a mesma absorção para uma variação na concentração de SDS de 20 vezes (Fig. 24).

Fig. 24 Espectros Eletrônicos de A ZnTMPyP, B ZnTAlPyP e C ZnTbzPyP; concentrações das zincoporfirinas = $4,0 \times 10^{-6}$ M.

(—) ausência de SDS, (-- --) [SDS] = $5,0 \times 10^{-2}$ M
 (- - -) [SDS] = $5,0 \times 10^{-3}$ M, (. . .) [SDS] = $5,0 \times 10^{-4}$ M

Tab. IX Máximos de Absorção de Metaloporfirinas em Água e na Presença de SDS $1,0 \times 10^{-2}$ M (Valores em nm)

		BC(0-0)	QC(1-0)	QC(0-0)
ZnTMPyP	H ₂ O	436	564	605
	SDS	444	567	609
ZnTAlPyP	H ₂ O	439	565	606
	SDS	449	570	612
ZnTBzPyP	H ₂ O	440	566	609
	SDS	452	572	614
PdTMPyP	H ₂ O	417	525	557
	SDS	420	528	560
PdTBzPyP	H ₂ O	420	527	558
	SDS	427	532	562

[Zincoporfirinas] = $4,0 \times 10^{-6}$ M;

[Paládioporfirinas] = $1,0 \times 10^{-5}$ M

A adição de SDS origina diminuição nas intensidades de fluorescência das zincoporfirinas, sendo que o máximo de emissão da ZnTMPyP apresenta-se inalterado enquanto que os máximos de emissão da ZnTBzPyP e da ZnTAlPyP apresentam deslocamentos batocrômicos em relação aos máximos obtidos em água, como é mostrado na Tab. X. e Fig. 25 para a ZnTBzPyP.

Fig. 25 Espectros de Emissão de ZnTBzPyP ($5,0 \times 10^{-6}$ M):
(—) solução aquosa
(---) solução aquosa contendo SDS $5,0 \times 10^{-5}$ M.

Tab. X Máximos de Emissão Q(0-0) de Zincoporfirinas em Água e na Presença de SDS $1,0 \times 10^{-2}$ M (Valores em nm)

ZnTMPyP		ZnTAlPyP		ZnTBzPyP	
H ₂ O	SDS	H ₂ O	SDS	H ₂ O	SDS
630	630	635	648	640	654

$$[\text{Zincoporfirinas}] = 4,0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Os dados obtidos dos espectros de absorção indicam que as metaloporfirinas encontram-se associadas a moléculas de SDS. Estas interações não são exclusivamente de caráter eletrostático, uma vez que os deslocamentos dos máximos de absorção assim como as respectivas absorbâncias são dependentes do caráter hidrofóbico da metaloporfirina. Uma vez que o comportamento espectral é drasticamente alterado mesmo para concentrações sub-micelares, estas metaloporfirinas podem atuar como "nucleadoras" de micelas, como já foi mencionado para as bases livres. O aumento das absorbâncias na presença de SDS pode ser devido ao fato de que a interação resulta em um ambiente mais hidrofóbico para as metaloporfirinas onde a absorvidade molar é maior do que em água.

Os espectros de emissão também indicam que as zincoporfirinas encontram-se associadas na presença de SDS, e que o caráter hidrofóbico-hidrofílico é determinante na magnitude da interação. Existem ainda diferenças significativas nas propriedades de emissão da ZnTAlPyP e ZnTBzPyP que são mais hidrofóbicas e a ZnTMPyP mais hidrofílica, uma vez que não só os máximos de emissão mas também as intensidades de emissão são diferenciadas como mostrado na Fig. 26.

Fig. 26 Gráficos das Intensidades Normalizadas de Fluorescência em função da concentração de SDS.
 Δ ZnTMPyP, * ZnTALPyP, + ZnTBzPyP.

As etapas abaixo mostram um esquema simplificado dos possíveis processos de emissão das zincoporfirinas na ausência e na presença de SDS:

onde ZnP representa a zincoporfirina e (ZnP — SDS) representa a zincoporfirina associada a SDS.

A diminuição da intensidade de fluorescência da ZnTAlPyP e ZnTbzPyP na presença de SDS pode ser devido ao menor rendimento quântico da espécie $(\text{ZnP} - \text{SDS})^*$ em relação a ZnP^* livre, ou que uma parte das moléculas de (ZnP — SDS) formem complexos de estado fundamental.

O fato da ZnTMPyP apresentar máximos de emissão idênticos em água e SDS, a princípio sugere que a diminuição da intensidade de fluorescência é devida a formação de complexos de estado fundamental (ZnP — SDS) e que a fluorescência observada é devida a ZnP livre, como mostrado na etapa (a). Entretanto, os dados de absorção mostram que para concentrações acima de aproximadamente 8×10^{-5} M de SDS a espécie ZnP livre não se encontra em solução em concentrações detectáveis, excluindo assim a possibilidade da emissão observada ser proveniente da etapa descrita em (a).

As propriedades de emissão apresentadas pela ZnTMPyP podem ser resultantes da dissociação da espécie excitada $(\text{ZnP} - \text{SDS})^*$ originando ZnP^* livre como mostrado em (d)

ou pelo fato de que em virtude da menor interação entre a ZnTMPyP e SDS a metaloporfirina reside em um ambiente mais hidrofílico, não alterando assim a posição do máximo de emissão e a diminuição observada seria devida a uma parcela de moléculas de ZnTMPyP que formariam (ZnP — SDS) não fluorescentes.

A influência de SDS também foi verificada para a FeTMPyP. As Ferroporfirinas não são fluorescentes pois o estado excitado Π^* é rapidamente depopulado por decaimentos não radioativos originados pela supressão do estado excitado por transições d-d ou de transferência de carga, como já mencionado na Introdução deste Capítulo.

Entretanto foi observada emissão quando SDS foi adicionado a uma solução aquosa de FeTMPyP (Fig. 27).

As possibilidades para explicar o surgimento da fluorescência seriam a ocorrência de demetalação ou uma mudança de simetria (distorção) da molécula que originaria um menor "overlap" entre os orbitais do metal e do anel. Estas mudanças de simetria poderiam originar-se através da interação de SDS com o metal ou com o anel. A interação com o metal poderia ocorrer via coordenação dos grupos sulfonatos do detergente e o Fe(III) do macrociclo.

A demetalação não ocorreu, visto que o espectro de emissão observado não corresponde ao da base livre na presença de SDS (Fig. 21).

Com o intuito de averiguar o efeito da porção iônica de SDS (cabeça de grupo), seja na coordenação com a FeTMPyP ou nas interações eletrostáticas com ZnTMPyP, ZnTAlPyP e ZnTBzPyP, foi adicionado p-tolueno sulfonato de sódio às soluções das metaloporfirinas mencionadas. Como p-toluenosulfonato de sódio não forma agregados micelares em

Fig. 27 Espectros de Emissão:

- (---) FeTMPyP $7,5 \times 10^{-5}$ M
- (—) FeTMPyP $7,5 \times 10^{-5}$ M + SDS $5,0 \times 10^{-5}$ M.
- (++) FeTMPyP $7,5 \times 10^{-5}$ M + SDS $5,0 \times 10^{-5}$ M.
na presença de NaCl $4,0 \times 10^{-4}$ M.

virtude da ausência de uma cadeia hidrofóbica em sua estrutura verificou-se a influência do grupo sulfonato.

A presença de p-toluenosulfonato de sódio não origina emissão de fluorescência no caso da FeTMPyP nem altera os espectros de emissão das zincoporfirinas. Isto indica que os fenômenos observados para a FeTMPyP não provem de uma interação dos grupos sulfonato com o metal e reitera as observações de que a contribuição hidrofóbica na interação de SDS com as zincoporfirinas é um fator importante.

O valor da CMC de surfactantes iônicos é consideravelmente diminuído na presença de eletrólitos [51], indicando que o fenômeno de micelização é facilitado em um meio de maior força iônica. A adição de NaCl a solução que contém FeTMPyP e SDS provoca um aumento na intensidade de emissão observada (Fig. 27); este fato é indicativo de que a formação de micelas é determinante para que a emissão seja observada.

A incorporação de FeTMPyP em agregados de SDS pode então implicar em interações que originem distorções do anel porfirínico, resultando em um menor "overlap" entre o metal e o anel possibilitando assim processos de decaimento radiativos.

III.3.4.3 Fosforescência de Zincoporfirinas na Presença de SDS

O espectro de emissão de fosforescência da ZnTBzPyP também é influenciado por SDS, enquanto que a ZnTMPyP não apresenta qualquer alteração, como pode ser observado na Tab. XI.

Tab. XI Máximos de emissão a 77 K de Zincoporfirinas

	gl1:H ₂ O (2:1)	gl1:H ₂ O (2:1) + SDS (1,0x10 ⁻² M)
ZnTMPyP	759 nm	758 nm
ZnTBzPyP	760 nm	719 nm

As alterações induzidas por SDS no estado triplete da ZnTBzPyP indicam que a reatividade deste estado na presença do surfactante devem ser profundamente afetadas, uma vez que são observados deslocamentos significativos nos máximos de emissão desta molécula.

Referências Bibliográficas

1. Y. M. Idemori, "Síntese, Separação e Reatividade de Atropisômeros de Porfirinas 2 - N - Piridil Alquiladas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química UNESP - Araraquara, 1986.
2. M. de Moraes, "Estudo de Algumas Ferroporfirinas Mesossustituídas em Solução e Ancoradas em Sílica Funcionalizada", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, 1986.
3. M. das Dores Assis, "Estudo do Composto Modelo de Citocromo P - 450: Brometo de [(5 - o- Nitrofenil, 10, 15, 20, - Trifenilporfirina) Ferro (III)] como Catalisador da Oxidação de Cicloexano", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, 1988.
4. K. Araki, "Síntese e Propriedades de Novas Porfirinas Polimetálicas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - USP, 1989.
5. L. R. R. Essias, "Complexos Modelo para Hemoproteínas Respiratórias. N - Alquilpiridilporfirinas", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, 1986.
6. M. Gouterman, in "The Porphyrins", D. Dolphin editor, Academic Press, New York, 1978, vol. 3, cap. 1
7. K.M.Smith, in "Porphyrins and Metalloporphyrins", K. M. Smith Editor, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, cap.1.
8. M. Gouterman, F. Schwartz, P. D. Smith e D. Dolphin, "J. Chem. Phys.", 59, 676 (1973).

9. M. Nappa e J.S. Valentine, "J. Am. Chem. Soc.", 100, 5075 (1978).
10. M. Zener e M. Gouterman, "Theor. Chim. Acta", 4, 44 (1966).
11. M. Zener, M. Gouterman e H. Kobayashi, "Theor. Chim. Acta", 6, 363 (1966).
12. M. Gouterman, "J. Mol. Spectroscopy", 6, 138 (1961).
13. J.E. Falk, "Porphyrins and Metalloporphyrins", B.B.A. Library, vol. 2, cap. 6, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964.
14. J.R. Lakowicz, "Principles of Fluoresce Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1983, cap.1.
15. J.N. Demas, "J. Chem. Education", 60, 803 (1983).
16. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, New York, 1966.
17. J.F. Rabeck, "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", John Wiley and Sons, Belfast, 1982, parte 2 cap. 20.pp. 734.
18. W.J. Moore, "Físico - Química", Edgard Blücher, São Paulo, 1976, cap. 17, p 704.
19. J.G. Calvert e J.N. Pitts, "Photochemistry", John Wiley and Sons, New York, 1966.
20. D.F. Shriver, P.W. Atkins e C.H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1990, cap. 14.
21. B.N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, New York, 1966, cap. 9.

22. K.N. Solovev, M.P. Tsvirko, A.T. Gradyushko e D.T. Kozhich, "*Opt. Spectrosc.*", 33, 480 (1972).
23. G.D. Ergova, V.N. Knyukshto, K.N. Solovev e M.P. Tsvirko, "*Opt. Spectrosc.*", 48, 602 (1980).
24. D.J. Quimby e F.R. Longo, "*J. Am. Chem. Soc.*", 97, 5111 (1975).
25. M. Gouterman e G.E. Khalil, "*J. Mol. Spectroscopy*", 53, 88 (1974).
26. A. Harriman e R.J. Rosie, "*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*", 77, 1695 (1981).
27. L.P. Hammett, "*J. Am. Chem. Soc.*", 59, 96 (1937).
28. C.J. Roger, "*Clin. Chem.*", 10, 678 (1964).
29. S. Schwartz e H.M. Wikoff, "*Biol. Chem.*", 194, 563 (1952).
30. M. Grinstein e M.M. Wintrobe, "*J. Biol. Chem.*", 172, 459 (1948).
31. J.W. Buchler, in "*Porphyrins and Metalloporphyrins*", K.M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, cap. 5.
32. R.S. Becker e M. Kasha, "*J. Am. Chem. Soc.*", 77, 3669 (1955).
33. R.S. Becker e J.B. Allison, "*J. Phys. Chem.*", 67, 2662 (1963).
34. R.S. Becker e J.B. Allison, "*J. Phys. Chem.*", 67, 2669 (1963).

35. R.S. Becker e J.B. Allison, "J. Phys. Chem.", 67, 2675 (1963).
36. D.G. Whitten e F.R. Hopf, in "Porphyrins and Metalloporphyrins", K.M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, cap. 16.
37. D.G. Whitten, I.G. Lopp e P.D. Wildes, "J. Am. Chem. Soc.", 90, 7196 (1968).
38. Y. Kurabayashi, H. Kokubun, Y. Kaizu e H. Kobayashi, "J. Phys. Chem.", 88, 1308 (1984).
39. G.F. Stelmakh e M.P. Tsvirko, "Opt. Spectrosc.", 49, 278 (1980).
40. G.F. Stelmakh e M.P. Tsvirko, "Opt. Spectrosc.", 55, 516 (1983).
41. J. Aaviksoo, A. Freiberg, S. Savikhii, G.F. Stelmakh e M.P. Tsvirko, "Chem. Phys. Lett.", 111, 275 (1984).
42. R.H. Schmehl e D.G. Whitten, "J. Phys. Chem.", 85, 3473 (1981).
43. A. Harriman, G. Porter e P. Walters, "J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1", 79, 1335 (1983).
44. D.G. Whitten e F.R. Hopf in "The Porphyrins", D. Dolphin editor, Academic Press, New York, 1978, vol. 2, cap. 6.
45. A. Harriman, "J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1", 77, 369 (1981).
46. M. Gouterman, R.A. Mathies, B.E. Smith e W.S. Caughey, "J. Chem Phys.", 52, 3795 (1970).

47. H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky e R. Schmidt, "Pure and Appl. Chem", 61, 187 (1989).
48. J.H. Fendler e E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975.
49. J.H. Fendler, "J. Chem. Educ.", 60, 872 (1983).
50. P.W. Atkins, "Physical Chemistry", W.H. Freeman and Company, 4^a ed., cap. 20, 1990.
51. D. Attwood e A.T. Florence, "Surfactant Systems", Chapman and Hall Ltd, Bristol, cap. 1, 1983.
52. J.B.S. Bonilha, "Estudo das Reações de Supressão da Emissão de Complexos de Rutênio (II) por Compostos Catiônicos em Micelas Aniônicas", Tese de Livre-Docência, Depto. de Química, FFCI - USP, Ribeirão Preto.
53. F. Podo, A. Ray e G. Nemethy, "J. Am. Chem. Soc.", 95, 6164 (1973).
54. R.C. Dorrance e T.F. Hunter, "J. Chem. Soc. Faraday I", 68 1312 (1972).
55. F. Tokiwa e K. Tsunji, "J. Colloid. Interfac. Sci.", 41, 343 (1972).
56. N. Turro, M. Grützel e A.M. Braun, "Angew. Chem. Int. Ed. Engl.", 19, 675 (1980).
57. J.H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry: Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host-Guest Systems and Polyions", Wiley Interscience, New York, 1982.

58. N. Okuno, W.E. Ford e M. Calvin, "Synthesis", 7, 537 (1980).
59. K. Kalyanasundaram, "J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2", 79, 1365 (1983).
60. P.G. Seybold e M. Gouterman, "J. Mol. Spectros.", 31, 1 (1969).
61. K. Kalyanasundaram e M. Neumann-Spallart, "J. Phys. Chem.", 86, 5163 (1982).
62. K. Kalyanasundaram, "Inor. Chem.", 23, 2453 (1984).
63. M.C. Richoux e A. Harriman, "J. Chem. Soc. Faraday 1", 78, 1873 (1982).
64. K. Kano, T. Miyake, T. Ogawa e S. Hashimoto "Chem. Lett.", 1867 (1983).
65. R.F. Pasternack, P.R. Huber, P. Boyd, L. Francesconi, P. Fasella, G.C. Venturo e L.C. Hinds, "J. Am. Chem. Soc.", 94, 4511 (1973).
66. K. Kano, T. Nakajima, M. Takei e S. Hashimoto, "Bull. Chem. Soc. Jpn.", 60, 1281 (1987).
67. G.R. Seely, "Photochem. Photobiol.", 27, 639 (1978).
68. N. Sutin e C. Creutz, "Pure Appl. Chem.", 52, 2717 (1980).
69. R.J. Argauer e C.E. White, "Anal. Chem.", 36, 368 (1964).
70. "Standards in Fluorescence Spectrometry", J.N. Miller editor, Chapman and Hall, Cambridge, 1981.
71. C.A. Parker e W.T. Rees, "Analyst", 85, 587 (1960).

72. J.N. Demas e G.A. Crosby, "J. Phys. Chem.", 75, 991 (1970).
73. R.L. Brookfield, H. Ellul e A. Harriman, "J. Photochem.", 31, 97 (1985).
74. A. Harriman e A.D. Osborne, "J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1", 79, 765 (1983).
75. N.E. Kagan, D. Mauzerall e R.B. Merrifield, "J. Am. Chem. Soc.", 99, 5484 (1977).
76. S.G. Boxer e G.L. Closs, "J. Am. Chem. Soc.", 98, 5406 (1976).
77. C.K. Chang, "J. Am. Chem. Soc.", 99, 2819 (1977).
78. P.G. Bowers e G. Porter, "Proc. R. Soc. London Ser. A", 296, 435 (1967).
79. E. Ojadi, R. Selzer e H. Linshitz, "J. Am. Chem. Soc.", 107, 7783 (1985).
80. J.A. Shelnut, "J. Phys. Chem.", 88, 4988 (1984).
81. J.H. Fuhrhop, P. Wasser e D. Mauzerall, "J. Am. Chem. Soc.", 94, 7996 (1972).
82. S.J. Strickler e R.A. Berg, "J. Chem. Phys.", 37, 814 (1962).
83. F. Wilkinson, in "Organic Molecular Photophysics", J.B. Birks editor, John Wiley and Sons, Vol. 2, 1970, cap. 3.
84. M.C. Richoux e A. Harriman "J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2", 77 833 (1981).

85. M. Gratzel in *"Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy"*, J.S. Connolly editor, Academic Press, New York, 1981, cap. 5.
86. Y. Moroi, A. Braun e M. Gratzel, *"J. Am. Chem. Soc."*, 101, 573 (1979).
87. S. Hubig e M.A.J. Rodgers, *"Chem. Phys. Lett."*, 146, 539 (1988).
88. Y. Tanimoto, M. Takayama e M. Itoh, *"Bull. Chem. Soc. Jpn."*, 58, 3641 (1985).
89. R.F. Pasternack, E.J. Gibbs, A. Gaudener e C. Merienne, *"J. Am. Chem. Soc."*, 107, 8179 (1985).
90. W.I. White in *"The Porphyrins"*, D. Dolphin editor, Academic Press, New York, 1978, Vol. V, Cap. 7.
91. P. Mukerjee e K. Mysels, *"J. Am. Chem. Soc."*, 77, 2937 (1955).
92. Y. Kusomoto e H. Sato, *"Chem. Phys. Lett."*, 68, 13 (1979).
93. K.Y. Law, *"Photochem. Photobiol."*, 33, 799 (1981).
94. K. Mandal e J.N. Demas *"Chem. Lett."*, 85, 439 (1985).
95. S. Basu, T.K. Paul e S. Roy, *"Ind. J. Chem."* 284, 729 (1989).
96. O. Exner in *"Correlation Analysis in Chemistry"*, N.B. Chapman e J. Shorter editors, Plenum Press, New York, 1978, Cap. 10.

Capítulo IV

Estudos Envolvendo o Estado Triplete de Metaloporfirinas

IV.1 Introdução

Flash Photolysis (Fotólise Relâmpago)

Metaloporfirinas contendo metais d de camada preenchida ou semi-preenchida que resultam em pequenos acoplamentos spin-órbita não apresentam emissão dos estados excitados tripletes a temperatura ambiente devido a decaimentos térmicos originados por colisões intermoleculares com o solvente [1]. Entretanto, estas metaloporfirinas assim como as bases livres apresentam absorções triplete-triplete intensas que permitem o estudo destes estados excitados por técnicas de flash photolysis [2-7].

O esquema geral do sistema de flash-photolysis é mostrado abaixo [8-10].

i -

As lâmpadas de flash excitam a amostra, populando estados excitados singletes de maior energia (S_x), que então decaem térmicamente para o estado excitado singlete de menor energia (S_1). Através de um processo de conversão inter-sistemas ocorre a população do estado excitado tripleto T_1 .

Este estado tripleto absorve então fótons provenientes da "luz de análise", sendo então possível monitorar absorções $T_1 \longrightarrow T_y$.

Esquematicamente temos:

Quando a detecção destas absorções T-T utiliza luz de análise contínua, ou com pulso de tempo de duração superior ao tempo de vida do referido estado excitado, a variação da densidade óptica devido a espécies transientes pode ser monitorada em função do tempo, fornecendo dados cinéticos sobre o decaimento do transiente formado.

O esquema abaixo mostra as linhas típicas obtidas em registros oscilográficos da variação de absorbância da espécie transiente em função do tempo.

As linhas a e b representam 0% de transmitância e a transmitância originada pelo estado fundamental, respectivamente. A linha c é a variação de transmitância em função do tempo da espécie transiente gerada no processo de excitação e a linha d é a luz espalhada pela lâmpada de excitação.

Para o cálculo dos tempos de vida considerando que o decaimento do transiente obedece uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem é válida a expressão:

iv-
$$A_t = A_0 \times e^{-kt}$$

sendo $k = 1/\tau$, onde:

A_t = a absorção no tempo t

A_0 = a absorção no tempo t igual a zero

τ = o tempo de vida do estado excitado.

Transformando-se a expressão (iv) em logarítmica temos:

$$v- \quad \ln A_t = \ln A_0 - t/\tau$$

Neste Capítulo são descritos estudos preliminares de flash photolysis assim como da fotorreatividade das metaloporfirinas com espécies elétron aceptoras e doadoras de interesse em sistemas de conversão de energia luminosa em energia química.

IV.2 Parte Experimental

IV.2.1 Flash Photolysis

Utilizou-se equipamento de flash photolysis convencional da Applied Photophysics, com duração de pulso de excitação de 10 μ s.

A monocromatização da luz de análise foi efetuada por intermédio de um monocromador de rede de difração Unicrom 100.

Os dados foram registrados em um osciloscópio de memória Tektronix modelo T912, e os oscilogramas fotografados com câmara polaróide Tektronix C-5C.

As soluções aquosas das porfirinas ($5,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ Molar) foram borbulhadas com argônio por 2 horas antes da fotólise, ou submetidas a ciclos de "freeze-pump-thaw", sendo que o vácuo obtido foi de $1,0 \times 10^{-4}$ torr.

O caminho óptico das cubetas contendo as soluções de porfirina foi de 10,0 cm.

IV.2.2 Medidas Fotoquímicas

As fotólises foram efetuadas em um sistema fotoquímico constituído de uma lâmpada de mercúrio-xenônio da Oriel modelo 6291 utilizando uma fonte da Oriel modelo 78700. Para seleção do comprimento de onda de irradiação utilizou-se um filtro de interferência da Oriel que transmite a 545 nm, com intensidade relativa de 95%. A interrupção do feixe luminoso foi efetuada através de um obturador acoplado a um Shutter Control da Oriel.

As fotólises foram realizadas utilizando-se uma cubeta cilíndrica de quartzo de caminho óptico de 5,00 cm (A) acoplada à cela espectrofotométrica de mesmo material com caminho óptico de 1,00 cm (B) para análise espectrométrica do produto fotoquímico conforme o esquematizado abaixo. O conjunto foi degaseado com nitrogênio tipo U da Oxigênio do Brasil (C).

Esquema I Sistema de Fotólise

O pH das soluções fotolisadas foi mantido igual a 5,00 utilizando tampão hidrogenoftalato de potássio e a força iônica foi ajustada a 0,01 M pela adição de cloreto de sódio.

Três tipos de experimentos de fotólise foram realizados:

- a) Irradiação de soluções $2,0 \times 10^{-5}$ M das metaloporfirinas.
- b) Irradiação de soluções $2,0 \times 10^{-5}$ M das metaloporfirinas na presença de EDTA 0,015 M.
- c) Irradiação de soluções $2,0 \times 10^{-5}$ M das metaloporfirinas na presença de EDTA 0,015 M e MV^{+2} 0,080 M.

As soluções foram mantidas sob agitação assim como termostatizadas ($25,0 \pm 0,2$ °C) durante o período de irradiação.

Os valores de rendimento quântico (ϕ) foram obtidos determinando-se a intensidade da lâmpada de mercúrio-xenônio no início e no fim de cada experimento através da utilização do actinômetro diamintetrakis(isotiocianato)cromato(III) de potássio, $K[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$, (sal de Reinecke na forma de potássio) [14-16]. O composto $K[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ foi obtido a partir do sal de Reinecke na forma de amônio, $(NH_4)[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ adquirido da Merck conforme o procedimento descrito abaixo [14]:

O sal de amônio é dissolvido a cerca de 40°C em água sendo a seguir filtrado a quente. Ao filtrado adiciona-se nitrato de potássio; após a adição deixa-se a solução atingir a temperatura ambiente e coloca-se então em banho de gelo. O precipitado resultante é filtrado sob pressão reduzida e é então lavado com água a cerca de 4°C e posteriormente seco em dessecador.

A reação fotoquímica principal que ocorre quando o sal de Reinecke é irradiado na faixa de 316 a 750 nm é mostrada abaixo:

A determinação da magnitude da reação de fotoaquação do sal de Reinecke foi efetuada através da análise do tiocianato livre pela reação de complexação na presença de excesso de ferro(III). A concentração de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ é determinada espectrofotometricamente a 450 nm, sendo a absorvidade molar desta espécie determinada através de uma curva de calibração para o íon SCN^- [17], partindo-se de soluções estoque de cloreto de ferro (III) e tiocianato de sódio. O valor obtido da absorvidade molar é de $4,20 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, concordante com os dados de literatura [14,17].

A actinometria do sistema de irradiação foi realizada através do seguinte procedimento:

Prepara-se uma solução $5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ do sal de Reineck, e 13,00 ml desta solução é fotolisada por um período de dez minutos; 3,00 ml da solução fotolisada são transferidos para um balão volumétrico de 25 ml contendo 8,0 ml de cloreto de ferro (II) $10,2 \text{ M}$ e 2,5 ml de ácido nítrico $1,0 \text{ M}$. O balão é completado com água deionizada registrando-se a seguir o espectro eletrônico da solução resultante. O espectro do branco é obtido submetendo-se 3,00 ml da solução não fotolisada ao mesmo procedimento analítico da solução fotolisada. Um exemplo típico dos espectros obtidos é mostrado na Fig. 1.

A intensidade luminosa do sistema de irradiação foi obtida através da expressão (vi):

$$\text{vi-} \quad I_0 = n_a / [\phi_a t (1 - 10^{-\epsilon_0 [A]})]$$

onde:

I_0 = Intensidade da luz incidente

n_a = Número de íons formados no processo de irradiação no tempo t

ϕ_a = Rendimento quântico do actinômetro a irradiado

Fig. 1 Espectros Eletrônicos de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$
A Solução antes da fotólise.
B Solução após 10 min de fotólise.

t = Tempo de irradiação

ϵ_0 = Absortividade molar na frequência de absorção

$[A]$ = Concentração da amostra

l = Caminho óptico percorrido pela luz de irradiação

$(1 - 10^{-\epsilon_0 [A] l})$ = Fração da luz incidente absorvida pela amostra.

O número de íons SCN^- (n_{SCN^-}) formado durante a fotólise pode ser calculado através da expressão (vii):

$$\text{vii- } n_{\text{SCN}^-} = \frac{6,02 \times 10^{20} \times V_1 \times V_3 \times \log(I_0/I)}{V_2 \times l \times \epsilon}$$

onde:

V_1 = Volume do actinômetro irradiado

V_2 = Volume da alíquota extraída para análise

V_3 = Volume final em que a alíquota V_2 é diluída

$\log(I_0/I)$ = Absorbância da solução a 450 nm

l = Caminho óptico da cela

ϵ = Absortividade molar do complexo $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

A determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente foi realizada acompanhando-se as variações espectrofotométricas das amostras fotolisadas em função do tempo. Sabendo-se o número de moléculas (n_x) da espécie que sofreu a reação fotquímica, pode-se determinar o rendimento quântico do produto (ϕ_x) através da expressão (viii):

$$\text{viii-} \quad \phi_x = \frac{n_x \times t_a \times \phi_a}{n_a \times t_x}$$

onde:

ϕ_x = rendimento quântico do produto

ϕ_a = rendimento quântico do actinômetro

t_x = tempo de irradiação da amostra

t_a = tempo de irradiação do actinômetro.

IV.3 Resultados e Discussão

IV.3.1 Determinação dos Tempos de Vida e Espectros T-T

Um dos problemas na determinação dos tempos de vida do estado excitado triplete de porfirinas e metaloporfirinas é a reação de supressão (quenching) deste estado na presença de oxigênio [11], sendo a constante de velocidade bimolecular da reação (k_{T+O_2}) em água da ordem de $1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ [6].

O método usualmente empregado para eliminar oxigênio nestes experimentos é o de "freeze-pump-thaw", onde a amostra é congelada, submetida a alto vácuo e então descongelada, sendo este processo repetido por mais dois ou três ciclos.

Neste sentido, fizemos experimentos degaseando a amostra por "freeze-pump-thaw", mas o melhor vácuo obtido sempre esteve ao redor de $2 \text{ a } 3 \times 10^{-4}$ torr, o que é insuficiente para este caso, pois faz-se necessário a obtenção de vácuo da ordem de 5×10^{-5} a 1×10^{-6} torr.

Também levamos a solução de metaloporfirina à ebulição, na própria cubeta, selando-a em seguida; uma vez que a solubilidade do oxigênio diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, foram obtidos tempos de vida do estado excitado extremamente baixos revelando a presença de oxigênio além de que para estudos de supressão frente agentes redutores e/ou oxidantes altas temperaturas podem originar reações térmicas desfavoráveis.

Empregamos também a enzima glicose-oxidase (gentilmente cedida pelo prof. G. Cillento), que na presença de glicose degrada o carbohidrato a água e dióxido de carbono, consumindo oxigênio do meio. Entretanto, espectros de absorção de ZnTBzPyP na presença de glicose-oxidase mostraram deslocamentos significativos das posições dos máximos de absorção, indicando que a enzima e a metaloporfirina interagem apreciavelmente em solução, não sendo portanto um método confiável.

Melhores resultados foram obtidos borbulhando-se argônio por longos períodos de tempo (2 a 2,5 horas), sendo obtidos valores mais reprodutíveis para o tempo de vida do estado excitado triplete das zincoporfirinas.

Observa-se um decaimento de primeira ordem referente ao processo $\text{ZnP}^{*3} \longrightarrow \text{ZnP}$, onde ZnP^{*3} e ZnP correspondem a zincoporfirina no estado excitado triplete e no estado fundamental, respectivamente.

As Figs. 2 e 3 mostram as variações da absorbância do estado triplete da ZnTBzPyP em função do tempo e a Tab. I sumariza os tempos de vida encontrados.

Tab. I Tempos de Vida (τ) do Estado Excitado Triplete de Zincoporfirinas

Composto	τ (ms)
ZnTMPyP	1,15 (1,30) ^a (0,65) ^b
ZnTAlPyP	0,97
ZnTBzPyP	1,08

^a = referência [5] e ^b = referência [12]

Fig. 2 Decaimento da Absorção T-T da ZnTBzPp.

Fig. 3 Decaimento de Primeira Ordem do Estado Excitado Triplete da ZnTBzPp.

Através dos dados da Tab. I podemos verificar que o tempo de vida do estado triplete da ZnTMPyP assim como dos novos derivados ZnTAlPyP e ZnTBzPyP encontra-se na faixa de 1,0 ms.

Observa-se também na Tab. I que existe uma pequena diferença (aproximadamente 10%) entre o tempo de vida da ZnTMPyP obtido neste trabalho e o relatado por Kalyanasundaram [5] e uma diferença significativa do tempo de vida obtido por Harriman [12].

A diferença nos valores reportados dos tempos de vida da ZnTMPyP [5,12] pode ser atribuída a diferentes concentrações de oxigênio presentes nas amostras [6] e principalmente a diferença de força iônica do meio [13]. Nos experimentos de flash photolysis de Kalyanasundaram, assim como neste trabalho a força iônica é dada pela concentração da porfirina ($\mu = 5 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ M), enquanto que no trabalho de Harriman a força iônica é mantida a 0,05 M pela adição de cloreto de sódio. O aumento da força iônica origina um aumento da contribuição de processos bimoleculares de decaimento tal como a aniquilação triplete - triplete conduzindo assim aos menores tempos de vida observados.

Os espectros de absorção triplete - triplete (T-T) na região do visível (Fig. 4) foram obtidos para as zincoporfirinas, sendo observada uma banda na região de 470-490 nm. Similarmente ao observado para os espectros de absorção singlete - singlete, existem deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção T-T que são função do substituinte alquílico, indicando que os estados tripletes de maior energia também são influenciados pela presença de grupos alquílicos no resíduo piridínico.

IV.3.2 Fotorreações

Conforme mencionado anteriormente (Capítulo I, Introdução) sistemas cíclicos de conversão de energia onde o fotossensibilizador é uma metaloporfirina, empregam o cátion dimetil-viologênio (MV^{2+}) como espécie aceptora de elétrons da metaloporfirina fotoexcitada e EDTA como agente redutor da

Fig. 4 Espectro de Absorção T-T da ZnTBzPyP.

porfirina oxidada. Outro aspecto importante na reação de EDTA com a metaloporfirina fotoexcitada é a formação da respectiva Π -ânion porfirina que na presença de platina coloidal reduz água a hidrogênio [4] sem a intermediação de dimetil-viologênio. Além disso é conveniente ter informações sobre a estabilidade da porfirina perante estas espécies redox, assim como identificar os possíveis produtos oriundos de reações paralelas.

A irradiação das metaloporfirinas na ausência de EDTA ou MV^{2+} não origina decomposição do cromóforo uma vez que não foram obtidas variações significativas das absorbâncias tanto da Soret como das bandas Q mesmo após períodos de irradiação superiores a três horas, indicando que tanto as zinco como paládioporfirinas são fotoestáveis.

A fluorescência das zincoporfirinas não foi alterada, mesmo na presença de um excesso de 500 vezes de MV^{+2} , e na presença de EDTA foram observados pequenos deslocamentos dos máximos de emissão, assim como uma diminuição de 5-10% da intensidade inicial de fluorescência para relações $[EDTA]/[zincopofirinal]$ maiores que 150. Este fato é indicativo que MV^{+2} não reage com o estado excitado singlete e que EDTA deve associar-se a metaloporfirina em pequena extensão, já que apresentam cargas opostas.

Os valores dos rendimentos quânticos encontrados nas Tabs. II e III foram determinados acompanhando-se o decaimento da banda $Q(1-0)$ das metaloporfirinas.

A irradiação das zincoporfirinas na presença de EDTA resulta na diminuição da intensidade das bandas $Q(0-0)$ e $Q(1-0)$ em função do tempo de irradiação (Fig. 5). Para a ZnTMPyP a diminuição da intensidade das bandas é acompanhada de um aumento da absorbância na região de 620-630 nm, entretanto sem a definição de uma banda propriamente dita, uma vez que nesta região ainda existe uma absorção razoável da banda $Q(0-0)$, encobrindo a banda da espécie de redução.

Para a ZnTBzPyP a diminuição da intensidade de absorção das bandas Q é acompanhada do surgimento de uma banda fraca na região de 855 nm e para a ZnTAlPyP não observa-se o surgimento de outra banda até 900 nm.

Tab. II Valores de Rendimento Quântico para as Metaloporfirinas na Presença de EDTA

composto	$t_{irr.} (s)$	ϕ	% fotólise
ZnTMPyP	300	$8,3 \times 10^{-5}$	1,6
	600	$1,1 \times 10^{-4}$	4,2
	900	$1,1 \times 10^{-4}$	6,6
	1200	$1,2 \times 10^{-4}$	9,1
	1500	$1,1 \times 10^{-4}$	16,0
ZnTAlPyP	300	$4,2 \times 10^{-5}$	2,1
	900	$5,0 \times 10^{-5}$	3,3
	1500	$4,0 \times 10^{-5}$	4,5
	2100	$3,8 \times 10^{-5}$	5,9
ZnTBzPyP	300	$8,3 \times 10^{-5}$	1,6
	900	$7,5 \times 10^{-5}$	4,4
	1500	$7,5 \times 10^{-5}$	7,2
	2400	$6,9 \times 10^{-5}$	9,6
PdTMPyP	10	$1,1 \times 10^{-2}$	7,6
	20	$1,0 \times 10^{-2}$	14,2
	30	$9,1 \times 10^{-3}$	18,9
	45	$8,2 \times 10^{-3}$	25,4
	60	$7,6 \times 10^{-3}$	31,2
PdTBzPyP	5	$6,1 \times 10^{-2}$	21,8
	7	$3,8 \times 10^{-2}$	19,1
	9	$3,5 \times 10^{-2}$	22,6
	11	$3,2 \times 10^{-2}$	25,4

[Metaloporfirinal] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, [EDTA] = $1,50 \times 10^{-2}$ M, pH = 5,00, T = $(25,0 \pm 0,2)$ °C, μ = 0,10 M, $\lambda_{irr.}$ = 545 nm.

Tab. III Valores de Rendimento Quântico para as Metaloporfirinas na Presença de EDTA e MV^{2+}

composto	$t_{irr.}(s)$	ϕ	% fotólise
ZnTMPyP	30	$7,6 \times 10^{-4}$	1,5
	90	$7,1 \times 10^{-4}$	4,1
	140	$1,2 \times 10^{-3}$	10,5
	200	$1,3 \times 10^{-3}$	16,6
	260	$1,3 \times 10^{-3}$	21,5

ZnTAlPyP	30	$1,4 \times 10^{-3}$	2,5✓
	60	$1,4 \times 10^{-3}$	5,1
	120	$1,3 \times 10^{-3}$	9,6
	180	$1,2 \times 10^{-3}$	13,7
	240	$1,2 \times 10^{-3}$	17,5

ZnTBzPyP	5	$3,8 \times 10^{-3}$	1,2
	15	$1,4 \times 10^{-3}$	1,3
	45	$7,3 \times 10^{-4}$	2,1
	90	$2,7 \times 10^{-4}$	2,5

PdTMPyP	10	$1,7 \times 10^{-2}$	11,4
	15	$1,6 \times 10^{-2}$	16,8
	20	$1,5 \times 10^{-2}$	20,6
	25	$1,4 \times 10^{-2}$	23,8
	30	$1,3 \times 10^{-2}$	26,2
	35	$1,3 \times 10^{-2}$	28,5

PdTBzPyP	2	$4,0 \times 10^{-2}$	5,7
	4	$4,3 \times 10^{-2}$	12,4
	6	$4,7 \times 10^{-2}$	20,1
	8	$4,2 \times 10^{-2}$	24,1
	12	$3,6 \times 10^{-2}$	30,7

[Metaloporfirinal] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, [EDTA] = $1,50 \times 10^{-2}$ M,
 [MV²⁺] = $8,00 \times 10^{-2}$ M, pH = 5,00, T = (25,0 $\pm$ 0,2) °C,
 μ = 0,10 M, $\lambda_{irr.}$ = 545 nm.

Fig. 5 Espectros Eletrônicos Sucessivos das Zincoporfirinas após a irradiação.

A [ZnTMPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{irr}/s$ = 0, 300, 600, 900, 1200, 1500.

B [ZnTBzPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{irr}/s$ = 0, 300, 900, 1500, 2400.

[EDTA] = $1,50 \times 10^{-2}$ M, pH = 5,00, μ = 0,10 M (NaCl),
 $T = (25,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$, λ_{irr} = 545 nm.

A irradiação das zincoporfirinas na presença de EDTA e MV^{+2} resulta na diminuição da intensidade das bandas Q sendo observado um aumento na intensidade da absorção na região de 620-630 nm, porém com maior definição da banda do que na presença exclusiva de EDTA (Fig. 6) A ZnTBzPyP apresenta comportamento diferenciado sendo observada uma banda fraca em aproximadamente 850 nm e um aumento acentuado da absorbância a partir de 870 nm, sugerindo a existência de uma banda que se estende além de 900 nm (Fig. 7).

As paládioporfirinas (PdTMPyP e PdTBzPyP) na presença de EDTA apresentam uma banda de pequena intensidade na região de 620 nm antes da irradiação. Porém quando a solução é irradiada esta banda aumenta de intensidade com o tempo de irradiação, concomitantemente com a diminuição da intensidade da banda Q (Fig. 8).

A irradiação das paládioporfirinas na presença de EDTA e MV^{+2} apresentam comportamento espectral idêntico ao descrito na presença exclusiva de EDTA, entretanto, os tempos de irradiação para que sejam obtidas as mesmas porcentagens de fotólise são menores.

As diferenças espectrais observadas entre as zinco e paládioporfirinas na presença de EDTA e, EDTA/ MV^{+2} podem ser correlacionadas com o tipo de produto de redução gerado em cada caso.

As reações de fotorredução de metaloporfirinas podem originar di, tetra ou hexahidroporfirinas [18].

A fotorredução das zincoporfirinas na presença de EDTA origina predominantemente porfodimeteno, que é uma dihidroporfirina onde as posições meso encontram-se reduzidas. Esta espécie apresenta absorções no infravermelho próximo e longínquo [19-21] sendo a banda de 850 nm observada para a ZnTBzPyP devida a esta espécie ou ainda ao ânion florin que é outro possível produto de redução que também apresenta banda de absorção nesta região [25]. Concomitantemente à formação de porfodimeteno, forma-se clorin uma dihidroporfirina onde as posições 17,18 dos pirróis no macrociclo encontram-se reduzidas, já que ocorre um aumento na absorbância na região de 620-630 nm onde estas espécies geralmente apresentam bandas

Fig. 6 Espectros Eletrônicos Sucessivos das Zincoporfirinas após a irradiação.

A [ZnTMPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{irr}/s$ = 0, 30, 90, 140, 200, 260.
 B [ZnTAlPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{irr}/s$ = 0, 30, 60, 120, 180, 240.
 [EDTA] = $1,50 \times 10^{-2}$ M, $[MV^{2+}] = 8,00 \times 10^{-2}$ M, pH = 5,00,
 μ = 0,10 M (NaCl), $T = (25,0 \pm 0,2)^{\circ}C$, $\lambda_{irr} = 545$ nm.

Fig. 7 Espectros Eletrônicos Sucessivos da ZnTBzPyP após a irradiação.

$[ZnTBzPyP] = 2,00 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\Delta t_{irr}/s = 0, 5, 15, 45, 90$
 $[EDTA] = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[MV^{2+}] = 8,00 \times 10^{-2} \text{ M}$, $pH = 5,00$,
 $\mu = 0,10 \text{ M (NaCl)}$, $T = (25,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{irr} = 545 \text{ nm}$.

Fig. 8 Espectros Eletrônicos Sucessivos das Paládio porfirinas após a irradiação.

A [PdTMPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{\text{irr}}/\text{s}$ = 0, 10, 20, 30, 45, 60.

B [PdTBzPyP] = $2,00 \times 10^{-5}$ M, $\Delta t_{\text{irr}}/\text{s}$ = 0, 5, 7, 9, 11.

[EDTA] = $1,50 \times 10^{-2}$ M, pH = 5,00, μ = 0,10 M (NaCl),
 $T = (25,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$, λ_{irr} = 545 nm.

com absorções intensas da ordem de $10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ [11]. A Fig. 9 mostra as estruturas das diidroporfirinas.

A fotorredução das paládioporfirinas na presença de EDTA origina exclusivamente clorin, que é evidenciado pelas bandas intensas em 630 nm características desta espécie, deve-se salientar que uma pequena parcela das paládio porfirinas já é convertida a essa espécie termicamente.

A predominância de um tipo de produto de redução para cada metaloporfirina, também é indicada pelos valores de rendimentos quânticos que mantêm-se praticamente constantes em função do tempo de irradiação, mostrando que existe apenas uma reação fotoquímica principal.

Quando as metaloporfirinas são irradiadas na presença de EDTA e MV^{+2} aumenta a reatividade no sentido da formação de clorin nos dois casos e a formação de porfodimeteno para a ZnTBzPyP parece mais clara uma vez evidencia-se a banda acima de 1000 nm.

Na ausência de MV^{+2} a espécie que é reduzida por EDTA é a metaloporfirina fotexcitada (ix) e na presença de MV^{+2} é o correspondente Π -cátion radical (xi), já que nas condições de fotólise a reação (x) é cineticamente favorecida em relação à reação (ix).

onde :

MP^* = Metaloporfirina fotoexcitada

$\text{MP}^{+\cdot}$ = Metaloporfirina Π -cátion radical

MP-H_2 = Metalo-diidroporfirina

$\text{EDTA}_{\text{decomp.}}$ = Produtos de decomposição do EDTA.

Fig. 9 Estruturas das Dihidroporfirinas
a. Porfodimeteno, b. Florin, c. Clorin.

A reatividade do Π -cátion radical ($MP^{+\bullet}$) frente um agente redutor deve ser maior do que a respectiva forma reduzida (MP) ou excitada (MP^*) uma vez que é uma espécie elétron deficiente, logo quando esta espécie reage com EDTA ocorre uma maior formação de clorin tanto para as paládio como zincoporfirinas, e a formação de porfodimeteno é melhor evidenciada.

A predominância de um determinado produto de redução (clorin ou porfodimeteno) pode ser atribuída à eletronegatividade do metal coordenado ao macrociclo e as propriedades de redução peculiares das porfirinas piridínio substituídas.

A redução de piridínio-porfirinas ocorre em processo de adição simultânea de dois elétrons que leva a formação de um anion-radical estabilizado pelos grupos piridínicos [20,22,23]. Quando o metal coordenado é pouco eletronegativo a carga reside principalmente nas posições meso que em função do pH do meio são protonadas levando à formação do anion florin ou de porfodimeteno. Quando o metal coordenado é eletronegativo ocorre distribuição da carga pelo macrociclo e a carga não reside preferencialmente nas posições meso mas sim nos pirróis levando à formação de clorin.

A eletronegatividade de um metal é correlacionada com o parâmetro de indução (h), sendo que para metais divalentes positivos h correlaciona-se diretamente com a eletronegatividade [24] de tal forma que $1,0 < h < 2,5$.

Como zinco é relativamente pouco eletronegativo ($h = 1,5$) tem-se nas zincoporfirinas a formação de porfodimeteno como produto principal e a formação de clorin em menor proporção indicando que apenas uma pequena parcela da carga reside sobre os pirróis.

O fato de paládio ser um dos metais divalentes mais eletronegativos ($h = 2,0$) faz com que a carga esteja localizada nos pirróis, levando à formação de clorin.

Bibliografia :

1. M. Gouterman in *"The Porphyrins"*, editor D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol. 3, Cap. 3.
2. L. Pekkarinen e H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2407 (1960).
3. J.K. Roy e D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7093 (1971).
4. A. Harriman e M.C. Richoux, *J. Photochem.*, 15 335 (1981).
5. K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, *Helv. Chimica Acta*, 63, 479 (1980).
6. D. Le Roux, J.C. Mialocq, O. Anitoff e G. Folcher, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 80, 909 (1984).
7. C. Bohne e J.C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2409 (1989).
8. G. Porter in *"Technique of Organic Chemistry"*, editores S.L. Fries, E.S. Lewis e A. Weissberger, Interscience Publishers - John Wiley and Sons, New York, 1963, Parte II, Vol. VIII, Cap. 19.
9. R.P. Wayne in *"Comprehensive Chemical Kinetics"*, editores C.H. Bamford e C.F.H. Tipper, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1969, Vol. I, Cap. 3.
10. M.S. Crespi, *"Fotorredução da Safranina por Compostos Aromáticos Nitrogenados"*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química - USP - São Carlos, 1985.
11. G.S. Cox, D.G. Whitten e C. Giannotti, *Chem. Phys. Lett.*, 67, 511 (1979).

12. A. Harriman, G. Porter e M.C. Richoux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 833 (1981).
13. V.H. Holding, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel e L.R. Milgrom, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1375 (1982).
14. J.F. Rabeck, "*Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*", John Wiley and Sons, New York, 1982, Part 2, p. 949.
15. H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky e R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 187 (1989).
16. E.E. Wegner e A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1966 (1966).
17. "*Experiências Sobre Equilíbrio Químico*", Grupo de Educação e Ensino de Química (GEEQuim), Coordenação R. Isuyama, Serviço de Artes Gráficas - USP (CODAC), 1985, Cap. V.
18. F.R. Hopf e D.G. Whitten in "*Porphyrins and Metalloporphyrins*", editore K.M. Smith, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1975, Cap. 16.
19. R.H. Felton, in "*The Porphyrins*", editor D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978, Vol. V, Cap. 3.
20. M.C. Richoux, P. Neta, A. Harriman, S. Baral e P. Hambright, *J. Chem. Phys.*, **91**, 2642 (1987).
21. S. Baral, P. Neta e P. Hambright, *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 245 (1984).
22. P. Worthington, P. hambrigh, R.F.X. Williams, K.M. Smith e C.K. Langry, *Inor. Nucl. Chem. Lett.*, **16**, 441 (1980).
23. K.M. Kadish, C. Araullo, G.B. Maiya, D. Sazou, J.M. Barbe e R. Guillard, *Inorg. Chem.*, **28**, 2528 (1989).

24. J.H. Fuhrhop, K.M. Kadish e D.G. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5140 (1973).
25. Z. Abou-Gamra, A. Harriman e P. Neta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 2337 (1986).

Capítulo V

Catalisadores Coloidais de Platina Metálica

V.1 Introdução

O processo de recombinação térmica (i) dos produtos S^+ e R^- formados na etapa fotoquímica, é um dos fatores que limitam a eficiência de sistemas de conversão de energia luminosa em energia química [1-3].

Para evitar a recombinação de S^+ e R^- são empregados geralmente sistemas micro-heterogêneos como micelas ou vesículas [4,5]; entretanto a estrutura de S e/ou R necessitam ser modificadas (funcionalizadas) [4,6] de tal forma a permitir uma maior afinidade pela fase lipofílica da micela ou vesícula.

Outra forma de evitar a recombinação de S^+ e R^- é através de uma reação secundária onde S^+ ou R^- sejam consumidos em uma etapa cineticamente competitiva com a reação de recombinação.

Como já mencionado na Introdução desta Tese, o cátion dimetil-viologênio é o acceptor de elétrons (R) frequentemente utilizado em sistemas de fotodecomposição da água. O cátion radical formado $MV^{\cdot+}$ (R^-) reage lentamente com a água segundo:

Para aumentar a velocidade desta reação são empregados catalisadores de metais no estado coloidal [1].

Estes catalisadores atuam como "microeletrodos" em

solução e as etapas (iii-v) sumarizam o provável mecanismo [7,8] que leva ao consumo de MV^{+} e a formação de hidrogênio.

R^- e M_{col} referem-se ao aceptor de elétrons na forma reduzida e ao metal no estado coloidal respectivamente. Em (iii) ocorre transferência de elétrons de R^- para M_{col} ; este processo de transferência de elétrons continua (iv) polarizando a partícula metálica catódicamente até que seja atingido o potencial de descarga de hidrogênio (v).

A catálise promovida pelas partículas metálicas [9] deve-se ao fato de que o metal fornece uma superfície onde intermediários tais como H^* produzidos na etapa ii são estabilizados como $M-H$, reduzindo assim a energia de ativação da reação de redução da água.

Fig.1 Formação de hidrogênio na presença de "microeletrodos" metálicos.

Entre vários metais a platina mostra as melhores características para a evolução eletrocatalítica de hidrogênio, apresentando um baixo valor de sobrepotencial para a referida reação (1,10).

A síntese de catalisadores coloidais de metais nobres geralmente é obtida pela redução de um sal do metal ($MX_n = AgNO_3, Na_2PtCl_4$, por exemplo) na presença de redutores tais como gás hidrogênio, citrato, álcool e hidrazina [7,8,11,12].

Colóides com pequenas dimensões são mais eficientes que os de maiores dimensões já que apresentam maior área superficial por grama do catalisador, assim como por apresentar maior transporte de massa da espécie eletroativa [1,9].

Para evitar a aglutinação dos colóides, que conduz a um aumento do tamanho das partículas, fazem-se necessários "agentes estabilizantes". Estes agentes "estabilizantes", também chamados de "agentes protetores", são polímeros ou moléculas surfactantes.

A adsorção da macromolécula na partícula coloidal origina uma diminuição nas forças de Van der Waals entre os colóides, evitando assim a aglutinação. A diminuição das forças de Van der Waals deve-se ao fato do polímero impedir uma maior aproximação entre as partículas metálicas, sendo este efeito denominado de estabilização estérica.

Fig. 2 Estabilização estérica de uma macromolécula impedindo a aproximação de duas partículas metálicas.

Para que ocorra a estabilização das partículas coloidais a macromolécula deve possuir uma região hidrofóbica que permita a adsorção no colóide e uma porção hidrofílica para que o sistema macromolécula-colóide seja aquo-solúvel e origine repulsão com outro sistema macromolécula-colóide [11]. Exemplos de copolímeros utilizados como agentes estabilizantes [13,14] são polioxietileno, polivinil-pirrolidona e polivinil-álcool.

Outros aspectos estruturais importantes dos copolímeros protetores são:

a- A existência de elétrons π no polímero aumenta a interação com o colóide, uma vez que estes elétrons π interagem com os orbitais d não preenchidos do metal.

b- Os polímeros não devem apresentar um grande número de ligações cruzadas (cross linking), pois a existência destas ligações origina uma estrutura mais rígida impedindo a difusão da espécie reativa (R^-) até o catalisador adsorvido. A adição de grupos apropriados nas cadeias poliméricas, por exemplo $-OCH_3$ evita a formação de ligações cruzadas.

V.2 Parte Experimental

V.2.1 Sínteses

Os colóides foram preparados por adaptações do método descrito por Grätzel e colaboradores [15], ou pelo método de Rampino e Nord [16,17].

V.2.1.1 Catalisador A [16,17]

Uma solução $2,6 \times 10^{-2}$ Molar de K_2PtCl_4 (10,0 ml) foi adicionada a uma solução de PVA a 1% (23,0 ml). Hidróxido de sódio 2 Normal (0,50 ml) foi então adicionado sob agitação e a

mistura levada a 80°C por 5 minutos, sendo a seguir resfriada a temperatura ambiente. A mistura reacional foi então levada a 50,00 ml pela adição de água deionizada.

V.2.1.2 Catalisador B [15]

A 0,034 g de solução a 10% em ácido hexacloroplatínico foram adicionados 13,0 ml de água deionizada e a solução resultante levada a refluxo. Adicionaram-se então 1,5 ml de solução de citrato de sódio a 4% e a mistura foi então refluxada por 4 horas.

Após o refluxo, a mistura foi levada a temperatura ambiente e então agitada na presença de resina de troca-iônica mista até que a condutividade fosse próxima da condutividade da água deionizada utilizada (aproximadamente 10 μ S).

A solução contendo o catalisador foi dividida em duas porções, sendo uma delas deixada sob agitação com Carbowax 20M por 6 horas a 40°C.

V.2.2. Caracterização

A caracterização quantitativa foi efetuada por espectrofotometria [21] ou por emissão atômica.

A análise de platina por emissão atômica utilizou um espectrógrafo com plasma de argônio da Spectro, sendo os padrões preparados através de platina espectrograficamente pura obtida da Johnson-Matthey.

Tipicamente uma alíquota do colóide é tratada com água régia e então a amostra é levada a um volume conhecido com água, ou tratada com solução de ditizona, procedendo-se então a análise por emissão atômica ou por espectrofotometria respectivamente.

A curva de calibração do complexo platina (II)-ditizona foi obtida como descrito abaixo:

Platina metálica (0,02981 g) foi dissolvida em água régia, sendo que para tal foram necessários 2 dias de ação do

agente oxidante sob refluxo a 80°C.

Quando a platina metálica foi solubilizada, o volume da solução resultante foi reduzido até quase a secura e adicionou-se 3,0 ml de ácido clorídrico concentrado. Este procedimento foi realizado por mais quatro vezes, e então levou-se a amostra a secura. O ácido hexacloroplatínico resultante foi transferido para um balão de 10,00 ml que foi completado com água deionizada (solução estoque de platina).

0,50 ml da solução estoque de platina foram diluídas a 500,00 ml (solução I).

Alíquotas da solução I foram levadas a 10,00 ml com água e tratadas com 2,5 ml de ácido clorídrico concentrado, 0,50 ml de solução de cloreto estânico 0,70 Molar e após 5 minutos adicionados 3,00 ml de solução de ditizona e a mistura agitada ao menos por cerca de 3 minutos.

A fase orgânica foi separada e então verificada a absorbância em 710 nm, tendo como referência tetracloreto de carbono.

A determinação do tamanho das partículas coloidais foi obtida por microscopia eletrônica.

Amostras do colóide foram aplicadas em placas de cobre recobertas com carbono e então levadas a secura.

Foi utilizado um microscópio eletrônico Jeol modelo 100C - X2 para a obtenção das micrografias eletrônicas.

V.3 Resultados e Discussão

A principal dificuldade na preparação de catalisadores coloidais está relacionada com a obtenção de partículas pequenas (30-100 Å), com preparações que resultem em amostras com certa uniformidade dos tamanhos de partícula desejados.

Com o intuito de estudar reações fotoredox entre os novos derivados porfirínicos e metilviologênio na presença de catalisadores, preparamos platina coloidal metálica.

V.3.1 Determinação do Tamanho das Partículas

Espalhamento de luz e microscopia eletrônica são os métodos geralmente empregados para a determinação do tamanho de partículas coloidiais, sejam colóides metálicos ou orgânicos [18,19].

Utilizamos a técnica de microscopia eletrônica para a determinação das dimensões dos colóides de platina.

Os catalisadores foram preparados por dois métodos distintos; um deles pela redução de K_2PtCl_4 (Cat. A) e o outro pela redução de H_2PtCl_6 (Cat. B).

Utilizando citrato como agente redutor na condição descrita por Grätzel [15], foram obtidos colóides com dimensões de partícula superiores a 100 Å. Foram conduzidos uma série de experimentos onde o tempo de refluxo foi gradualmente aumentado, a partir de uma hora de refluxo já que antes deste período tem-se em solução um precursor coloidal e não propriamente platina coloidal metálica [19]. Estes testes produziram resultados similares aos observados com tempo de refluxo de quatro horas indicando que menores tempos de refluxo não acarretam em menores partículas.

Melhores resultados foram obtidos aumentando-se a concentração da solução do agente redutor de 1 para 4% uma vez que aumentando-se a relação citrato/Pt(IV) aumenta-se o número de sítios de nucleação originando partículas menores, como demonstrado por Frens na obtenção de colóides de ouro [20].

A análise das fotografias de microscopia eletrônica obtidas (Fig. 3), mostram que Cat. B obtido pela adaptação do método de Grätzel apresenta pouca polidispersidade (Fig. 4) e que a maioria das partículas (38%) situam-se entre 34 e 40 Å, sendo também encontrada uma população de peso estatístico considerável de 40 a 52 Å. Partículas com diâmetros inferiores a 34 Å são representadas por uma população inferior a 5%.

O Cat. B apresentou-se estável a aglutinação mesmo na ausência de Carbowax 20M, não sendo observada a formação de precipitado perceptível após dez dias da preparação, infelizmente devido a dificuldade da utilização regular do

AMPLIAÇÃO 140 000 VEZES

71 Å
—|—

Fig. 3 Foto de Microscopia Eletrônica do Cat. B.

Fig. 4 Distribuição Percentual dos Diâmetros de Partícula do Cat. B.

microscópio eletrônico não foram realizados estudos no sentido de acompanhar alterações do tamanho das partículas em função do tempo.

O Cat. A por sua vez apresenta maior polidispersidade sendo encontradas partículas maiores que o Cat. B.

A análise das fotografias de microscopia eletrônica do Cat. A é dificultada pela presença do polímero que aglutina as partículas, tornando difícil determinar o tamanho das partículas individuais. Trabalhando com amostras mais diluídas de Cat. A e diminuindo o tempo de permanência destas soluções sobre as placas de microscopia conseguimos estimar as dimensões das partículas desta preparação sendo encontrados diâmetros médios de 100 a 180 Å.

Estes estudos de microscopia mostram que o Cat. B apresenta características apropriadas para ser utilizado em testes fotoquímicos [15].

V.3.2 Análise Quantitativa

Para análise quantitativa de platina utilizamos o método complexiométrico empregando ditizona (difeniltiocarbazona) cuja estrutura é mostrada abaixo, como agente complexante de Pt(II), e a técnica de emissão atômica.

Tab. I Dados relativos a obtenção da curva de calibração de platina.

Absorbância (710 nm)	Platina ($\mu\text{g/ml}$)
0,11	0,15
0,15	0,30
0,26	0,45
0,30	0,60
0,39	0,75
0,43	9,00
0,50	10,50

O complexo Platina(II)-ditizona apresenta duas bandas características na região do visível uma em 480 nm e a segunda em 710 nm que é a utilizada para a determinação fotométrica, uma vez que nesta região o excesso de ligante apresenta baixa absorvidade molar, interferindo pouco na análise. Os espectros da ditizona e Platina(II)-ditizona são mostrados na Fig. 5.

Utilizando-se os dados da Tab.I foi obtida a curva de calibração que é mostrada na Fig. 6.

Comparando-se os dois métodos, tem-se que o método complexiométrico apresenta menor reprodutibilidade e sensibilidade que a emissão atômica, entretanto sendo útil para estimar a concentração de platina do catalisador previamente à análise por emissão atômica ou quando não dispõe-se do equipamento para efetuar os experimentos de emissão atômica.

Fig. 5 ESPECTRO ELETRÔNICO: — DITIZONA, ---- Pt(II)-DITIZONA

Fig. 6 Curva de Calibração para Determinação de Pt(II).

Bibliografia:

1. J. Kiwi, K. Kalyanasundaram e M. Grätzel, "Structure and Bonding", 49, 37 (1981).
2. A. Launikonis, J.W. Loder e W.H.F. Sasse, "Isr. J. Chem.", 22, 158 (1982).
3. A. Harriman, G. Porter e M.C. Richoux, "J. Chem. Soc. Faraday Trans.2", 77, 1939 (1981).
4. P.A. Brugger, J. Kiwi, E. Borgarello e M. Grätzel, "J. Am. Chem. Soc.", 103, 320 (1981).
5. S. Neumann, R. Korenstein, Y. Bareholz e M. Ottolenghi, "Isr. J. Chem.", 22, 125 (1982).
6. T. Takayamagi, T. Nagamura e T. Matsuo, "Ber. Bunsenges. Phys. Chem.", 84, 1125 (1980).
7. D.S. Miller e G. McLendon, "J. Am. Chem. Soc.", 103, 6791 (1981).
8. D. Meisel, W. Mulac e M.S. Matheson, "J. Phys. Chem.", 85, 179 (1981).
9. G. McLendon in "Energy Resources through Photochemistry and Catalysis", M. Grätzel editor, Academic Press, New York, cap. 4.
10. A.J. Bard e L.R. Falkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, Singapore, 1980.
11. A. Henglein, "J. Phys. Chem.", 83, 2209 (1979).

12. H. Hirai, Y. Nakao e N. Toshima, "*J. Macromol. Sci.*", A12, 1117, (1978).
13. N. Sankar e A.J. Teot, "*J. Colloid. Interface Sci.*", 43, 370 (1973).
14. D.H. Napper e A. Netschey, "*J. Colloid. Interface Sci.*", 37, 528 (1971).
15. P.A. Brugger, P. Cuendet e M. Grätzel, "*J. Am. Chem. Soc.*", 103, 2923 (1981).
16. L. Rampino e F.F. Nord, "*J. Am. Chem. Soc.*", 63, 2745 (1941).
17. W.P. Dunworth e F.F. Nord, "*Adv. Catal.*", 6, 125 (1954).
18. T. Inae, R. Kamiya e S. Ikeda, "*J. Colloid. Interface Sci.*", 108, 215 (1985).
19. K. Aika, I. Okura, S. Namba e J. Turkevich, "*J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ.*", 24, 54 (1976).
20. G. Frens, "*Nature*", 241, 20 (1973).
21. J. Fries, "*Análisis de Trazas*", editado pela Merck Darmstad, Barcelona, 1971.

Capítulo VI

Estudos da Interação Porfirina - Melanina

VI.1 Introdução

As melaninas são biopolímeros originados da conversão redox de precursores que incluem tirosina, dopa e dopamina. A melanina encontra-se em órgãos que recebem luz como por exemplo a pele, cabelos e olhos, e em órgãos que não recebem luz como o cérebro, sendo o papel deste polímero dependente de suas propriedades intrínsecas como por exemplo a estabilização de radicais livres assim como de sua interação com outras moléculas [1,2].

As melaninas são classificadas em função da coloração que apresentam. A *Eumelanina* inclui os pigmentos negros e marrons encontrados na pele e cabelos sendo esta classe de melaninas a mais estudada. As outras classes de melaninas são as *Alomelaninas* e as *Feomelaninas*. As *Alomelaninas* são pigmentos negros ou marrons encontrados em plantas e fungos e as *Felomelaninas* são pigmentos vermelhos ou amarelos encontrados em animais.

As melaninas também podem ser classificadas em função das biomoléculas precursoras. Na Tab.I encontram-se alguns dados relativos a estas classes de melaninas.

Quanto a estrutura as melaninas são polímeros heterogêneos em relação aos constituintes monoméricos (heteropolímero) e apresentam ligações cruzadas que se distribuem aleatoriamente pela estrutura polimérica [1-2].

Todas as melaninas, independentemente de sua procedência, apresentam em sua estrutura as seguintes características:

- a) Unidades cíclicas derivadas do indol e dos seus correspondentes ácidos carboxílicos.
- b) Unidades não cíclicas derivadas da dopa.
- c) Quinonas e hidroquinonas em grande proporção.

Tab.I Classificação das Melaninas em Função da Cor e Moléculas Precursoras.

Classe	Ocorrência	Cor	Precursor
Eumelanina (Dopa-melanina)*	cabelo pele coróide	negro/marrom	tirosina-dopa
Feomelanina (Dopa-cisteína melanina)*	cabelo plumagem pele	amarelo/ver- melho	dopa-cisteína
Alomelanina (Catecol - melanina)*	sementes esporos ácidos húmicos	negro/marrom	catecol e outros poli- hidróxiaromá- ticos

* Nome dado a melanina sintética correspondente

A Fig. 1 mostra estruturas propostas para a melanina, sendo que podem ser observadas diferenças quanto ao grau de oxidação das unidades indólicas e a forma pelas quais as unidades monoméricas ligam-se para formar o polímero.

Acredita-se que a principal função biológica das melaninas é a de fotoproteção celular, mesmo na ausência de luz a melanina participa de processos de transferência de elétrons [3,4], e nas áreas não iluminadas do cérebro, a melanina liga-se ao metabólito neurotóxico MPP^+ (Metilfenilpiridina) com relevantes consequências relacionadas a doença de Parkinson [5]. A sua reatividade perante o oxigênio também é importante uma vez que conduz à formação de superóxido [6] e na presença de luz origina-se peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila [7].

A interação da melanina com corantes como por exemplo Rosa de Bengala [8,9], leva a efeitos de fotossensibilização tais como aumento da formação de radicais livres e consumo de oxigênio. Por outro lado a ligação de corantes a melanina podem modificar suas propriedades fotofísicas, sendo a magnitude destes modificações dependentes da natureza da ligação. A formação de complexos entre flavinas e melaninas ocorre provavelmente através de interações hidrofóbicas e o estado excitado singlete das flavinas não é suprimido pela melanina [10].

A interação da melanina com fotossensibilizadores também é importante em fototerapia. Porfirinas naturais tem sido amplamente estudadas e usadas como senssibilizadores em terapia fotodinâmica, em particular a protoporfirina IX [11] e os derivados da hematoporfirina (HPD) [12].

Uma menor atenção tem sido dispensada para a utilização de derivados porfirínicos sintéticos [13]. No entanto o estudo com derivados porfirínicos sintéticos é particularmente ilustrativo devido ao fato que se pode investigar um número maior de parâmetro estruturais tais como hidrofobicidade, carga global da molécula e influência do metal coordenado.

Fig. 1 Estruturas Propostas para a Melanina [2].

Na questão da interação da melanina com moléculas exógenas, estas informações podem contribuir para um melhor conhecimento dos mecanismos pelos quais o polímero efetua estas interações.

VI.2 Parte Experimental

VI.2.1 Síntese de DOPA-Melanina [14]

Foram adicionados a 5,40 g de 3,4-dihidroxifenilalanina (L-DOPA) 1,10 l de água bidestilada e o pH foi então elevado a 8,2 pela adição de hidróxido de amônio concentrado, sendo observada dissolução parcial da L-DOPA. Esta mistura foi deixada sob agitação magnética e sob fluxo de ar comprimido por três dias.

O pH foi então levado até 2,0 pela adição de ácido clorídrico concentrado e o precipitado recuperado por centrifugação.

O precipitado foi lavado com ácido clorídrico 0,01 M, e depois "exaustivamente" com água bidestilada, até que o pH da água recolhida da lavagem do sólido fosse igual ao pH da água bidestilada (pH = 6,00).

Nos processos de lavagem, o sólido sempre foi recuperado por centrifugação utilizando-se a centrífuga Sorval RC-2B.

O material foi dialisado para eliminar polímeros de peso molecular menor que 5000. Após o processo de diálise a solução resultante foi evaporada a 40°C, e o sólido negro obtido foi deixado em dessecador contendo P_2O_5 .

VI.2.2 Estudos de Absorção Eletrônica e Fluorescência de Porfirinas e Metaloporfirinas na Presença de DOPA-Melanina

Nos estudos de absorção eletrônica e fluorescência foram utilizados os equipamentos mencionados no Capítulo III.

As soluções estoque das porfirinas e metaloporfirinas assim como de DOPA-melanina foram preparadas em tampão fosfato pH 7,10 e a força iônica controlada pela adição de NaCl ($\mu = 0,010 - 0,10$ M).

A concentração das porfirinas e metaloporfirinas nos estudos de absorção e emissão foi de $5,0 \times 10^{-6}$ M, sendo que antes das medidas as porfirinas/metaloporfirinas ficaram sob agitação na presença de quantidades crescentes de DOPA-melanina por um período não inferior a 30 minutos.

VI.3 Resultados e Discussão [15]

O espectro de absorção da DOPA-melanina na região do visível não apresenta estrutura de bandas definidas ocorrendo um aumento abrupto da absorção quando o espectro é varrido na região do ultra-violeta. Valores típicos das absorvidades molares expressas em $\text{cm}^{-1} \times \mu\text{g}^{-1} \times \text{ml}$ são 0,017 e 0,0072 à 430 e 580 nm respectivamente [15].

O espectro de absorção das porfirinas e metaloporfirinas é alterado na presença de DOPA-melanina, ocorrendo deslocamentos batocrômicos dos máximos de absorção e diminuição das absorbâncias da banda Soret e bandas Q, a Fig.2 mostra o efeito da adição de DOPA-melanina no espectro da TBzPyP. A TSPP é a única porfirina estudada que não apresenta alterações espectrais mesmo na presença de 30 $\mu\text{g/ml}$ de DOPA-melanina.

A intensidade de fluorescência das porfirinas e metaloporfirinas catiônicas é suprimida (quenching) pela

DOPA-melanina (Fig. 3) enquanto que a fluorescência da TSPP é praticamente inalterada na presença de DOPA-melanina (Fig. 4). Na Tab II constam os resultados obtidos para a TMPyP e TSPP.

Tab. II Intensidades normalizadas de Fluorescência da TMPyP e TSPP em função da concentração de Dopa-Melanina.

$\mu\text{g/ml}$	Inor. TMPyP	Inor. TSPP
0,0	1,000	1,000
0,2	0,956	1,000
0,4	0,942	1,000
0,6	0,913	1,000
0,8	0,893	1,000
1,0	0,879	1,000
1,5	0,829	1,000
2,0	0,771	1,000
2,5	0,708	1,000
3,0	0,648	0,970
3,5	0,590	0,970
4,0	0,525	0,970
4,5	0,455	0,976
5,0	0,370	0,950
6,0	0,247	0,950
7,0	0,116	0,920

A supressão da fluorescência por DOPA-melanina, entretanto, é diferenciada para cada derivado porfirínico, como pode ser evidenciado pelas Figs. 5 a 7 que mostram as

Fig. 2 Espectro Eletrônico da TBzPyP na presença de DOPA-Melanina.

Fig. 3 Efeito de DOPA-Melanina na Intensidade de Fluorescência de TMPyP.

Fig. 4 Efeito de DOPA-Melanina na Intensidade de Fluorescência de TSPP.

Fig. 5 Intensidades Normalizadas de Fluorescência de TSPP (o) e TMPyP (●) na presença de DOPA-Melanina.

Fig. 6 Intensidades Normalizadas de Fluorescência de ZnTMPyP (●) e TMPyP (○) na presença de DOPA-Melanina.

Fig. 7 Intensidades Normalizadas de Fluorescência de ZnTMPyP (o) e ZnTBzPyP (●) na presença de DOPA-Melanina (Efeito do Substituente).

intensidades normalizadas de fluorescência dos compostos estudados em função da concentração de DOPA-melanina. As Figs. 5 a 7 foram construídas de tal forma que as características estruturais (carga, metal coordenado e substituinte periférico) de cada composto possam ser comparadas no processo de supressão.

Os tempos de vida de fluorescência dos compostos porfirínicos foram obtidos utilizando-se o método de "single photon counting" [16], sendo que não foram observadas diferenças significativas dos tempos de vida de fluorescência na presença de DOPA-melanina mesmo em concentrações onde a intensidade de fluorescência foi acentuadamente diminuída [15].

Os dados de absorção eletrônica assim como de fluorescência indicam que os derivados porfirínicos catiônicos interagem fortemente com DOPA-melanina enquanto que o único derivado aniônico estudado, TSPP, interage fracamente com o polímero.

O fator eletrostático na interação entre DOPA-melanina e as porfirinas também é evidenciado pelo diferente comportamento de supressão com a alteração da força iônica do meio. Como observado na Fig. 8 a supressão da fluorescência é aumentada quando a força iônica do meio é diminuída, indicando que a porfirina liga-se a um sítio de natureza iônica no polímero de DOPA-melanina.

Outra evidência de que o fator eletrostático é operante no processo de interação é que na presença de SDS as zincoporfirinas praticamente não apresentam supressão de fluorescência como pode ser observado para a ZnTBzPyP na Fig. 9.. A quantidade de DOPA-melanina necessária para reduzir a fluorescência da ZnTMPyP a 50% de seu valor inicial foi cerca de 40 vezes superior na presença de SDS do que na ausência do surfactante, enquanto que para a ZnTBzPyP foi de 96 vezes (vide Tab. III). Como já discutido no Cap. III as porfirinas catiônicas interagem com a camada de Stern das micelas de SDS, esta interação com o surfactante origina dois efeitos que

Fig. 8 Efeito da força iônica (μ) na supressão da Fluorescência da TMPyP por DOPA-Melanina.

Fig. 9 Supressão de Fluorescência da ZnTBzPyP na ausência (●) e na presença (○) de SDS ($1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$).

levam a uma menor interação das porfirinas catiônicas com DOPA-melanina: menor disponibilidade das cargas positivas dos grupos meso e repulsão eletrostática entre a micela e o polímero.

Entre os derivados catiônicos a supressão da fluorescência por DOPA-melanina é diferenciada indicando que além do fator eletrostático, outras características estruturais devem ser levadas em consideração.

Comparando-se os resultados obtidos para a TMPyP e a ZnTMPyP, podemos averiguar a influência da presença do metal coordenado, uma vez que as duas moléculas são catiônicas (Fig. 6).

A metaloporfirina apresenta uma maior afinidade por Dopa-melanina do que a respectiva base livre. Este resultado provavelmente deve estar associado ao fato de que o metal constitui-se em um centro adicional de interação. Sabe-se que Dopa-Melanina liga-se a metais divalentes tais como Mg^{2+} e Zn^{2+} e trivalentes como Al^{3+} [17], por sua vez zincoporfirinas formam complexos pentacoordenados com ligantes básicos [18], estes dois fatos associados aos resultados obtidos para a ZnTMPyP são indicativos de que provavelmente a 5^a posição de coordenação da metaloporfirina esteja sendo ocupada por resíduos básicos do polímero.

As características do substituinte alquílico também afetam a interação, porém contribuindo em menor escala, como pode ser observado na Fig. 7 onde a ZnTBzPyP apresenta maior supressão de fluorescência que a ZnTMPyP. ZnTBzPyP e ZnTMPyP são catiônicas e apresentam o mesmo metal coordenado, a maior interação da ZnTBzPyP mostra que o grau de hidrofobicidade da molécula é importante no processo de interação e que sítios hidrofóbicos do polímero também participam deste processo.

Tab. III Concentração de Dopa-Melanina para Redução da Intensidade de Fluorescência a 50% do valor inicial ($I_{50\%}$)

Porfirina	Dopa-Melanina ($\mu\text{g/ml}$)
ZnTBzPyP	1,3
ZnTMPyP	1,8
TMPyP	4,0
TSPP	45,5
ZnTMPyP-SDS	37,0
ZnTBzPyP-SDS	96,0

Os resultados discutidos acima mostram que a interação entre Dopa-melanina e as porfirinas é predominantemente de caráter eletrostático e que o complexo formado entre a porfirina e Dopa-melanina (M-P) é não fluorescente, ao contrário dos complexos formados entre Dopa-melanina e flavinas (M-F) onde o caráter de interação é predominantemente hidrofóbico [10].

A formação de complexos não fluorescentes é evidenciada principalmente pelo fato dos tempos de vida de fluorescência serem praticamente idênticos na presença e ausência de Dopa-melanina, indicando que a espécie que apresenta emissão é porfirina/metaloporfirina não complexada (P), sendo a formação do complexo esquematizada em (1).

onde :

M = Dopa-melanina

P = Porfirina ou metaloporfirina

M-P = Complexo (Porfirina/Metaloporfirina) — Dopa-melanina

A formação de complexos com a melanina modifica significativamente o processo de decaimento do estado excitado das porfirinas. A forte supressão da fluorescência originada pela formação de complexos de estado fundamental mostra que a energia do estado excitado é dissipada através de processos não radiativos. Estes caminhos de decaimento podem incluir acoplamentos diretos entre os fótons absorvidos e a estrutura vibracional do sistema polímero-porfirina, como recentemente observado através de dados de espectroscopia fotoacústica para o polímero isoladamente [19]. Outra possibilidade pode ser a produção de radicais livres fotoinduzidos como verificado para a fotossensibilização induzida por moléculas tais como Rosa de Bengala [8,9]. Neste caso, o processo de decaimento pode incluir transferência de elétrons ou transferência de carga. Seja qual for o processo de desativação o papel de fotoproteção da melanina é evidenciado pela depopulação do estado excitado do cromóforo.

Os compostos porfirínicos estudados apresentam uma grande afinidade pelo polímero da melanina. Este fato indica que estes compostos são promissores como fotossensibilizadores em fototerapia fotodinâmica (PDT) pois a alta afinidade implica em especificidade pelo tumor melanoma. Por outro lado a eficiente supressão do estado excitado destas moléculas significa que a formação das espécies ativas de oxigênio deve ocorrer com rendimentos baixos. Estes estudos mostram que para que sejam obtidas porfirinas com boas características para utilização em PDT a estrutura deve ser modificada de tal forma que as cargas positivas sejam mantidas porém em menor número e o grau de hidrofobicidade deve ser aumentado a fim de assegurar especificidade porém com menor supressão do estado excitado.

Bibliografia

1. R.C. Sealy, C.C. Felix, J.S. Hyde e H.M. Swartz in "*Free Radicals in Biology*", editor W.A. Pryor, Academic Press, New York, 1980, Cap. 4.
2. M.S. Blois in "*Photochem. Photobiol. Rev.*", K.C. Smith, Plenum Press, New York, 1978, Vol. 3, Cap. 3.
3. E.V. Gan, H.F. Haberman e I.A. Menon, *Arch. Biochem. Biophys.*, 173, 666 (1976).
4. A.S. Ito e P.R. Crippa, *Physiol. Chem. and Phys. and Med. NMR*, 17, 205 (1985).
5. R.J. D'Amato, Z.P. Lipman e S.H. Snyder, *Science*, 231, 987 (1986).
6. T. Sarna, A. Duleska, W. Korytowski e H. Swartz, *Arch. Biochem. Biophys.*, 200, 140 (1980).
7. W. Korytowski, B. Pilas, T. Sarna e B. Kalyanaraman, *Photochem. Photobiol.*, 45, 185 (1987).
8. R.C. Sealy, T. Sarna, E.J. Wanner e K. Reszka, *Photochem. Photobiol.*, 40, 453 (1984).
9. T. Sarna, I.A. Nenon e R.C. Sealy, *Photochem. Photobiol.*, 42, 529 (1985).
10. A. Kozik, W. Korytowski, T. Sarna e A.S. Bloom, *Biophys. Chem.*, 38, 39 (1990).
11. A. Girotti, *Biochemistry*, 18, 4403 (1979).

12. G. Jori e C. Perria editores, "*Photodynamic Therapy of Tumors*", Libreria Progetto, Padova, 1985.
13. J. Bielec, B. Pilas, T. Sarna e T.G. Truscott, "*J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*", 82, 1469 (1986).
14. S. Ito, E. Novelino, F. Chioccaro, G. Misuraco e G. Prota, "*Experientia*", 36, 822 (1980).
15. A.S. Ito, G.C. Azzellini, S.C. Silva, O. Serra e A.G. Szabo, "*Biophys. Chem.*" no prelo.
16. K.J. Willis e A. G. Szabo, "*Biochem.*", 28, 4902 (1989).
17. C.C. Felix, J.S. Hyde, T. Sarna e R.C. Sealy, "*J. Am Chem. Soc.*", 100, 3922 (1978).
18. J.W. Büchler, in "*Porphyrins and Metalloporphyrins*", editor K.M. Smith, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1975, Cap. 5.
19. P.R. Crippa e C. Viappiani, "*Eur. Biophys. J.*", 17, 299 (1990).

Apêndice I

PURIFICAÇÃO DE REAGENTES E SOLVENTES

Acetato de Zinco diidrato (Carlo Erba) foi recristalizado de uma solução aquosa saturada à quente.

Acetona (Merck, Grupo Química) [1] foi tratada com permanganato de potássio sólido, lavada com água, seca sobre cloreto de cálcio e destilada.

Ácido Bromídrico (Carlo Erba) foi tratado com bissulfito de sódio até que o ácido mostrou-se amarelo claro.

O ácido foi então destilado, sendo recolhida a fração de ponto de ebulição constante de 120 - 122 °C.

Ácido Acético (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Ácido Etilenodiamino tetraacético (EDTA) (Merck), foi utilizado sem purificação prévia.

Ácido Hexacloroplatínico (Baker) foi utilizado sem purificação prévia.

Ácido Iodídrico (Carlo Erba) foi utilizado sem tratamento prévio.

Ácido p-Nitrofenilacético [1] foi recristalizado de uma mistura etanol:água (2:1).

Ácido p-Toluenosulfônico (Riedel) foi utilizado sem purificação prévia.

Álcool t-Butílico (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Alcool Isopropílico (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Alumina Neutra (Riedel, Merck) foi ativada previamente ao uso por aquecimento, sendo mantida em mufla a 400 °C por 8 horas.

Benzaldeído (Aldrich) [1] foi lavado com solução de carbonato de sódio a 10% e seco sobre cloreto de cálcio anidro.

O benzaldeído foi então destilado com pó de zinco à pressão reduzida (30 mmHg), sendo o produto recolhido a 92 - 94 °C.

O produto foi guardado em frasco escuro sob atmosfera de argônio.

Benzeno (Baker ou Merck) [1,3] foi agitado com ácido sulfúrico concentrado (cerca de 15% do volume total de benzeno) em funil de separação, a camada de ácido foi então separada e o benzeno lavado com água solução de carbonato de sódio a 10% e água novamente.

O benzeno foi seco sobre cloreto de cálcio anidro e destilado.

O benzeno destilado foi armazenado em frascos contendo peneira molecular de 3 Å.

Benzonitrila (Riedel) [1] foi deixada sobre sulfato de magnésio e então destilada à pressão reduzida (5 mmHg) na presença de P_2O_5 .

Brometo de Alila (Aldrich) foi seco sobre cloreto de cálcio, e então destilado protegido de luz.

Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) (Aldrich) foi purificado por extração em soxhlet tendo como solvente éter etílico livre de peróxidos e então recristalizado em acetona:etanol (85:15), sendo posteriormente seco sob vácuo.

Brometo de Hexadecila (Sigma) [1] foi tratado repetidas vezes com ácido sulfúrico até que o haleto tornou-se claro; foi então lavado três vezes com água e deixado sob cloreto de cálcio. Foi destilado à pressão reduzida em sistema Kugelhorn (Aldrich).

O produto foi recolhido quando a temperatura do banho de ar atingiu 160 - 170 °C.

O produto foi estocado sob atmosfera de nitrogênio a 10 °C.

Cicloexano (Reagen) foi purificado por método idêntico ao descrito para o benzeno.

Citrato de sódio [3]: Uma solução saturada de citrato de sódio (Reagen) em água a 92 °C foi filtrada a quente. O filtrado foi deixado 14 horas a 4 °C, sendo obtidos cristais na forma de flocos que foram separados por filtração. A "água mãe" foi aquecida a 90 °C filtrada a quente e o filtrado deixado por três dias a 4 °C. Obtiveram-se cristais de forma semelhante ao do primeiro procedimento que então foram separados por filtração. Os cristais obtidos dos dois tratamentos foram deixados a 80 °C por quatro horas e então colocados em dessecador sob vácuo.

Cloreto de Alila (Riedel) foi seco sobre cloreto de cálcio e então destilado, circulou-se água a aproximadamente 15 °C pelo condensador, em virtude do baixo ponto de ebulição do composto (40 °C).

Cloreto de Benzila (Carlo Erba) [1] foi deixado sob sulfato de magnésio, então destilado a pressão reduzida (10 mmHg) sendo o produto recolhido a 50 - 60 °C.

Cloreto de 1,1'- Dimetil - 4,4'- bipyridíneo (Metilviologênio) (Aldrich) foi utilizado sem purificação prévia.

Cloreto de Ferro (II) (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Cloreto de Paládio (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Cloreto de Sódio (Reagen, Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Clorofórmio (Merck, Grupo Química) foi apenas destilado, sendo armazenado em peneira molecular de 3 Å.

Diamintetrakis(isotiocianato)Cromato (III) de Amônio (Sal de Reineck) (Merck) foi utilizado sem purificação prévia.

Diclorometano (Grupo Química) [1] foi tratado com ácido sulfúrico, água, solução de carbonato de sódio a 5% e água novamente.

Após a lavagem foi deixado sob cloreto de cálcio anidro e então destilado. O produto foi recolhido a 39 °C.

3,4-Diidroxifenilalanina (L-DOPA) (Merck) foi utilizada sem purificação prévia.

p-Dimetilaminobenzaldeído [1] foi tratado com carvão ativo e recristalizado em água.

N,N-Dimetilformamida (Aldrich, Carlo Erba, Baker) [3,4] foi tratada com hidróxido de potássio, filtrada em lã de vidro e destilada à pressão reduzida (10 mmHg), sendo que o destilado foi coletado a 70 - 75 °C.

Dodecilsulfato de Sódio (SDS) (Aldrich) foi purificado por extração em soxhlet tendo como solvente hexano e então recristalizado em etanol anidro, sendo posteriormente seco sob vácuo.

Etanol (Merck) [2] foi mantido sob refluxo por aproximadamente uma hora sobre aparas de magnésio e iodo e então destilado.

O processo de desidratação nestas condições é representado pela eq. 11:

Fosfato Dibásico de Sódio (Mono-hidrogenofosfato de Sódio), (Carlo Erba) foi utilizado sem purificação prévia.

Fosfato Monobásico de Sódio (Di-hidrogenofosfato de Sódio), (Carlo Erba) foi utilizado sem purificação prévia.

Glicerina Bidestillada (Merck) foi utilizada sem tratamento prévio.

Hidrogenoftalato de Potássio (Riedel), foi seco em estufa previamente ao uso.

Hidróxido de Sódio (Merck) em pastilhas foi utilizado sem purificação prévia.

Hexano (Merck) foi simplesmente destilado previamente ao uso.

Metanol [2] (Merck, Grupo Química) foi purificado por método idêntico ao descrito para o etanol.

Piperidina (Riedel) [1] foi seca sobre hidróxido de potássio e então destilada à pressão reduzida.

Piridina (Reagen) [3] foi refluxada por duas horas com KOH e a seguir destilada à pressão reduzida (20 mmHg).

4 - Piridinacarboxaldeído (Aldrich) foi destilada à pressão reduzida (15 mmHg), sendo o destilado recolhido a 81 - 83 °C.

Pirrol (Merck) [1-3] foi seco sobre KOH, e então destilado sob pressão reduzida (cerca de 15 mmHg) e sob atmosfera de nitrogênio, sendo que durante a destilação o sistema foi protegido da luz. O pirrol destilado foi estocado sob atmosfera inerte a 10 °C.

Síntese dos Compostos de Paládio [7]:

a) Acetato de Paládio foi sintetizado como descrito abaixo:

Paládio esponjoso (1,0 g) foi adicionado a uma mistura de 25,0 ml de ácido acético glacial e 0,60 ml de ácido nítrico concentrado. o sistema foi levado a refluxo até que não foram mais observados a evolução de vapores de cor castanha. A solução é então filtrada a quente e o filtrado é resfriado em banho de gelo-água para a obtenção dos cristais de acetato de paládio. O sólido obtido foi lavado com ácido acético e água seco ao ar e posteriormente deixado em dessecador contendo sílica-gel.

b) Cloreto de Bis-benzonitrila Paládio (II) foi sintetizada como descrito abaixo:

A 0,23 g de cloreto de paládio foram adicionados 13,0 ml de benzonitrila. Esta mistura foi mantida a 100 °C e sob agitação. A solução resultante foi então filtrada a quente sob pressão reduzida para eliminar uma pequena porção de cloreto de paládio não dissolvido e ao filtrado foi adicionado éter de petróleo. O sistema foi deixado por 12 horas a 10 °C e os cristais resultantes foram recuperados por filtração lavados com éter de petróleo e secos ao ar, sendo posteriormente deixados em dessecador contendo sílica-gel.

Síntese dos Haletos de Alquila [2]

a) Brometo de Isopropila (2-Bromopropano)

Álcool isopropílico (25,0 ml) e ácido bromídrico a 48% (155,0 ml) foram aquecidos à 50°C por 40 minutos e então elevou-se a temperatura do sistema de tal forma que fossem recolhidos cerca de 100 ml de destilado proveniente da mistura.

O destilado foi transferido para um funil de separação e coletada a fase inferior, que foi então tratada com ácido clorídrico concentrado, água, solução de bicarbonato de sódio a 5% e água novamente.

O haleto foi seco sobre cloreto de cálcio por 12 horas e então destilado, sendo o produto recolhido a 55-56 °C.

Foram obtidos 23,0 ml (rendimento 74%).

b) Iodeto de Isopropila (2-Iodopropano)

Iodeto de isopropila foi sintetizado de forma análoga ao brometo de isopropila.

A mistura inicial continha 30,0 ml de álcool isopropílico e 135,0 ml de ácido iodídrico a 57%. O produto final foi destilado a 86-88 °C.

Foram obtidos 26,0 ml (rendimento 67%).

c) Cloreto de tert-butila (2-Cloro-2-metilpropano)

Álcool tert-butílico (32,0 ml) e ácido clorídrico concentrado (85,0 ml) foram agitados em um funil de separação e a camada inferior eliminada. A camada superior que corresponde ao haleto foi lavada com solução de carbonato de sódio a 10% e água. O haleto foi deixado sobre cloreto de cálcio por 24 horas e então destilado. O destilado foi recolhido a 46-47 °C.

Foram obtidos 16,0 ml do produto. (rendimento 50%).

d) Brometo de tert-butila (2-Bromo-2-metil-propano)

Álcool tert-butilico (35,0 ml) e ácido bromídrico (73,0 ml), foram aquecidos até que metade do volume da mistura inicial fosse destilada. O destilado foi transferido para um funil de separação e a fase inferior tratada com ácido clorídrico concentrado (5,0 ml), água, solução de carbonato de sódio a 10% e então deixado sobre cloreto de cálcio por 12 horas. O produto foi obtido por destilação, sendo recolhido a 71,0 °C.

Foram obtidos 17,5 ml (rendimento 40%).

e) Iodeto de tert-butila (2-iodo-2-iodopropano)

Iodeto de tert-butila foi obtido tanto por agitação direta de álcool tert-butilico com ácido iodídrico, assim como pela destilação da mistura destes dois reagentes.

O produto foi destilado a 45-55 °C a pressão reduzida.

Síntese dos Padrões de Fluorescência:

a) 2,2'-dihidroxi-1,1'-azonaftaleno-4-sulfônico foi obtido da Aldrich e o respectivo complexo de alumínio obtido como descrito em [5].

b) 4-dimetilamino-4'-nitroestilbeno (DANS), foi obtido da adaptação do método de Dippy [6]: *p*-dimetilaminobenzaldeído (0,25 mol) e ácido *p*-nitrofenilacético foram aquecidos a 110 °C na presença de piperidina (0,5 ml), por 30 minutos. O produto foi aquecido então na presença de etanol a 20%, filtrado e lavado com água fervente. Após a lavagem o produto foi seco ao ar e recristalizado em etanol. Foram obtidos 0,14 mol do produto.

Sephadex LH-20 (Pharmacia Fine Chemicals) foi acondicionada ("inchamento"), deixando o gel em contato com o eluente por no mínimo 8 horas.

Sulfato de Sódio (Reagen) foi utilizado sem purificação prévia.

Bibliografia:

1. D.D. Perrin, "Purification of Individual Organic Chemicals", Pergamon Press, New York, 1978.
2. A.I. Vogel, "Análise Orgânica Qualitativa", Editado pela Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1979.
3. A.J. Gordon e R.A. Ford, in "The Chemist's Companion", John Wiley and Sons, New York, 1972.
4. R.S. Kittila, "Supplement to Dimethylformamide Chemical Uses", part I, cap. 1, E.I. DUPONT de Nemours and Co., Delaware, 1973.
5. R.J. Argauer e C.E. White, "Anal. Chem.", 36, 368 (1964).
6. J.F. Dippy e L.T. Hogarth, "J. Soc. Chem. Ind.", 56, 396T, (1937).
7. R.F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1985.

Apêndice II

Voltametria Cíclica

A.II.1 Bases Livres TMPyP e TBzPyP

Os estudos de voltametria cíclica revelaram que as porfirinas TMPyP e TBzPyP apresentam comportamento eletroquímico distinto.

A TMPyP é reduzida por um mecanismo ECE que pode ser verificado a velocidades de varredura inferiores a 75 mV/s.

A Fig. 1 mostra voltamogramas cíclicos da TMPyP na região de + 0,25 V até - 0,40 V em velocidades de varredura de 200 a 75 mV/s, observa-se que existe um pico bem definido em - 0,14 V, não sendo observados outros picos para regiões mais catódicas. Este processo de redução apresenta comportamento quase-reversível, sendo a separação $\Delta E_{p_{ca}}$ de aproximadamente 150 mV.

Quando diminui-se a velocidade de varredura observa-se o aparecimento de um pico em - 0,32 V (Fig.2).

O surgimento de um segundo pico catódico com a diminuição da velocidade de varredura é atribuída uma espécie eletroquimicamente ativa, gerada de uma etapa química que é proveniente da reação do produto inicial de redução com H^+ .
[1].

As equações abaixo mostram a provável origem dos picos observados.

Fig. 1 Voltamograma Cíclico de TMPyP
 $v = 200, 150, 100$ e 75 mV/s.

Fig. 2 Voltamograma Cíclico de TMPyP
 $v = 10, 5 \text{ e } 2 \text{ mV/s.}$

A equação (i) representa a formação da iso-porfirina da TMPyP e que corresponde ao pico observado em $-0,14$ V. Quando a velocidade de varredura é diminuída, permite-se que ocorra uma etapa química onde a iso- H_4 TMPyP reage com os prótons do meio (ii). O produto formado $[H_5TMPyP]^+$ é eletroquimicamente ativo, sendo reduzido (iii) e originando o segundo pico catódico, observado em $-0,32$ V.

A TBzPyP também apresenta o primeiro pico catódico em aproximadamente $-0,15$ V, entretanto a diminuição da velocidade de varredura não origina um segundo pico em regiões mais catódicas (Fig. 3).

Esta observação pode estar relacionada basicamente a dois fatores:

a) a reação da iso- H_4 TBzPyP com prótons é mais lenta que a respectiva iso- H_4 TMPyP, sendo necessárias velocidades de varredura mais lenta para que esta espécie possa ser determinada.

b) forma-se a $H_5TBzPyP^+$, sendo que esta espécie não é eletroquimicamente ativa.

A maior estabilidade da iso- H_4 TBzPyP em sofrer reações secundárias que posteriormente levam a decomposição do macrociclo, revela um aspecto positivo na utilização deste derivado em processos de fotorredução, embora um estudo em velocidades inferiores a 10 mV/s deve ser realizado a fim de averiguar as hipóteses levantadas acima.

A.II.2 Zíncoporfirinas

Verificou-se que o potencial de pico anódico encontra-se na mesma faixa de potencial, cerca de $1,0$ V vs Ag/AgCl, para as três metaloporfirinas estudadas, ZnTMPyP, ZnTBzPyP e ZnTAlPyP, sendo que a separação entre o pico anódico e o pico catódico ($\Delta E_{p_{ca}}$) aumenta com o aumento da velocidade de varredura. Entretanto $\Delta E_{p_{ca}}$ para a ZnTBzPyP e ZnTAlPyP é mais pronunciado que para a ZnTMPyP, como pode ser observado na Tab. I.

Fig. 3 Voltamograma Cíclico da TBzPyP
 $v = 50$ e 20 mV/s.

Tab. I $\Delta E_{p_{ca}}$ (mV) para as velocidades de varredura de 50 e 100 mV/s.

v	$\Delta E_{p_{ca}}$ (mV)		
	ZnTMPyP	ZnTAlPyP	ZnTBzPyP
50 mV/s	70	120	130
100 mV/s	90	135	155

A ZnTBzPyP e a ZnTAlPyP possuem substituintes mais volumosos e mais hidrofóbicos que a ZnTMPyP; estes fatores podem alterar a difusão e originar interações específicas com o eletrodo, originando as diferenças observadas nos $\Delta E_{p_{ca}}$.

Os estudos dos zinco complexos revelou ainda que a ZnTMPyP apresenta um pico catódico em - 0,90 V vs Ag/AgCl e não é observado o correspondente pico anódico. A ZnTBzPyP por sua vez, apresenta dois picos catódicos, um em - 0,75 V de pequena intensidade e um segundo pico catódico em aproximadamente - 0,90 V.

Neste caso não são observados os correspondentes picos anódicos, porém foi verificado um pico característico de um processo de adsorção (Fig. 4).

A.II.3 Parte Experimental

Os voltamogramas foram obtidos com equipamento da Bioanalytical Systems modelo IB, ou com equipamento da Princeton Applied Reserach (PAR) com um potenciostato modelo 173.

Os voltamogramas cíclicos dos compostos porfirínicos foram obtidos em uma solução aquosa na faixa de concentração

Fig. 4 Voltamograma Cíclico da ZnTBzPyP
 $v = 100 \text{ mV/s}$ (a,b) e 50 mV/s (c).

de 10^{-4} - 10^{-3} Molar, utilizando-se como eletrólito suporte sulfato de sódio 0,10 Molar [2].

Foi empregado um sistema de três eletrodos, sendo o de referência de Ag/AgCl, o de trabalho de carbono vítreo e o eletrodo auxiliar um fio helicoidal de platina.

As bases livres TMPyP e TBzPyP foram estudadas em HCl 1,00 Molar e os zinco complexos em tampão fosfato $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, pH= 7,00.

Bibliografia

1. B. P. Neri e G. S. Wilson, "Anal. Chem.", **44**, 1002 (1972).
2. K. Kalyanasundaram e M. S. Spallart, "Z. Naturforsch.", **36b**, 596, (1981).

Apêndice III

Estudos dos Derivados Porfirínicos Anfífilicos

A.III.1 Estudo da Auto-Agregação de ZnCyPyP

Micelas e vesículas tem sido amplamente utilizadas em vários sistemas fotoredox com o objetivo de aumentar a eficiência de processos de transferência de elétrons, seja pela aproximação dos reagentes ou pela separação dos fotoprodutos [1-3]. As diferenças observadas em meio micelar são devidas a diferenças de afinidade das espécies envolvidas em tais processos pela superfície e/ou interior da micela.

Estudos de transferência de elétrons fotoinduzidas também tem sido efetuados utilizando-se agregados micelares "funcionalizados" [4]. Estes agregados diferenciam-se dos agregados formados por surfactantes simples por possuírem o cromóforo ou o grupo aceptor ligado quimicamente a uma cadeia hidrocarbônica longa.

Um exemplo de fotossensibilizador funcionalizado é o complexo de rutênio mostrado em (1). Neste complexo cadeias C_{13} estão ligadas as posições 4-4' de uma das bipyridinas coordenadas ao $Ru(II)$.

Estas micelas funcionalizadas permitem o contato mais próximo dos reagentes envolvidos na reação fotoredox e ampliam-se as possibilidades de utilização de moléculas que possam participar de processos fotoredox, pois substâncias insolúveis em água podem ser dissolvidas no interior da micela funcionalizada.

Porfirinas contendo cadeias hidrofóbicas longas formam micelas, entretanto as porfirinas que formam estes agregados

não são aquo-solúveis formando micelas inversas em solventes orgânicos ou em misturas água:etanol que em geral são pouco estáveis [5-7]

Neste sentido optamos pelo estudo da auto-agregação da metaloporfirina funcionalizada ZnCyPyP.

A ZnCyPyP é insolúvel em água a pH neutro, entretanto como possui três grupos piridínicos não alquilados estes podem ser protonados em pHs baixos aumentando assim a carga da porfirina solubilizando-a.

Um dos problemas da utilização de meios ácidos para a solubilização da zincoporfirina é a possível reação de demetalação (ii):

onde MP representa a metaloporfirina e H_4P^{2+} a forma diácida.

Entretanto a ZnCyPyP mostrou-se suficientemente estável a pH = 1,00, não ocorrendo reação de demetalação, este fato é evidenciado pelos espectros de emissão e absorção comparativos da TPyP e ZnCyPyP no referido pH (Fig. 1).

A ZnCyPyP apresenta máximo de emissão em 626 nm enquanto que a $[\text{H}_4\text{TPyP}]^{2+}$ apresenta máximo de emissão em 664 nm, indicando que não ocorreu interconversão da metaloporfirina para a forma diácida, uma vez que neste pH ocorre protonação dos nitrogênios pirrólicos da base livre.

Espectros de emissão comparativos da ZnCyPyP e ZnTPyP em pH = 1,00 mostram também que não ocorre demetalação da zincoporfirina não funcionalizada.

Foi medida a variação da tensão superficial em função da concentração de ZnCyPyP a 25,0 °C (Tab. I).

Fig. 1 Espectros de Emissão
A = ZnCyPyP e B = TPyP.

Tab. I Valores de Tensão Superficial em função da concentração de ZnCyPyP

[ZnCyPyP]	log [ZnCyPyP]	T. S.
$1,0 \times 10^{-5}$	-5,00	64,9
$1,5 \times 10^{-5}$	-4,82	62,7
$2,0 \times 10^{-5}$	-4,69	59,9
$2,5 \times 10^{-5}$	-4,60	58,1
$3,0 \times 10^{-5}$	-4,52	57,9
$3,5 \times 10^{-5}$	-4,45	56,7
$4,0 \times 10^{-5}$	-4,39	54,9
$4,5 \times 10^{-5}$	-4,34	53,6
$5,0 \times 10^{-5}$	-4,30	53,3
$5,5 \times 10^{-5}$	-4,25	52,5
$6,0 \times 10^{-5}$	-4,22	51,7
$6,5 \times 10^{-5}$	-4,18	51,1
$7,0 \times 10^{-5}$	-4,15	51,2
$8,0 \times 10^{-5}$	-4,09	51,0
$9,0 \times 10^{-5}$	-4,04	49,9
$1,0 \times 10^{-4}$	-4,00	50,3
$2,0 \times 10^{-4}$	-3,69	49,6
$2,5 \times 10^{-4}$	-3,60	49,2
$3,0 \times 10^{-4}$	-3,52	50,3
$4,0 \times 10^{-4}$	-3,39	50,1
$5,0 \times 10^{-4}$	-3,30	51,4

Observa-se na Fig. 2 que a isoterma de Gibbs correspondente a ZnCyPyP apresenta um ponto de inflexão que corresponde a uma concentração de ZnCyPyP de $1,0 \times 10^{-4}$ M, enquanto que a isoterma correspondente a ZnTPyP não apresenta inflexão não existindo variações consideráveis da tensão superficial em função da concentração de ZnTPyP.

Fig. 2 Isotermas de Gibbs.
+ ZnCyPyP, ■ ZnTPyP.

Realizou-se também um estudo da fluorescência em função da concentração de ZnCyPyP.

Foi utilizada uma cubeta triangular sendo de 45° o ângulo entre o feixe incidente sobre uma das faces da cubeta e o feixe de emissão, esta geometria foi empregada para evitar efeitos de reabsorção tanto na excitação quanto na emissão.

Observa-se que para concentrações superiores a $8,0 \times 10^{-5}$ M ocorre uma diminuição da intensidade de emissão com o aumento da concentração de ZnCyPyP.

Como efeitos de filtro interno estão eliminados pela geometria do sistema, a diminuição da intensidade de emissão deve-se a auto-supressão das moléculas excitadas devido a maior proximidade originada pelo agregado.

Os dados de tensão superficial e fluorescência indicam que a ZnCyPyP possui uma CMC ao redor de 1×10^{-4} M.

O valor de CMC depende basicamente da estrutura do anfifílico empregado; de forma geral quanto maior for a porção hidrofóbica e quanto menor for a carga formal da cabeça de grupo, menor deve ser o valor de CMC obtida [8].

A ZnCyPyP possui uma cabeça de grupo altamente carregada (+4), e uma porção hidrofóbica constituída de uma cadeia de 16 carbonos. Valores de CMC típicos para surfactantes monopositivos com cadeia de 16 carbonos são da ordem de $1,0 \times 10^{-3}$ M, como por exemplo CTAB, esperar-se-ia portanto que para a ZnCyPyP uma CMC $> 10^{-3}$ M uma vez que trata-se de uma molécula tetrapositiva.

Entretanto, o valor de CMC obtido para este anfifílico é da ordem de 1×10^{-4} M. O baixo valor de CMC encontrado pode ser explicado de forma geral por dois fatores:

a) As quatro cargas positivas da ZnCyPyP estão localizadas nos piridíneos ligados ao anel porfirínico o que resulta em uma baixa densidade de carga para a cabeça de grupo do anfifílico.

Outro ponto que deve ser destacado é que quando a porção polar do anfifílico é volumosa o empacotamento dos monômeros é

dificultada resultando em uma maior CMC e permitindo maior penetração de água no interior da micela.

O valor de CMC encontrado para a ZnCyPyP indica que os monômeros de ZnCyPyP devem estar dispondo-se com as cabeças de grupo paralelas entre si originando uma situação estável para o agregado.

b) Os dados de tensão superficial e fluorescência foram obtidos em pH = 1,00 o que implica em uma força iônica de 0,10M, e o aumento da força iônica minimiza a repulsão eletrostática entre as porções polares facilitando a formação da micela. A CMC pode ser relacionada com a força iônica pela expressão (iii):

$$\text{iii-} \quad \log \text{CMC} = A - B \log \mu$$

onde A é o valor de CMC quando a força iônica é zero, B é uma constante que depende do anfifílico e μ é a força iônica do meio.

Portanto, a alta força iônica e a baixa densidade de carga são fatores relevantes para explicar o valor de CMC encontrado.

Os dados obtidos com a ZnCyPyP mostram que a ZnCyTrisMPyP deve formar micelas em meio neutro devido à similaridade estrutural entre as duas moléculas.

A.III.2 Efeito do meio nos máximos de emissão da ZnCyTrisMPyP

Um sensor fluorescente (fluorescent probe), pode ser definido de forma simplificada como uma molécula que apresenta alterações em propriedades tais como os máximos e tempos de vida de emissão em função do meio em que a molécula se encontra [9].

A solubilidade atípica da ZnCyTrisMPyP, como por exemplo a solubilidade em acetona, que não é observada para outras porfirinas tetra catiônicas, permite que as propriedades de emissão desta molécula possam ser estudadas em uma variedade maior de solventes, possibilitando então avaliar sua potencialidade como sensor fluorescente.

Investigou-se o efeito do solvente na posição dos máximos de emissão de fluorescência da ZnCyTrisMPyP utilizando-se solventes próticos e apróticos.

Tab. II Máximos de emissão da ZnCyTrisMPyP em função do solvente.

solvente	ϵ (constante dielétrica)	λ_e (nm)
etanol	24,55	631
metanol	32,63	633
água	78,54	635

acetona	20,70	650
DMF	36,71	645
acetonitrila	37,50	643

Como pode ser observado na Tab. II ocorre um deslocamento batocrômico dos máximos de emissão a medida que aumenta a constante dielétrica dos solventes próticos. Com solventes apróticos, a medida que aumenta a constante dielétrica ocorre um deslocamento hipsocrômico dos máximos de emissão. Entretanto não existe uma correlação entre os máximos de emissão e o aumento (ou diminuição) das constantes dielétricas, se forem considerados, tanto os solventes próticos como os apróticos.

A não linearidade observada entre os máximos de emissão e as constantes dielétricas podem estar relacionadas com efeitos específicos dos solventes próticos [9] , como pontes de hidrogênio, com o estado excitado da ZnCyTrisMPyP.

A fim de averiguar se os solventes próticos exercem efeitos específicos no estado excitado da ZnCyTrisMPyP, realizaremos estudos onde solventes próticos por exemplo metanol serão adicionados em pequenas porcentagens a soluções de ZnCyTrisMPyP em solventes apróticos. Se forem observadas alterações espectrais com estas pequenas porcentagens de solventes próticos, este fato é um indicativo da existência de interações específicas.

A.III.3. Parte Experimental

A concentração micelar crítica da ZnCyPyP foi determinada por tensão superficial e por espectroscopia de emissão.

Empregou-se tensiometro de anel da Kruss 2283, sendo o diâmetro do anel de 2,00 cm. Foram registradas as variações de tensão superficial em função da concentração da ZnCyPyP; alterou-se a concentração por adição com uma microseringa de alíquotas de uma solução estoque da porfirina ($2,04 \times 10^{-4}$ Molar) a uma cuba plástica contendo 4,00 ml de ácido clorídrico 0,1000 Normal (Merck, Titrisol) e após cada adição a solução foi homogeneizada e obedeceu-se um intervalo de aproximadamente 5 minutos antes de cada medida para permitir a estabilização da solução.

Estudos de emissão com a ZnCyPyP foram realizados em equipamento da Perkin-Elmer modelo LS-5.

Utilizou-se cubeta triangular contendo 500 μ l de ácido clorídrico 0,1000 Normal (Merck, Titrisol).

Variou-se a concentração por adição de alíquotas de uma solução estoque de ZnCyPyP ($1,68 \times 10^{-3}$ Molar) e registrou-se o espectro de emissão de 600 a 700 nm, sendo a amostra excitada com luz de comprimento, de onda de 500 nm.

Bibliografia :

1. S. Alkaitis e M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3549 (1976).
2. C.K. Gratzel e M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2710 (1982).
3. Y. Waha, K. Hamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 242 (1978).
4. P.A. Brugger e M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2401 (1980).
5. K. Tajima, Y. Ishikawa, K. Mukai, K. Ishizu e H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3587 (1984).
6. T. Yamamura, *Chemistry Letters*, 773 (1977).
7. R. Guillard, N. Senglet, D. Sazou, E. Finden, D. Faure, T. Des Courieres e K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **30**, 1898 (1991).
8. J.H. Fendler, in *"Membrane Mimetic Chemistry"*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
9. J.R. Lakowicz, *"Principles of Fluorescence Spectroscopy"*, Plenum Press, New York, 1983.

Apêndice IV

Determinação de Hidrogênio por Cromatografia Gasosa

A.IV.1 Cromatografia Gasosa

A determinação da eficiência da formação de hidrogênio e oxigênio em sistemas de fotodecomposição da água é importante tanto do ponto de vista acadêmico como aplicado. Para tal faz-se necessário a determinação qualitativa e quantitativa de hidrogênio e oxigênio.

Entre os métodos empregados para a determinação destes gases temos espectroscopia de massa, detetores polarográficos de membrana e cromatografia gasosa [1].

Optamos utilizar cromatografia gasosa, pois esta técnica permite resultados satisfatórios com limites de detecção da ordem de 10^{-8} gramas, além da facilidade de aquisição e manutenção do equipamento.

Os testes cromatográficos revelaram que as melhores condições operacionais são:

a) temperatura da coluna acima de 50°C , pois abaixo desta temperatura tem-se picos mal resolvidos, sendo que normalmente a temperatura de trabalho utilizada foi de $65-70^{\circ}\text{C}$.

b) corrente do detector de 125 mA (maior sensibilidade).

c) temperatura do bloco do 92°C , sendo observado que para efeito de estabilização do equipamento a temperatura do vaporizador tem que estar próxima da temperatura da coluna de trabalho. Normalmente tendo sido operada a $58-62^{\circ}\text{C}$.

A.IV.2 Análise Qualitativa

Hidrogênio e oxigênio são perfeitamente diferenciados cromatograficamente apresentando tempos de retenção (t.r.) de 0,56 min. e 1,20 min. nas condições descritas acima.

Hidrogénio apresenta pico bem resolvido, enquanto que oxigénio apresenta pico relativamente alargado, uma vez que apresenta relação das condutividades térmicas próxima a unidade com o gás de arraste, ao contrário do hidrogénio cuja relação com o gás de arraste é da ordem de 7 ($CT_{H_2}/CT_{N_2} = 7,10$; $CT_{O_2}/CT_{N_2} = 1,02$ onde CT é a condutividade térmica na região de trabalho [2]).

Argónio possui mesmo tempo de retenção que oxigénio, sendo que o gás analisado do nosso cilindro revelou presença de impurezas que tem t.r. semelhantes a t.r. de H_2 . Portanto argónio comercial não é apropriado para desaerar o sistema no que se refere a análise de oxigénio e deve ser empregado para determinar hidrogénio só se obtido com o grau de pureza satisfatório.

A.IV.3 Análise Quantitativa

Inicialmente tentamos estabelecer uma curva de calibração pela injeção no cromatógrafo de volumes crescentes de hidrogénio puro, entretanto não foi obtida reprodutibilidade satisfatória.

Melhores resultados são obtidos (desvio de 0,027) quando trabalhamos com soluções de hidrogénio em nitrogénio.

A Fig. 1 mostra os cromatogramas de hidrogénio e oxigénio e a Fig. 2 a curva de calibração para a determinação de hidrogénio respectivamente.

A.IV.4 Parte Experimental

A análise de amostras gasosas foi efetuada com um cromatógrafo a gás da Instrumentos Científicos CG modelo 35, com detector de condutividade térmica, sendo o gás de arraste nitrogénio. A coluna de trabalho utilizada, de 1,8 metros de

Fig. 1 Cromatograma de H₂ e O₂
Condições: Temperatura da coluna = 67 °C
Temperatura do bloco = 92 °C
Corrente do Detector = 125 mA
Fluxo = 30 ml/min
Velocidade do papel = 25 mm/min.

Fig. 2 Curva de Calibração para Determinação de H_2
 A = altura do pico, M = massa de H_2 injetada

comprimento e 1/8" de diâmetro teve como fase estacionária peneira molecular de 5 Å, sendo previamente ativada ao uso a 300 °C por 4 horas. Empregou-se uma coluna de referência de 40 cm de comprimento por 1/8" de diâmetro.

Os gases foram obtidos de fontes comerciais não tendo sido purificados (nitrogênio e argônio da Oxigênio do Brasil e oxigênio da White Martins).

Os gases foram coletados dos cilindros com seringas gás-tight.

A.IV.4.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Foram feitos vários testes para otimizar as condições de operação do cromatógrafo a gás.

A temperatura da coluna foi variada de 27 °C a 130 °C e a do vaporizador de 27 °C a 160 °C.

A corrente do detector foi operada entre 90 mA e 125 mA, sendo a temperatura do bloco do detector mantida a 90°C em todos os experimentos.

O fluxo do gás de arraste foi sempre de 30 ml por minuto tanto para a coluna de referência como para a coluna de trabalho.

Hidrogênio, oxigênio, argônio e ar sintético foram injetados sob várias condições de operação do equipamento e averiguados os tempos de retenção dos picos.

A.IV.4.2 Análise Quantitativa.

Balões volumétricos fechados com septos de borracha foram purgados com nitrogênio por um tempo nunca inferior a 30 minutos.

Volumes conhecidos de hidrogênio foram injetados nos balões contendo nitrogênio e alíquotas das misturas gasosas cromatografadas.

Volumes conhecidos de hidrogênio puro (sem nitrogênio) também foram cromatografados.

Bibliografia:

1. A. Mills, in *"Photogeneration of Hydrogen"*, A. Harriman Editor, Academic Press, New York, 1983, cap. 1
2. A.J. Gordon e R.A. Ford, in *"The Chemist's Companion"*, John Wiley and Sons, New York, 1972, p. 36-40.