UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

BERNARDO ALMEIDA IGLESIAS

**Síntese e Propriedades Espectroscópicas e Eletroquímicas de uma Triazeno-
Porfirina**

Versão Corrigida da Tese Defendida

São Paulo

Data de depósito na CPG:

06/09/12

BERNARDO ALMEIDA IGLESIAS

**Síntese e Propriedades Espectroscópicas e Eletroquímicas de uma Triazeno-
Porfirina**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para a obtenção do*

Título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2012

Uma dedicatória em especial aos meus pais, Regina e Carlos Guido, aos meus irmãos Leonardo, Carlos André e Débora e também as minhas avós Noemy e Ivana, pela paciência, confiança, encorajamento e toda a educação que me proporcionaram durante todo este tempo.

Dedico esta tese à Patrícia, minha namorada, companheira, amiga, uma mulher excepcional e extraordinária, uma profissional de extrema competência, carismática, atenciosa, uma pessoa maravilhosa de conviver. Amo-te muito.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por todas as oportunidades que me foram oferecidas até o presente dia;

Ao Prof. Koiti Araki, pela orientação, paciência, incentivo, profissionalismo, discussões e amizade ao longo deste período;

Ao Prof. Manfredo Hörner, amigo, primeiro orientador, por ter me incentivado a fazer doutorado na USP e por ter me introduzindo na química de triazenos;

Ao Prof. Mathias O. Senge, do Trinity College Dublin, Irlanda, por me aceitar como aluno por uma temporada e me incentivar nas pesquisas do fabuloso mundo das porfirinas;

Ao Prof. Marcos N. Eberlin, pelas medidas analíticas, colaborações e incentivos nos estudos de espectrometria de massas de porfirinas;

Aos Profs. Henrique E. Toma, Prof. Lúcio Angnes, Prof. Gianluca Azellini, Prof. Davi F. Back, Prof. André B. Formiga, Prof. Juliano A. Bonacin, Profa. Anamaria Alexiou, Profa. Izilda Bagatin, Prof. Cristiano Raminelli, pelas discussões, amizade, cafezinhos e exemplo de vida;

Aos colegas do laboratório LQSN, antigos e atuais, André Parussulo, André Zuin, Caterina, Tiago Matias (Borra), Daniel, Robson, Akira, Rodrigo, Roberta, Delmárcio, Daiana, Vitor Zamarion, Paulo Martins, Vitor de Melo, Sérgio, Luis Furtado, Aline, Fernanda, Makoto, Mayara, Ulisses, Fernando, Manuel (muchacho), Ronaldo, Marcos, espero ter lembrado todos. Aos técnicos do laboratório Alceu e Marcelo. Ao pessoal da Central Analítica Luzia, Michele, Rebeca, Giovana, Cristiane, Emerson, Alessandra, Márcio, Márcio (Mixa), Janaína, pelo serviço, amizade e atenção prestado durante meu doutorado;

Ao pessoal da SPG, Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo, sempre resolvendo nossos problemas;

Aos amigos da UFSM, professores, colegas, funcionários;

As demais pessoas que conheço e conheci nestes últimos anos em São Paulo, Maíra, Francesca, Priscilla, Gustavo, Jesus, Victória, Gonzalo, Joel, Dayvison, Renan (Polaco), Bruno, Giancarlo, Minéia, Ana Dionéia, Diego, Rafael (Rafita), Hellen, muito obrigado por tudo;

Aos amigos e irmãos de Santana do Livramento, Wagner, Felipe, Fernando (Alemão), João, Rubens e Magale, por ter propiciado experiências de vida durante todos estes anos;

À FAPESP pelo financiamento (processo 2008/50785-6);

RESUMO

Iglesias, B.A. **Síntese e Propriedades Espectroscópicas e Eletroquímicas de uma Triazeno-Porfirina**. 2012. 234p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Nesta tese foi desenvolvida uma nova classe de porfirinas supramoleculares contendo um grupo (4-nitrofenil)triazeno ligado na posição *meso*-aril do anel porfirínico. Suas propriedades estruturais e eletrônicas foram investigadas por espectrometria de massas, espectroscopia eletrônica de absorção e emissão, cálculos teóricos semi-empíricos, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , voltametria cíclica e espectroeletroquímica. Efeitos eletrônicos e estruturais diferenciados foram observados quando o grupo triazeno é inserido na porfirina, fazendo com que estes novos compostos apresentem novas propriedades quanto, por exemplo, às fragmentações no estado gasoso, deslocamento batocrômico nos espectros eletrônicos de absorção, variação das intensidades relativas e nos valores dos rendimentos quânticos de fluorescência, deslocalização eletrônica nos orbitais de fronteira evidenciando as transições de transferência de carga do ânion triazenido para o anel porfirínico e variações nos processos redox dos compostos até então estudados.

Palavras-Chave: Porfirinas, Triazenos, Triazeno-Porfirinas, Sistemas Doador-Receptor, Transferência de Carga, Síntese de Porfirinas.

ABSTRACT

Iglesias, B. A. **Synthesis, Spectroscopical and Electrochemical Properties of Triazene-Porphyrin**. 2012. 234p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this thesis we has been developed a new class of supramolecular porphyrins containing (4-nitrophenyl)triazene group connected in the *meso*-aryl-position of the porphyrin ring. Their structural and electronic properties were investigated by mass spectrometry, absorption and emission electronic spectroscopy, semi-empirical theoretical calculations, nuclear magnetic resonance of ^1H and ^{13}C -NMR, cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry. Different structural and electronic effects were observed when the unit is inserted into the triazene to porphyrin, so that these presents new properties such as, for example, to fragmentation in the gaseous state, bathocrimic shift in the electronic absorption spectra, relative intensity variation and values the fluorescence quantum yields, electron delocalization in the frontier orbitals showing the charge-transfer transitions from the triazenide anion to the porphyrin ring and changes in redox processes of compounds previously studied.

Keywords: Porphyrins, Triazenes, Triazenes-Porphyrins, Donor-Acceptor Systems, Charge-Transfer, Porphyrin Synthesis.

LISTA DE ABREVIações, SÍMBOLOS E FÓRMULAS.

^1H-RMN	Ressonância Magnética de próton
^{13}C-RMN	Ressonância Magnética de carbono
UV-vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
H_2TPP	<i>meso</i> -tetra(fenil)porfirina
MnTPP	<i>meso</i> -tetra(fenil)porfirinato de manganês (III)
FeTPP	<i>meso</i> -tetra(fenil)porfirinato de ferro (III)
DCM	Diclorometano
DMF	N,N'- dimetilformamida
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
TWIN-MS	Travelling wave ion mobility mass spectrometry
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
CD_2Cl_2	Diclorometano deuterado
$\text{DMSO}-d_6$	Dimetilsulfóxido deuterado
MeOH	Metanol
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
TBAClO_4	Perclorato de tetrabutilamônio
TFA	Ácido trifluoroacético
H_2MNTPP	5-(4-nitrofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina
H_2MATPP	5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina
H_2MTTPP	5-(1-(4-fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno)-10,15,20-tri(fenil)porfirina

CuTPP	<i>meso</i> -tetra(fenil)porfirinato de cobre (II)
NaBH₄	Borohidreto de sódio
Pd/C 10%	Paládio suportado em carbono a 10%
THF	Tetrahidrofurano
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{1/2}	Potencial de meia-onda
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ε	Absortividade molar

H₂TPP

MnTPP

FeTPP

CuTPP

H₂MNTPP

H₂MATPP

H₂MTTPP

HBNT

Lista de Figuras

Figura 1. (a) Estrutura do anel macrociclo básico de porfinas e (b) metaloporfirinas.....	27
Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado. Os processos não-radiativos foram omitidos para melhor visualização.....	29
Figura 3. Representação estrutural de porfirinas N-confusas.....	30
Figura 4. Representação estrutural de <i>meso</i> -tetra(4-piridil)porfirina e <i>meso</i> -tetra(4-piridil)metaloporfirina de zinco(II) coordenadas a quatro complexos bipyridínicos de Ru(II).....	31
Figura 5. Estrutura da Vitamina B ₁₂	34
Figura 6. Estrutura das clorofilas <i>a</i> e <i>b</i>	35
Figura 7. Exemplos de porfirinas funcionalizadas com triazóis.....	51
Figura 8. Esquema mostrando a estrutura típica de compostos da classe dos triazenos, onde em R ¹ , R ² e/ou R ³ = H, Alquil, Aril, Vinil, Piridil, Pirimidil, Me, Et, Iso-Prop, F, Cl, Br, I, COOH, CONH ₂ , NH ₂ , NO ₂ , COOMe, etc.....	54
Figura 9. Representação estrutural do 1,3- <i>bis</i> (fenil)triazeno.....	54
Figura 10. Modos de coordenação (a) monodentada, (b) cruzada, (c) em ponte e (d) bidentada.....	55
Figura 11. Representação estrutural de (a) triazeno biscatenado e (b) triazeno cíclico, respectivamente.....	55
Figura 12. Espectros de absorção e mudança na coloração de soluções de THF na presença de SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , AcO ⁻ , F ⁻ e CN ⁻ , em comparação com a solução pura (esquerda).....	57
Figura 13. Representação da fórmula estrutural do 3-hidroxil-1,3-difeniltriazeno.....	57
Figura 14. Algumas estruturas supermoleculares concebidas por formação de <i>building-blocks</i> e por ligações de hidrogênio, respectivamente.....	62
Figura 15. Estrutura das <i>meso</i> -(4-piridil)(fenil)porfirinas com (1) um, (2) e (3) dois, (4) três e (5) quatro pontos de coordenação, representado pelos círculos cheios. M representa o íon metálico ou 2H ⁺	63
Figura 16. Exemplos de sistemas supramoleculares formados por interações por empilhamento π entre fulerenos e porfirinas.....	65
Figura 17. Exemplos de algumas estruturas supramoleculares contendo porfirinas e éteres-coroa para reconhecimento molecular seletivo de íons de metais alcalinos e alcalinos-terrosos e alguns ânions como perclorato, tiocianato, fluoreto e cloreto.....	66
Figura 18. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da (4-nitro)anilina , (2a) ESI(+)-MS/MS da (4-nitro)anilina (material de partida) e (b) espectro ESI(+)-MS do triazeno HBNTH⁺ , ambas em MeOH e 0,1% de ácido fórmico.....	91
Figura 19. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da H₂TPPH⁺ , (2a) padrão isotópico do íon molecular H₂TPPH⁺ e (b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular H₂TPPH⁺ , em <i>m/z</i> 615, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.....	92

Figura 20. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$ em m/z 660, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$, em m/z 660 e (2b) espectro ESI(+)-MS/MS/MS do íon em m/z 615, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.....	95
Figura 21. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $\text{H}_2\text{MATPPH}^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $\text{H}_2\text{MATPPH}^+$ em m/z 630, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $\text{H}_2\text{MATPPH}^+$, em m/z 630 e (2b) espectro ESI(+)-MS/MS/MS do íon em m/z 553, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.....	97
Figura 22. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $\text{H}_2\text{MTTPPH}^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $\text{H}_2\text{MTTPPH}^+$ em m/z 779, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $\text{H}_2\text{MTTPPH}^+$, em m/z 779 e (2b) padrão isotópico dos fragmentos gerados em m/z 629 e m/z 614, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.....	100
Figura 23. (a) Simetria e distribuição da densidade eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira de porfirinas e (b) o respectivo diagrama de orbitais de fronteira de porfirinas base-livre (D_{2h}) e metaladas (D_{4h}), segundo Gouterman e colaboradores.....	107
Figura 24. Diagrama de orbitais moleculares e os estados espectroscópicos da porfirina, com simetria D_{4h} . São indicadas na figura as transições eletrônicas correspondentes às bandas da região do ultravioleta, Soret e Qs.....	107
Figura 25. Espectros eletrônicos em solução de MeOH da espécie HBNT (vermelho) e do ânion BNT⁻ (azul) obtido pela adição de uma solução metanólica saturada de KOH. O espectro eletrônico da (4-nitro)anilina (preto) e (4-nitro)anilina contendo KOH (verde) estão sobrepostos, não sofrendo alterações pela adição de base e são mostrados na mesma figura para fins comparativos.....	109
Figura 26. Espectros eletrônicos da porfirina H_2TPP (azul) , H_2MNTPP (vermelho) e da porfirina H_2MATPP (preto) , respectivamente, em solução de DCM.....	110
Figura 27. Espectros eletrônicos da espécie H_2MTTPP (preto) e pela adição de uma solução metanólica saturada de KOH, observando a formação da espécie H_2MTTPP^- ânion (vermelho) , ambas em solução de (a) DCM e (b) MeOH	111
Figura 28. Espectros UV-vis de uma solução aquosa contendo 20% de MeOH das porfirinas (a) H_2TPP , (b) H_2MNTPP e (c) H_2MATPP , em função do pH, obtido durante titulação com solução de HCl 0,1M, na presença de tampão acetato ($\text{pH} = 4,75$, $[\text{I}] = 0,01 \text{ M}$). Plot interno evidenciando a linearidade da reta ($\text{pH vs log} [\text{H}_4\text{P}^{2+}]$).....	115
Figura 29. Espectros UV-vis de uma solução aquosa contendo 20% de MeOH da porfirina H_2MTTPP , (a) durante titulação com solução de HCl 0,1M, na faixa de pH de 6,80 a 1,00, na presença de tampão acetato ($\text{pH} = 4,75$, $[\text{I}] = 0,01 \text{ M}$) com plot interno evidenciando a linearidade da reta ($\text{pH vs log} [\text{H}_4\text{P}^{2+}]$) e (b) durante a titulação com solução de NH_4OH , na faixa de pH de 6,80 a 13,00, na presença de tampão borato ($\text{pH} = 9,18$, $[\text{I}] = 0,01 \text{ M}$), com plot interno evidenciando a linearidade da reta ($\text{pH vs log} [\text{B}^-]$), respectivamente.....	116
Figura 30. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos	

níveis HOMO e LUMO, para o HBNT , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	121
Figura 31. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para o BNT ânion , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	121
Figura 32. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H₂TPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	122
Figura 33. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H₂MNTPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	123
Figura 34. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H₂MATPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	123
Figura 35. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H₂MTTPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	124
Figura 36. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina MTTPP⁻ ânion , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.....	126
Figura 37. Diagrama de orbitais moleculares (OM) proposto das porfirinas H₂TPP , H₂MNTPP , H₂MATPP e H₂MTTPP , contendo suas respectivas energias (em eV).....	127
Figura 38. Diagrama de Jablonski de processos fotofísicos envolvidos na desativação dos estados excitados. Está indicada a absorção de um fóton (1), as desativações radiativas e não radiativas do S ₁ (2 e 3), cruzamento intersistema (4) e as desativações radiativas e não radiativas do T ₁ (5 e 6).....	129
Figura 39. Espectros de emissão e excitação normalizados das porfirinas (a) H₂TPP , (b) H₂MNTPP e (c) H₂MATPP , ambas em solução desaerada de DCM e $\lambda_{exc} = 418$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm.....	132
Figura 40. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina H₂MTTPP , ambos em solução desaerada de DCM e $\lambda_{exc} = 418$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm.....	133
Figura 41. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina (a) H₂MTTPP em $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm e (b) H₂MTTPP⁻ ânion em $\lambda_{exc} = 520$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm, ambas em solução desaerada de DCM.....	136
Figura 42. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina H₂MTTPP em $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm, em solução desaerada de CD ₂ Cl ₂	137
Figura 43. Espectros de emissão normalizados da porfirina H₂MTTPP em pH = 6,80 (preto), H₂MTTPPH⁺ em pH = 1,00 (vermelho) e H₂MTTPP⁻ ânion em pH = 13,10 (azul), ambos em solução aquosa desaerada contendo 20% de metanol ($\lambda_{exc} = 418$ nm, Soret).....	139
Figura 44. (A) Espectro total de ¹ H-RMN do material de partida 4-(nitrofenil)anilina e (B) espectro total de ¹ H-RMN do composto HBNT , ambos em CDCl ₃ (300 MHz).....	144
Figura 45. Espectro total de ¹ H-RMN composto HBNT , em DMSO- <i>d</i> ₆ , sendo evidenciado o deslocamento químico do próton atribuído ao	

nitrogênio da cadeia diazoamínica (300 MHz).....	145
Figura 46. Espectro total de ^1H -RMN do composto BNT⁻ ânion , em solução de DMSO- d_6 /NaOD (10:1, v:v) (300 MHz).....	146
Figura 47. Representação estrutural das porfirinas estudadas, mostrando a indicação dos prótons em cada composto.....	148
Figura 48. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H₂TPP em CDCl_3 (500 MHz).....	149
Figura 49. Representação ilustrativa dos eixos de simetria nas porfirinas H₂TPP , H₂MNTPP e H₂MATPP , respectivamente.....	151
Figura 50. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H₂MNTPP em CDCl_3 (500 MHz).....	152
Figura 51. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H₂MATPP em CDCl_3 (500 MHz).....	153
Figura 52. Espectro COSY 2D ^1H - ^1H RMN da porfirina H₂MNTPP em CDCl_3 (500 MHz).....	155
Figura 53. Espectro COSY 2D ^1H - ^1H RMN da porfirina H₂MATPP em CDCl_3 (500 MHz).....	156
Figura 54. Representação ilustrativa dos eixos de simetria nas porfirinas H₂TPP e H₂MTTPP , respectivamente.....	159
Figura 55. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H₂MTTPP em CDCl_3 (500 MHz).....	160
Figura 56. Espectro COSY 2D ^1H - ^1H RMN da porfirina H₂MTTPP em CDCl_3 (500 MHz).....	162
Figura 57. (a) Gráfico da variação do potencial aplicado em função do tempo (onda triangular), (b) Forma de onda em “z” e (c) Voltamograma cíclico típico de um processo monoeletrônico reversível.....	169
Figura 58. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de HBNT , em DMF, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s^{-1} (azul) e espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DMF, na faixa de (a) 0,0 V a 1,00 V, (b) 0,0 V a -0,90 V e (c) de -0,90 V a -1,30 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4	174
Figura 59. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H₂TPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 100 (preto), 80 (vermelho) e 50 mV.s^{-1} (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4	176
Figura 60. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H₂MNTPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s^{-1} (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4	177
Figura 61. Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina H₂MNTPP , na faixa de (a) 0,0 V a 1,45 V, (b) 1,45 V a 2,00 V, (c) 0 V a -1,00 V, (d) expansão do voltamograma evidenciando o segundo processo de redução e (e) -1,00 a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4	180
Figura 62. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H₂MATPP , em DCM, utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s^{-1} (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4 . Voltametria de pulso diferencial	

(DPV) evidenciando os dois processos de oxidação existentes (verde).....	181
Figura 63. Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina H₂MATPP , na faixa de (a) 0,0 V a 1,20 V, (b) 1,20 V a 1,80 V, (c) 0 V a -1,20 V, (d) expansão do voltamograma evidenciando o segundo processo de redução e (e) -1,20 a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	184
Figura 64. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H₂MTTPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s ⁻¹ (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	185
Figura 65. Voltamogramas cíclicos iniciados para o sentido anódico de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H₂MTTPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s ⁻¹ (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	187
Figura 66. Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina H₂MTTPP , na faixa de (a) 0,0 V a 1,50 V, (b) 1,50 V a 1,70 V e (c) 1,70 V a 2,10 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	190
Figura 67. Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina H₂MTTPP , na faixa de (a) 0,0 V a -0,85 V, (b) -0,85 V a -1,10 V e (c) -1,10 V a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	191
Figura 68. Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DMF da porfirina H₂MTTPP , na faixa de (a) 0,0 V a -0,80 V, (b) -0,80 V a -1,10 V e (c) -1,10 V a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO ₄	193
Figura 69. Representação esquemática correlacionando os valores dos potenciais da primeira redução do anel porfirínico com os potenciais da primeira oxidação do anel porfirínico, de acordo com o substituinte ligado na periferia da porfirina.....	196
Figura 70. Diagrama de energia mostrando a tendência dos valores dos potenciais redox da primeira redução e primeira oxidação do anel porfirínico das porfirinas H₂TPP , H₂MNTTPP , H₂MATPP e H₂MTTPP com os níveis HOMO e LUMO , respectivamente.....	196

Lista de Tabelas

Tabela 1. Aplicações de derivados de triazenos.....	60
Tabela 2. Resultados de análise elementar dos compostos.....	87
Tabela 3. Valores observados de m/z para o triazeno HBNT e das porfirinas.....	102
Tabela 4. Bandas de absorção (4-nitro)anilina (4-NO₂A) , do triazeno BNT e BNT⁻ ânion , em solução de MeOH e das porfirinas H₂TPP , H₂MNTPP , H₂MATPP , H₂MTTPP e H₂MTTPP⁻ ânion (nm; log ε), em solução de DCM, respectivamente.....	113
Tabela 5. Valores de pKa para a protonação do anel porfirínico e desprotonação do substituinte triazeno no composto HBNT e nas demais porfirinas desta tese, em solução aquosa contendo 20% de MeOH, a temperatura ambiente, onde H₂TMePP = <i>meso</i> -tetra(toluil)porfirina; 4-H₂TPyP = <i>meso</i> -tetra(4-piridil)porfirina; 3-H₂TPyP = <i>meso</i> -tetra(3-piridil)porfirina; HBFT = 1,3-bis(fenil)triazeno; HBMeT = 1,3-bis(4-toluil)triazeno e HBNT = 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, respectivamente (*Obtidos na literatura).....	118
Tabela 6. Valores dos níveis de energia para as porfirinas e do triazeno HBNT (em eV).....	119
Tabela 7. Rendimentos quânticos de fluorescência das porfirinas substituídas e do triazeno HBNT , em soluções de DCM (λ_{exc} = 418 nm; Soret e λ_{exc} = 515 nm; Banda Q), desaeradas com N ₂	133
Tabela 8. Rendimentos quânticos de fluorescência, em solução aquosa contendo 20% de metanol (λ_{exc} = 418 nm; Soret), desaeradas com N ₂	138
Tabela 9. Valores dos deslocamentos químicos e integração dos sinais de ¹ H (δ), em ppm, nos espectros das porfirinas H₂TPP , H₂MNTPP , H₂MATPP e H₂MTTPP , respectivamente.....	163
Tabela 10. Potenciais redox da porfirina H₂MTTPP no sentido catódico e anódico.....	188
Tabela 11. Potenciais redox das porfirinas <i>meso</i> -aril-substituídas em DCM anidro.....	194

Lista de Esquemas

Esquema 1. Síntese da H₂TPP pelo método de Rothmund/Adler-Longo.....	37
Esquema 2. Mecanismo da reação de ciclização de uma porfirina.....	38
Esquema 3. Preparação de <i>meso</i> -tetra(R-fenil)porfirinas substituídas pela metodologia de Lindsey, onde R = H, CH ₃ , COOH, CHO, NO ₂ , NH ₂ , Br, Cl, C ₆ F ₅ , B(OH) ₃ , COOCH ₃ , etc.....	39
Esquema 4. Representação da reação de metalação de porfirinas, levando a formação de uma metaloporfirina e ao ácido correspondente H-X.....	40
Esquema 5. Subunidades utilizadas para formação de uma porfirina <i>meso</i> -tetra-substituída (figura à esquerda) e exemplos das possíveis posições de nitração do anel porfirínico (figura à direita).....	41
Esquema 6. Mecanismo proposto para formação de nitro <i>meso</i> -aril-porfirinas.....	42
Esquema 7. Mecanismo proposto para a reação de nitração nas posições <i>meso</i> do anel porfirínico, utilizando AgNO ₂ e I ₂	44
Esquema 8. Esquema mostrando métodos para reação de β-nitração do anel porfirínico.....	45
Esquema 9. Representação esquemática de reações de ciclização de porfirinas a partir de pirrol e aldeídos com grupos amina protegidos.....	47
Esquema 10. Esquema mostrando a preparação de aminoporfirinas por meio da redução de grupos –COOH.....	47
Esquema 11. Esquema mostrando a preparação de mono-(4-aminofenil)porfirina a partir de H₂TPP	49
Esquema 12. Mecanismo proposto para a reação de redução de grupo nitrofenil a aminofenil com Sn(II), em meio ácido, gerando <i>meso</i> -(4-aminofenil)porfirinas.....	49
Esquema 13. Exemplos de reações de redução de <i>meso</i> - e beta-NO ₂ porfirinas gerando as respectivas aminoporfirinas.....	50
Esquema 14. Esquemas mostrando alguns exemplos de métodos de obtenção de porfirinas conectados por grupos diazo ponte.....	52
Esquema 15. Esquema mostrando a preparação da primeira porfirina contendo grupo triazeno como substituinte.....	53
Esquema 16. Estratégias de síntese de triazenos propostas por Hartmann e Vernin, onde R ≠ R ₁ = Triazeno Assimétrico (1) e R = R ₁ = Triazeno Simétrico (2) , respectivamente.	56
Esquema 17. Exemplos de reações envolvendo íons diazônio (figura acima) e triazenos (figura abaixo), respectivamente.....	59
Esquema 18. Representação esquemática das rotas de obtenção de porfirinas funcionalizada na posição <i>meso</i> -aril- do anel porfirínico.....	72
Esquema 19. Reação de preparação do composto HBNT por condensação da (4-nitrofenil)anilina.....	78
Esquema 20. Reação de nitração para obtenção da porfirina com	

substituinte <i>meso</i> -(4-nitrofenil), pela reação da H₂TPP com NaNO ₂ , respectivamente.....	79
Esquema 21. Reação de redução para obtenção da porfirina com substituinte <i>meso</i> -(4-aminofenil), pela reação da <i>meso</i> -(4-nitrofenil)porfirina com SnCl ₂ •2H ₂ O.....	80
Esquema 22. Reação de condensação para obtenção da porfirina com substituinte (4-nitrofenil)triazeno, pela reação do (4-nitrofenil)diazônio com <i>meso</i> -(4-aminofenil)porfirina.....	82
Esquema 23. Mecanismo de fragmentação proposto para o triazeno HBNT , no modo ESI(+)-MS.....	91
Esquema 24. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina H₂TPPH⁺ , no modo ESI(+)-MS.....	93
Esquema 25. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina H₂MNTPPH⁺ , no modo ESI(+)-MS.....	96
Esquema 26. (A) Mecanismo de fragmentação possível para a porfirina H₂MATPPH⁺ , no modo ESI(+)-MS, caso ocorresse a perda do grupo amino neutro periférico e (B) mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina H₂MATPPH⁺ de acordo com os dados experimentais obtidos nos espectros de massas, no modo ESI(+)-MS, respectivamente.....	98
Esquema 27. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina H₂MTTPPH⁺ de acordo com os dados experimentais obtidos nos espectros de massas, no modo ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS, sendo em (A) perda de um grupo (4-nitrofenil)diazônio neutro e (B) espécie radicalar do 4-nitrofenil e nitrogênio, respectivamente.....	101
Esquema 28. Esquema mostrando o comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (HBNT), em solução de DMF, na faixa de -1,30 a 1,00 V.....	174

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. Porphirinas e Metaloporphirinas.....	25
1.2. Aspectos Estruturais.....	26
1.3. Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas.....	27
1.4. Propriedade Redox.....	32
1.5. Sítios Ativos Naturais.....	34
1.6. Métodos para a obtenção de porfirinas e metaloporphirinas.....	36
1.7. Porphirinas nitro-substituídas.....	41
1.8. Porphirinas amino-substituídas.....	45
1.9. Porphirinas contendo triazóis, triazinas ou grupos diazo.....	51
1.10. Triazenos.....	54
1.11. Química Supramolecular.....	61
2. OBJETIVOS.....	69
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	73
3.1. Reagentes e Solventes.....	75
3.2. Técnicas e Equipamentos Utilizados.....	75
3.3. Síntese do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	78
3.4. Síntese da 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H ₂ MNTPP.....	79
3.5. Síntese da 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H ₂ MATPP.....	80
3.6. Síntese da 5-(1-(4-fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H ₂ MTTPP.....	82
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	85
4.1. ANÁLISE ELEMENTAR (CHN%) E ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	87
4.1.1. Análise Elementar (CHN%).....	87
4.1.2. Espectrometria de Massas.....	88
4.1.2.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	90
4.1.2.2. Porphirinas <i>meso</i> -aril-substituídas.....	92
5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	103

5.1. Espectros Eletrônicos de Absorção.....	108
5.1.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	108
5.1.2. Porfirinas <i>meso</i> -aril-substituídas contendo grupos NO ₂ ou NH ₂	109
5.1.3. Porfirina <i>meso</i> -aril-(triazeno)substituída.....	110
5.2. Propriedades Ácido-Base.....	113
5.3. Orbitais Moleculares via Método ZINDO/S.....	118
5.4. Espectros Eletrônicos de Emissão e Excitação.....	128
5.4.1. Triazeno HBNT e porfirinas <i>meso</i> -aril-substituídas.....	131
6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹H E ¹³C.....	143
6.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	143
6.2. Porfirinas <i>meso</i> -aril-substituídas contendo grupos NO ₂ ou NH ₂	147
6.3. Porfirina <i>meso</i> -aril-substituída contendo grupo (4-nitrofenil)triazeno.....	157
7. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA.....	167
7.1. Voltametria Cíclica do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	172
7.1.1. Espectroeletroquímica do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT.....	172
7.2. Voltametria Cíclica da <i>meso</i> -tetra(fenil)porfirina, H ₂ TPP.....	175
7.3. Porfirinas <i>meso</i> -aril-substituídas contendo grupos NO ₂ e NH ₂	176
7.3.1. Voltametria Cíclica da porfirina da H ₂ MNTPP.....	177
7.3.2. Espectroeletroquímica da porfirina H ₂ MNTPP.....	181
7.3.3. Voltametria Cíclica da porfirina H ₂ MATPP.....	181
7.3.4. Espectroeletroquímica da porfirina H ₂ MATPP.....	182
7.3.5. Voltametria Cíclica da porfirina H ₂ MTTPP.....	185
7.3.6. Espectroeletroquímica da porfirina H ₂ MTTPP.....	189
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	197
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	203
10. SÚMULA CURRICULAR.....	223
11. ANEXO 1 – Espectros de RMN de ¹³C.....	227

Capítulo 1 – Introdução

1. INTRODUÇÃO

1.1. Porfirinas e Metaloporfirinas

A palavra *porfirina* tem origem na palavra grega “*porphura*” que significa “da cor púrpura”. Porfirina também lembra a palavra “*porfíria*”, uma doença que causa distúrbios na síntese dos pigmentos vermelhos do sangue, ocasionando fotossensibilidade e problemas mentais.¹

Porfirinas e seus derivados são amplamente encontrados na natureza, desempenhando uma enorme variedade de funções nos sistemas biológicos.²⁻⁷ Além disso, de um modo geral, as porfirinas têm sido usadas como alicerces para a formação dos mais variados sistemas, desde aqueles mais simples até outros mais organizados e complexos. Derivados porfirínicos e metaloporfirínicos são utilizados, por exemplo, para a preparação de novos sistemas supramoleculares estruturalmente bem definidos e altamente ordenados.

De fato, as porfirinas apresentam diversas propriedades que estão sendo exploradas, além da química supramolecular, em química de coordenação, eletroquímica, química bioinorgânica e nanotecnologia, onde atuam como blocos de construção funcionais de nanomateriais moleculares ou híbridos.⁸

1.2. Aspectos Estruturais

O anel porfirínico sem nenhum substituinte é chamado **PORFINA**. A base estrutural fundamental de uma porfina é caracterizada pela união de quatro anéis pirrólicos por meio de pontes metenil (indicadas pelos números 5,10,15,20) nas posições α (indicadas pelos números 1,4,6,9,11,14,16,19), como mostrado na **Figura 1a**.

A estrutura macrocíclica da porfina foi proposta pela primeira vez por Küster em 1912, mas somente em 1929, Fischer obteve sucesso na síntese a partir de pirrol.¹

O macrociclo porfínico é um sistema aromático com 22 elétrons, que obedece à regra de Hückel e apresenta uma geometria “quase” planar. Sua aromaticidade é facilmente evidenciada por experimentos de ^1H -RMN, onde devido ao efeito de anisotropia da corrente de anel da porfina, os sinais dos prótons na posição *meso* são desblindados e aparecem em campo baixo (8,0 a 10,0 ppm), enquanto que os sinais dos prótons ligados aos átomos de nitrogênio internos são blindados e aparecem em campo alto (de -2,0 a -4,0 ppm). Outra característica interessante é a fácil reação de protonação dos nitrogênios pirrólicos por adição de vapor de HCl e a coordenação de íons metálicos ao anel com concomitante saída de dois prótons internos^{9,10} (**Figura 1b**). Os íons H^+ competem com os íons metálicos pelos sítios de coordenação, de modo que a base livre pode ser obtida pela reação de desmetalização de metaloporfina com ácidos fortes. Tais reações podem ser facilmente acompanhadas pela variação do espectro de absorção na região do UV-vis que serão discutidas posteriormente.

A porfina ou metaloporfina também pode sofrer diversos tipos de reações (substituição eletrofílica, substituição nucleofílica, adição radicalar ou nucleofílica, dentre outras), onde os carbonos *meso*-(5,10,15,20) e beta-pirrólicos (2,3,7,8,12,13,17,18) participam das reações. Nestes casos, o anel porfínico pode ser modificado com diversos grupos substituintes gerando as porfirinas.

Figura 1. (a) Estrutura do anel macrociclo básico de porfinas e **(b)** metaloporfirinas.

1.3. Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas

Porfirinas são compostos intensamente coloridos e apresentam um espectro de absorção característico, com uma banda de absorção intensa em torno de 420 nm ($\log \epsilon > 5,00$) denominada banda B ou Soret, e outras de menor intensidade na faixa de 500 a 700 nm, chamadas de bandas $Q_{y(1-0)}$, $Q_{y(0-0)}$, $Q_{x(1-0)}$ e $Q_{x(0-0)}$. A metalação ou a protonação da base livre provoca uma alteração no perfil do espectro na região do visível, que passa de um perfil de quatro bandas para um perfil de somente duas bandas, $Q_{(0-0)}$ e $Q_{(1-0)}$ de menor e maior energia, respectivamente. Tal fato é explicado em função do aumento da simetria do anel, segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira de Goutermann.^{11,12} Variações

nos substituintes periféricos do anel porfirínico (posições *meso* ou *beta*) podem causar mudanças na intensidade e no comprimento de onda daquelas transições eletrônicas. A substituição dos ligantes axiais de metaloporfirinas também influencia o espectro de absorção.

Outro comportamento interessante das porfirinas é que emitem intensamente quando excitadas em qualquer uma de suas bandas de absorção. Dessa forma, é possível se realizar estudos por meio dos espectros de emissão (fluorescência e fosforescência) e de excitação, os quais podem ser usados para se obter informações sobre sua estrutura eletrônica e sobre a dinâmica dos processos envolvendo os estados excitados singlete S e tripleto T. Os processos fotofísicos e as constantes a eles associados, ou seja, os tempos de vida das moléculas nos estados excitados singlete e tripleto de menor energia (**S₁*** e **T₁***) e as constantes de velocidade de cruzamento intersistema e de decaimentos não-radiativos, além das energias dos estados excitados e os rendimentos quânticos daqueles processos, podem ser sumarizados e melhor visualizados utilizando-se o diagrama de Jablonski (**Figura 2**). Espécies no estado tripleto tem um tempo de vida relativamente longo, possibilitando a transferência de energia para outras moléculas presentes como o oxigênio molecular, formando-se espécies reativas de oxigênio (**¹O₂**) e espécies radicalares. Estas, por sua vez, são poderosos agentes oxidantes capazes de causar danos ao ambiente que os cerca, como biomoléculas e organelas celulares,¹³ ou mesmo ao próprio fotossensibilizador (fotobranqueamento).

Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado. Os processos não-radiativos foram omitidos para melhor visualização.

As propriedades fotofísicas das porfirinas na forma de base-livre ou metaladas contendo íons Zn(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II) ou In(III), têm sido amplamente estudadas com a finalidade de melhor compreender a dinâmica nos estados excitados e também viabilizar possíveis aplicações em tratamentos de doenças (tumores e câncer, por exemplo).¹⁴

Outros derivados que apresentam alta potencialidade para o desenvolvimento de drogas fototerápicas são as porfirinas N-confusas, onde um ou dois dos pirróis do anel se encontram invertidos, fazendo com que os seus átomos de nitrogênio fiquem voltados para fora da cavidade porfirínica (**Figura 3**).^{15,16} Esta subclasse de compostos tem uma química particularmente interessante devido ao fato de serem susceptíveis à variação do pH do meio e formarem complexos com íons metálicos em estados de oxidação não convencionais, tais como, Ag(III) e Cu(III), devido à presença de um ou dois carbânions coordenantes na parte interna do macrociclo^{17,18}. As espécies *cis*-substituídas duplamente N-confusas apresentam alto rendimento quântico de formação de $^1\text{O}_2$, mas também são oxidados pelo mesmo. Tais características podem ser uma vantagem ao se avaliar o uso em

terapia fotodinâmica (**PDT**), tendo em vista a facilidade de eliminação desses compostos do organismo.¹⁸

Figura 3. Representação estrutural de porfirinas N-confusas.

Os estudos sobre porfirinas supramoleculares contendo complexos de rutênio iniciados em 1987 por Araki e colaboradores¹⁹ mostraram supermoléculas obtidas pela coordenação de grupos $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ ou $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$, com o objetivo principal de preparar catalisadores multieletrônicos. Foi verificada a existência de um acoplamento eletrônico considerável entre os complexos de rutênio e o anel porfirínico via ponte piridina. Além disso, foi mostrado que os complexos periféricos atuam como bombeadores de elétrons para a metaloporfirina.¹⁹ Em seguida, foram estudadas as porfirinas supermoleculares obtidas pela coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ às piridil-porfirinas. Com essa série de compostos, foram estudados os efeitos da interação das subunidades constituintes sobre as propriedades espectroscópicas, fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas. Além disso, estudos realizados com as *meso*-tetra(4-piridil)porfirinas base-livre **H₂(4-TRPyP)** e seu derivado de zinco **Zn(4-TRPyP)**, coordenado a quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, mostraram que além de serem luminescentes a temperatura

ambiente e a 77K, são capazes de interagir fortemente com DNA de timo de bezerro e promover danos fotoinduzidos (princípio básico em **PDT**), comprovado pelos resultados dos estudos mecanísticos do tipo I (**radicalar**) e tipo II (**oxigênio singlete**) (**Figura 4**).²⁰⁻²² Por outro lado, os filmes obtidos através dos pares iônicos formados com porfirinas contendo substituintes negativamente carregados nas fenilas periféricas (**SO₃⁻**), apresentaram elevada atividade eletrocatalítica para a oxidação de diversos substratos. Por exemplo, eletrodos modificados com filmes dos materiais mencionados anteriormente foram utilizados como sensores amperométricos para a análise de substratos de interesse biológico e ambiental tais como, sulfito, nitrito, NADH, ácido ascórbico, dopamina, glicose, fenol e acetaminofenol (**Tylenol[®]**). Mais recentemente, as atenções também foram voltadas para células solares fotoeletroquímicas baseadas em filmes de TiO₂ nanocristalino e porfirinas polimetaladas²³⁻²⁵.

Figura 4. Representação estrutural de *meso*-tetra(4-piridil)porfirina e *meso*-tetra(4-piridil)metaloporfirina de zinco(II) coordenadas a quatro complexos bipyridínicos de Ru(II).

1.4. Propriedade Redox

As porfirinas e metaloporfirinas apresentam propriedades eletroquímicas interessantes, pois além de sofrerem processos de oxidação (espécies catiônicas radicalares), podem ser reduzidas a seu respectivo ânion radical e diânion. Além disso, existem processos redox localizados no íon metálico coordenado ao anel porfirínico.

Nesse contexto, a síntese e caracterização de compostos metaloporfirínicos, com a possibilidade de variados estados redox na mesma molécula, têm recebido considerável atenção em estudos sobre comunicação eletrônica e propriedades termodinâmicas. A síntese de diferentes compostos porfirínicos e o estudo dos mesmos são uma das áreas de pesquisa de fronteira atual, pois devem levar a uma melhor compreensão dos sistemas macrocíclicos altamente conjugados, bem como a produção de novos materiais.

Estes materiais podem vir a mimetizar funcionalmente as enzimas, por exemplo, na ativação e fixação do nitrogênio molecular e no processo catalítico redox multi-eletrônico acoplado a transferência de átomos (citocromos).^{26,27}

Este interesse é comprovado pelos inúmeros estudos sobre suas propriedades catalíticas e eletrocatalíticas, principalmente no que se refere aos derivados de manganês (III) e ferro (III). Essas metaloporfirinas podem facilmente formar espécies de alta valência do tipo $^{IV}M=O$ e $^{V}M=O$, as quais atuam como catalisadores de transferência de átomos de oxigênio para substratos orgânicos estáveis como os alcanos, além dos alcenos e outros compostos mais reativos.²⁸ Tais compostos podem mimetizar as características dos citocromos P-450 nos organismos vivos, sendo a eficiência e seletividade desses processos de oxidação

altamente dependentes do ambiente químico criado pelo macrociclo ao redor do íon metálico central, bem como das características eletrônicas e estéricas das metaloporfirinas.

A compreensão dos efeitos eletrônicos e supramoleculares dos substituintes (doadores ou receptores de densidade eletrônica) no anel porfirínico sobre as propriedades catalíticas em reações de oxidação como, por exemplo, oxidações de alcanos e na epoxidação de olefinas têm recebido destacada importância dentro da química das porfirinas.²⁹

Em virtude da facilidade de obtenção, as *meso*-tetra(fenil)porfirinas metaladas com manganês (**MnTPP**) e ferro (**FeTPP**) foram extensivamente exploradas como modelos miméticos de citocromo P-450, utilizando-se agentes oxidantes doadores de átomos de oxigênio como iodosilbenzeno, peróxidos, persulfato, etc.³⁰⁻³³ Nesses processos, observou-se que estas porfirinas são bastante susceptíveis à oxidação, sendo rapidamente decompostas no meio reacional. Assim, substituintes receptores de elétrons, como os halogênios, podem ser introduzidos nos anéis pirrólicos e nos substituintes fenila com o objetivo de aumentar sua resistência à oxidação e sua atividade catalítica.³³

De fato, os derivados halogenados da **MnTPP** e **FeTPP** tendem a ser catalisadores mais eficientes e estáveis em reações de epoxidação e hidroxilação de substratos orgânicos.³³

Por outro lado, supermoléculas formadas pela coordenação de clusters trinucleares de acetato de rutênio aos nitrogênios piridínicos das *meso*-tetra(piridil)porfirinas também apresentaram elevada atividade catalítica na oxidação de compostos orgânicos.³⁴

1.5. Sítios Ativos Naturais

Na natureza, as porfirinas e metaloporfirinas aparecem conjugadas a proteínas formando estruturas de grande importância biológica.³⁵ Um dos exemplos mais conhecidos e citados na literatura são porfirinas com Fe^{2+} presentes na hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio no sangue. Porfirinas contendo Fe^{+2} estão presente na mioglobina, responsável pelo armazenamento de oxigênio nos músculos e em variadas enzimas envolvidas nos processos metabólicos como, por exemplo, os citocromos.³⁶

Outro exemplo de derivado porfirínico no sistema biológico é a *Vitamina B₁₂*, contendo cobalto como átomo central coordenado ao anel de uma *corrina* (porfirina sem uma das pontes metenil) (**Figura 5**). A importância biológica da vitamina B₁₂ está associada, principalmente, a sua função como catalisador no organismo.

Figura 5. Estrutura da Vitamina B₁₂.

A clorina, que é um derivado de porfirina, tem grande relevância na natureza e está presente na clorofila na forma do seu complexo de Mg^{2+} , atuando como pigmento fotossensibilizador do sistema fotossintético das plantas (**Figura 6**).

Figura 6. Estrutura das clorofilas *a* e *b*.

As porfirinas e seus derivados encontrados em sistemas biológicos são compostos que apresentam várias cadeias laterais substituindo os átomos de hidrogênio dos anéis pirrólicos contidos no núcleo porfirínico. No sentido de reproduzir e/ou mimetizar as propriedades que estes compostos apresentam em sistemas bioquímicos, diversas porfirinas tem sido sintetizadas e estudadas.³⁷ A grande maioria destes compostos com substituintes nas posições *meso* e/ou *beta* encontram várias aplicações, e podem ser sintetizadas com relativa facilidade.³⁸

1.6. Métodos para a obtenção de porfirinas e metaloporfirinas

A natureza é uma fonte abundante de derivados porfirínicos, sendo um meio alternativo aos processos de síntese de porfirinas. A protoporfirina IX, por exemplo, é o derivado de porfirina mais comumente encontrado em animais, estando presente na hemoglobina, mioglobina, peroxidases, citocromos, catalases e muitas outras metaloproteínas. Assim, processos sintéticos envolvendo modificações de porfirinas naturais frequentemente envolvem a protoporfirina IX na forma de base-livre ou complexo de ferro (III) como precursor.³⁷⁻³⁹

Adicionalmente, várias metodologias foram desenvolvidas no sentido de efetuar processos que permitam a síntese de porfirinas a partir de sua subunidade principal: o pirrol. Os primeiros trabalhos publicados a respeito desta rota sintética foram reportados por Fleischer e Rothmund, no ano de 1935, em trabalhos independentes.⁴⁰⁻⁴³ Em suas sínteses, ambos relataram uma reação feita através de refluxo entre pirrol e formaldeído. A síntese de Rothmund foi realizada em solução metanólica, em um tubo selado, na presença de pequena quantidade de piridina. Já a metodologia de Fleischer utiliza pirrol e formaldeído em meio ácido (ácido acético ou propanoico). O rendimento relatado em ambas as sínteses foi extremamente baixo, ou seja, entre 0,026-0,021%.

No caso de porfirinas *meso*-aril substituídas, os primeiros casos publicados na literatura couberam a Rothmund e Menotti, em 1941, relacionados à síntese da *meso*-tetra(fenil)porfirina, **H₂TTP**.⁴³ O método descrito é semelhante ao apresentado anteriormente e envolvia o aquecimento de uma mistura de pirrol e benzaldeído em piridina, a 220 °C, sob atmosfera de N₂, por 48 horas. Foi relatado um rendimento inferior a 5%, além de o produto final estar contaminado com o correspondente clorin

(derivado porfirínico que contém uma unidade pirrólica reduzida), que Rothemund acreditava ser um isômero da porfirimina.

Melhores rendimentos (35-40%) para a síntese da **H₂TPP** foram obtidos por Adler e colaboradores⁴⁴, quando a reação entre o benzaldeído e o pirrol foi realizada em meio ácido (acético ou propiônico) e em sistema aberto. Tendo em vista os melhores rendimentos e a relativa facilidade, o método de Rothemund/Adler-Longo continua sendo um dos métodos mais utilizados para a síntese de *meso*-aril porfirinas.⁴⁵ A reação é mostrada no **Esquema 1**.

Esquema 1. Síntese da **H₂TPP** pelo método de Rothemund/Adler-Longo.⁴⁵

O mecanismo proposto para a reação de ciclização, gerando o intermediário porfirinogênio e subsequente oxidação para obtenção da porfirimina é mostrado no

Esquema 2.⁴⁵

Esquema 2. Mecanismo da reação de ciclização de uma porfirimina.

A metodologia de Lindsey para a síntese de porfirinas *bis*-substituída (*trans*) e *tetra*-substituídas, nas posições *meso* do macrociclo, é sem dúvida, a mais utilizada em publicações recentes.⁴⁶⁻⁴⁸ Geralmente é realizada em diclorometano ou clorofórmio anidro (**DCM** ou **CHCl₃**), acidificado com ácido trifluoroacético (**TFA**) ou com eterato de trifluoreto boro (**BF₃·Et₂O**), que atua como catalisador. A reação do pirrol com o aldeído substituído leva inicialmente à formação do porfirinogênio, que posteriormente é oxidado à porfirina correspondente pela reação com quinonas de potencial redox adequado, como por exemplo, a di-ciano-di-cloro-benzoquinona (**DDQ**) ou tetra-cloro-benzoquinona (**TCBQ**) (**Esquema 3**).

Esquema 3. Preparação de *meso*-tetra(R-fenil)porfirinas substituídas pela metodologia de Lindsey, onde R = H, CH₃, COOH, CHO, NO₂, NH₂, Br, Cl, C₆F₅, B(OH)₃, COOCH₃, etc.

As porfirinas base-livre são excelentes ligantes que formam complexos muito estáveis com a maioria dos elementos metálicos. A metalação geralmente envolve a reação entre um sal do metal de interesse MX_n (**X = Cl, Br, OAc**) com os ligantes macrocíclicos na forma de base-livre, levando a formação de uma metaloporfirina e do ácido correspondente **H-X**, como é mostrado no **Esquema 4**.

Esquema 4. Representação da reação de metalação de porfirinas, levando a formação de uma metaloporfirina e ao ácido correspondente H-X.

Vários métodos foram desenvolvidos para preparar os derivados metalados de porfirinas. Dentre os métodos, pode-se citar: **1º)** Método do acetato, mais comumente usado, pois utiliza ácido acético como solvente, tornando fácil a solubilização da porfirina e do sal metálico; **2º)** Método da piridina, onde esta é utilizada como solvente e catalisador básico, sendo uma escolha apropriada quando se trata de metais divalentes; **3º)** Método do acetilacetionato (**acac**), metodologia que alia a solubilidade tanto do derivado metálico quanto da porfirina, em solventes orgânicos, a uma maior facilidade de purificação por cromatografia direta. Este último método é adequado para metais em altos estados de oxidação, sendo recomendado para a metalação com Mn(III), Ni(II), V(IV), Au(III) e Co(III), dentre outros.⁴⁹⁻⁵²

Os próximos tópicos apresentados irão tratar de alguns dos vários exemplos encontrados na literatura sobre métodos de funcionalização de porfirinas, particularmente reações para preparação dos derivados nitro e amino, precursores das triazeno-porfirinas estudadas nesta tese.

1.7. Porfirinas nitro-substituídas

Porfirinas nitro-substituídas são compostos estáveis, de fácil obtenção, mas a medida que aumenta o número de grupos NO_2 na porfirina ocorre diminuição da solubilidade destes compostos em solventes orgânicos polares e ocorre o aumento no poder de agregação destas porfirinas em solução. Estas porfirinas podem ser divididas em três classes: **a)** *meso*-aril-substituídas; **b)** *meso*-substituídas e **c)** beta-substituídas (**Esquema 5**).

Esquema 5. Subunidades utilizadas para formação de uma porfirina *meso*-tetra-substituída (figura à esquerda) e exemplos das possíveis posições de nitração do anel porfirínico (figura à direita).

As porfirinas nitro aril-substituídas são obtidas pela reação direta de condensação entre um aldeído nitro-substituído e pirrol e são as mais descritas na literatura.⁵³ Este tipo de ciclização pode ocorrer em meio ácido (ácido acético ou propiônico), sob refluxo, ou em solvente orgânico (CHCl_3 ou CH_2Cl_2) sob atmosfera inerte de N_2 e na presença de um ácido de Lewis como catalisador (**TFA** ou **$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$**). Normalmente, porfirinas substituídas com grupos nitro formam-se em baixos rendimentos quando é utilizado este tipo de metodologia de condensação direta entre um aldeído e pirrol (3-7% de rendimento global) apesar da alta

reatividade dos aldeídos nitrados. Este fato é atribuído ao caráter retirador de elétrons do NO_2 que aumenta a eletrofilicidade do aldeído em questão.

Porfirinas nitradas podem ser obtidas com maiores rendimentos utilizando-se a metodologia descrita por Luguya e colaboradores⁵⁴, ou seja, por meio de reações da **H₂TPP** com nitrito de sódio (**NaNO₂**) em meio ácido (**TFA**) (**Esquema 6**), levando a substituição eletrofílica (**SE_{Ar}**) do hidrogênio por grupos nitro nas fenilas periféricas do anel porfirínico. É possível perceber que, à medida que aumenta o número de nitro-substituintes nos anéis aromáticos, ocorre uma diminuição gradativa das velocidades de reação e consequentemente dos rendimentos das porfirinas mais nitro-substituídas. Além disso, como descrito anteriormente, ocorre uma diminuição da solubilidade dos produtos à medida que aumenta o número de nitro-substituintes, o que contribui para diminuir ainda mais os rendimentos dos derivados poli-nitrados.

Esquema 6. Mecanismo proposto para formação de nitro *meso*-aril-porfirinas.

Por outro lado, a nitração nas posições *meso* ou beta do macrociclo ocorrem pelo mecanismo de ataque nucleofílico do íon NO_2^- a porfirina π -radical cátion formada em solução ou, por ataque do radical $\text{NO}_2^\bullet$ à porfirina neutra, respectivamente.^{55,56} São comumente utilizados vários tipos de agentes de nitração em diferentes condições reacionais tais como **Zn(NO₃)₂·6H₂O/Ac₂O/CHCl₃**⁵⁷, **AgNO₂/I₂**⁶⁰, **HNO₃/AcOH/0°C**⁵⁹, **NaNO₂/TFA/-78°C**⁵⁸, **Cu(NO₃)₂·3H₂O/Ac₂O/CHCl₃**⁶¹, **N₂O₄**⁶⁰ ou **HNO₃ fumegante/CHCl₃/-10°C**.⁶²

Em 1979, Smith e colaboradores⁶⁰ descreveram pela primeira vez reações de nitração nas posições *meso* livre de porfirinas. Estas reações baseiam-se no uso de nitrito de prata (I) (**AgNO₂**) em CH₃CN como fonte de espécies nucleofílicas de NO₂⁻, na presença de um agente oxidante como iodo (I₂), em solução metanólica. O carbono metilênico da espécie reativa π -cátion radical da porfirina gerada em solução metanólica é atacado pelo NO₂⁻ nucleofílico fazendo com que ocorra a nitração direta na posição *meso* livre do anel porfirínico, seguido de re-conjugação do sistema π da porfirina (**Esquema 7**). Neste caso é comum o uso de metaloporfirinas coordenadas a íons Zn(II) ou Ni(II), sendo estas metaloporfirinas muito estáveis e muito solúveis em solventes orgânicos em geral, sabendo-se que o íon Zn(II) ou o íon Ni(II) não são facilmente oxidados na presença de iodo (**Esquema 7**).

Mais recentemente, Banfi e colaboradores⁵⁸ relataram a preparação de *meso*-nitro porfirinas utilizando nitrito de sódio (**NaNO₂**) em ácido trifluoroacético (**TFA**), a temperatura de -78 °C. Esta reação é muito eficaz, uma vez que os íons nitrônio (**NO₂⁺**) formados são reativos à baixa temperatura. Esta mesma explicação também se aplica quando a nitração ocorre nas posições *meso* da porfirina reagindo-se com ácido nítrico fumegante (**HNO₃**) na presença de ácido acético à temperatura de -10 °C.

Esquema 7. Mecanismo proposto para a reação de nitração nas posições *meso* do anel porfirínico, utilizando AgNO_2 e I_2 .

No que diz respeito as beta- NO_2 porfirinas, ainda não há evidências concretas sobre o mecanismo. Porém, Ostrowski e colaboradores⁶² propuseram que esta nitração pode ocorrer via ataque eletrofílico de íons nitrônio (NO_2^+) ou adição de radical $\text{NO}_2^\bullet$ geradas pela reação com HNO_3 fumegante em CHCl_3 em atmosfera de N_2 . Este estudo mostrou que, dependendo da eletronegatividade do íon metálico coordenado ao centro do anel porfirínico (Co^{III} , Cu^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} ou Zn^{II}), ocorre um aumento significativo nos rendimentos da reação de nitração (**Esquema 8**).

Esquema 8. Esquema mostrando métodos para reação de β -nitração do anel porfirínico.

Um dos trabalhos pioneiros na síntese de beta-NO₂ porfirinas foi publicado por Cavaleiro e colaboradores.⁶¹ Neste trabalho os autores relatam a β -nitração de metaloporfirinas de Zn(II), utilizando nitrato de tálio (III) ou nitrato de amônio e cério(III), formando compostos beta-(mono)nitrados em baixos rendimentos (10-20%). Este tipo de reação também pode ser realizada na presença de nitrato de cobre (II) hidratado, em clorofórmio e anidrido acético, fazendo com que ocorra a nitração direta em apenas uma das posições beta do macrociclo porfirínico, com concomitante metalação da porfirina com íon Cu(II) (**Esquema 8**).⁶¹

1.8. Porfirinas amino-substituídas

Em geral, as amino-porfirinas são menos estáveis em solventes polares, como MeOH e EtOH, que os correspondentes nitro-derivados, podendo ser facilmente oxidadas e polimerizadas. Esta facilidade de eletropolimerização faz com que as amino-porfirinas metaladas com Co(III) ou Fe(III) sejam estrategicamente

utilizadas para modificar eletrodos (sensores amperométricos) na redução eletrocatalítica de O_2 em H_2O , como relatado por Kuwana e colaboradores.⁶³

Assim como as porfirinas nitro-substituídas, as amino-porfirinas podem conter grupos diretamente ligados às posições **a)** *meso*-aril-; **b)** *meso*- ou **c)** beta- do macrociclo porfirínico.

Para a obtenção de amino-porfirinas, podem ser usadas como material de partida aldeídos contendo uma porção amina (**-NHR**) em sua estrutura. Porém, estes aldeídos possuem facilidade em formar cadeias poliméricas na presença de solventes polares ou em meio ácido. Esta característica pode ser atribuída ao caráter nucleofílico do grupo amino (que é suscetível à protonação e pode reagir com espécies protonadas de polipirróis) e também à alta reatividade do grupo carbonila do aldeído (**CHO**).⁶⁴ Para ser evitado este tipo de problema, utilizam-se comumente grupos protetores de aminas tais como amidas (**NHC(O)R**), carbamatos (**Boc₂O**), ftalimidas (**NHS**) ou carboxibenzilas (**Cbz**)⁶⁵, de modo a minimizar a formação de produtos indesejáveis durante a reação. Porém, quando as reações são conduzidas em meio ácido pode haver a liberação destes grupos protetores, diminuindo o rendimento da reação. Além disso, a maioria desses aldeídos utilizados para síntese de amino-porfirinas possuem baixa solubilidade em solventes orgânicos, gerando porfirinas em baixos rendimentos (**Esquema 9**).

Esquema 9. Representação esquemática de reações de ciclização de porfirinas a partir de pirrol e aldeídos com grupos amina protegidos.

Amino-porfirinas também podem ser obtidas através da reação de redução das correspondentes porfirinas contendo ácidos carboxílicos. A redução do grupamento ácido nestas porfirinas ocorre utilizando cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) e um ácido redutor como o ácido polifosfórico (**PPA**), como proposto por Wamser e colaboradores (**Esquema 10**).⁶⁶

Esquema 10. Esquema mostrando a preparação de aminoporfirinas por meio da redução de grupos carboxílicos.⁶⁶

Tendo em vista os diversos problemas acima mencionados, o método direto de ciclização a partir de pirrol e um (amino)benzaldeído para a síntese de amino-porfirinas tende a ser pouco eficiente. Por isso, geralmente derivados de amino-

porfirinas são obtidos através de reações de redução de nitro-porfirinas por metodologias clássicas encontradas na literatura tais como: reduções de grupos nitro por sais de estanho (II) ou por estanho metálico (Sn^0) em meio ácido⁶⁷⁻⁶⁹ ou reduções catalisadas por paládio suportado em carbono (**Pd/C a 10%**) com o auxílio de outros agentes redutores como o **NaBH₄** ou **N₂H₄**.⁷⁰ No caso das reduções mediadas por estanho, geralmente são utilizados cloreto ou brometo de estanho (II) em detrimento de estanho metálico (Sn^0) devido a maior solubilidade destes haletos em meio ácido, mesmo sabendo que Sn^0 ($E^0 = -0,141 \text{ V}$) possui caráter redutor mais acentuado que Sn(II) ($E^0 = 0,139 \text{ V}$).

Na verdade, a escolha do redutor pode ser ordenada pela reatividade da posição em que o grupo nitro encontra-se ligado ao anel da porfirina. Sendo assim, porfirinas que contém grupos nitro ligados nas fenilas periféricas do anel porfirínico necessitam de redutores mais fortes como Sn^0 em meio ácido (condições mais drásticas). Por outro lado, para porfirinas *meso*- ou beta-nitro-substituídas, em que os grupos nitro estão ligados em posições mais reativas do anel porfirínico do que as posições aril-*meso* das fenilas periféricas, pode ser utilizado um redutor mais fraco (no caso, o **NaBH₄**) em solventes orgânicos polares como MeOH e CH₂Cl₂.

A metodologia mais utilizada para a obtenção de amino-porfirinas é a redução dos grupos nitro com cloreto de estanho (II) hidratado (**SnCl₂·2H₂O**) em ácido clorídrico concentrado (**HCl**), sob refluxo a 65 °C e atmosfera inerte de N₂. Em 1989, Kruper e colaboradores⁶⁹ relataram reações de nitração seguida de aminação redutiva da *meso*-tetra(fenil)porfirina (**H₂TPP**), levando a formação da 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, com rendimentos moderados (**Esquema 11**).

Mander e Cavaleiro⁷¹ relataram (entre 1977 e 1994) métodos de aminação redutivas de porfirinas beta-nitro substituídas, utilizando compostos de Sn(II) ou Sn^0

em meio ácido (**HCl conc.**), respectivamente. Todavia, reações de redução com hidrazina, catalisadas por Pd/C a 10% (**Esquema 13**), também podem ser utilizadas para aquela finalidade.

Esquema 11. Esquema mostrando a preparação de mono-(4-aminofenil)porfirina a partir de **H₂TPP**.

O mecanismo mais provável de redução de nitro-derivados utilizando reações de redução mediadas por compostos de estanho ocorre via formação de hidroxilaminas.⁷⁰ No **Esquema 12** é mostrado o mecanismo para estas reações de redução.

Esquema 12. Mecanismo proposto para a reação de redução de grupo nitrofenil a aminofenil com Sn(II), em meio ácido, gerando *meso*-(4-aminofenil)porfirinas.

Como comentado anteriormente, grupos nitro diretamente ligados nas posições *meso*- ou *beta*- do anel porfirínico tendem a ser mais facilmente reduzidos. Assim, a reação de redução pode ser realizada utilizando-se um redutor mais brando

como o borohidreto de sódio (**NaBH₄**), na presença de **Pd/C(10%)** como catalisador, ou usando hidrazina (**N₂H₄**), ou mesmo Sn(II) ou Sn⁰ em ácido concentrado como redutor. Em 2002, Anderson e colaboradores⁶⁸ relataram a obtenção de *meso*-aminoporfirinas pela reação de redução catalisada por Pd/C a 10%, do respectivo nitro-derivado utilizando **NaBH₄** como redutor, em solvente orgânico (**MeOH** e **CH₂Cl₂**) a temperatura ambiente (**Esquema 13**).

Esquema 13. Exemplos de reações de redução de *meso*- e *beta*-NO₂ porfirinas gerando as respectivas aminoporfirinas.

1.9. Porfirinas funcionalizadas com triazóis, triazinas ou grupos diazo

Poucos são os exemplos de porfirinas substituídas com grupos heterociclos do tipo triazol e triazina, ou até mesmo com grupos diazo.

Porfirinas tendo grupos triazóis como substituinte são normalmente obtidas pela reação conhecida como “*click chemistry*”, entre uma azida (N_3) e um alcino terminal, usando ascorbato de sódio como agente redutor e um sal de Cu(II) (sulfato ou acetato) como catalisador, em uma mistura de solvente orgânico polar e água (Figura 7).⁷²⁻⁷⁴

Figura 7. Exemplos de porfirinas funcionalizadas com triazóis.

Porfirinas substituídas com grupos diazo ($-\text{N}=\text{N}-$) são interessantes principalmente devido as suas propriedades de fotoisomerização *cis-trans* (**E/Z**).⁷⁵ De fato, podem ser compostos monoméricos com grupos azo ligados na periferia do macrociclo ou dímeros onde os grupos azo atuam como pontes entre duas porfirinas.⁷⁶ Os dímeros com pontes diazo podem ser obtidas reagindo-se uma

amino-porfirina metalada, acetato de cobre(II) como catalisador, na presença de piridina e tolueno anidro como solvente (**Esquema 14**). Outra rota comumente utilizada é conectar duas porfirinas através de um grupo ponte contendo grupo azo por meio de reações de substituição em compostos carbonílicos. Por exemplo, pode-se reagir porfirinas substituídas contendo ácidos carboxílicos terminais (**COOH**) e grupos fenol terminal (**PhOH**) utilizando diciclohexilcarbodiimida (**DCC**) como agente desidratante, em diclorometano, a temperatura ambiente (**Esquema 14**).⁷⁷

Esquema 14. Esquemas mostrando alguns exemplos de métodos de obtenção de porfirinas conectados por grupos diazo ponte.

Outros exemplos que podemos destacar são as porfirinas funcionalizadas com triazinas⁷⁸ ou triazeno.⁷⁹ O primeiro exemplo de porfirinas deste tipo foi obtido através de uma reação de acoplamento C-C (*Sonogashira Cross Coupling*) entre uma porfirina contendo um alcino terminal e um intermediário triazeno halogenado previamente sintetizado. A reação de acoplamento foi catalisada por sal de Pd(II) (**Pd(dba)₂**), uma fosfina como ligante auxiliar (**P(o-tol)₃**), uma base orgânica (triethylamina, **TEA**) e tolueno (**Esquema 15**). Em alguns casos, bases orgânicas são utilizadas também como solvente da reação.

Esquema 15. Esquema mostrando a preparação da primeira porfirina contendo grupo triazeno como substituinte.

Um aspecto interessante dos triazenos é que eles se comportam como fonte estável de derivados de sais de diazônio ativadas por ácidos não oxidantes como, por exemplo, o ácido fluorídrico (**HF**) e o ácido tetrafluorobórico (**HBF₄**). A triazeno porfirina mostrada no **Esquema 15** foi empregada por Lu e colaboradores⁷⁹ para modificação de superfícies de Si e Ge com monocamada covalentemente ligada de porfirina.

1.10. Triazenos

Os triazenos pertencem à família dos compostos que contém cadeias de três átomos de nitrogênio ligados em sequência e são compostos de grande importância sintética e biológica.⁸⁰⁻⁸² Tendem a ser compostos relativamente instáveis, mas são estabilizados pelos substituintes orgânicos ligados aos nitrogênios terminais da cadeia diazoamínica. No caso dos triazenos aril-derivados (**Figura 8**), as propriedades são fortemente influenciadas pelos substituintes nas diversas posições do anel benzênico, devido aos efeitos eletrônicos e estéricos dos mesmos.

Figura 8. Esquema mostrando a estrutura típica de compostos da classe dos triazenos, onde em R^1 , R^2 e/ou R^3 = H, Alquil, Aril, Vinil, Piridil, Pirimidil, Me, Et, Iso-Prop, F, Cl, Br, I, COOH, CONH₂, NH₂, NO₂, COOMe, etc.

O primeiro composto desta classe, o **1,3-bis(fenil)triazeno**, foi descrito em 1859 por Peter Griess⁸³, sendo sua fórmula estrutural representada na **Figura 9**.

Figura 9. Representação estrutural do 1,3-bis(fenil)triazeno.

Os triazenos podem apresentar diversos modos de coordenação em complexos.^{84,85} De fato, os triazenos apresentam uma rica química de coordenação em função das diversas geometrias e possibilidades de ligação, sendo os modos

mais comuns de coordenação o monodentado, cruzado, em ponte e bidentado, como mostrado na **Figura 10**.

Figura 10. Modos de coordenação (a) monodentada, (b) cruzada, (c) em ponte e (d) bidentada.

Existem ainda, espécies multicaténadas, constituídas por mais de uma cadeia de triazeno, ligadas a grupos orgânicos alifáticos ou aromáticos. Estes compostos tendem a apresentar flexibilidade muito maior e, maiores possibilidades de coordenação com íons metálicos.⁸⁶ Exemplos de triazenos contendo estas características são os chamados triazenos biscatenados e triazenos cíclicos (**Figura 11**), obtidos reagindo-se, respectivamente, uma diamina primária com um reagente de Grignard ou por acoplamento C-C entre duas unidades de triazeno previamente sintetizadas.

Figura 11. Representação estrutural de (a) triazeno biscatenado e (b) triazeno cíclico, respectivamente.

A síntese dos triazenos é realizada a partir de dois métodos básicos. A primeira metodologia de síntese (**1**), descrita por Hartmann e colaboradores⁸⁷, é usada convencionalmente para a síntese de triazenos simétricos e assimétricos,

através da reação de acoplamento de um sal de diazônio com uma amina primária ou secundária, em meio ácido. Já a segunda metodologia **(2)** descrita por Vernin e colaboradores⁸⁸, consiste na formação “*in situ*” do sal de diazônio seguido da reação de acoplamento com a própria amina, utilizando nitrito iso-amílico como reagente de nitrosação, como mostrado no **Esquema 16**.

Esquema 16. Estratégias de síntese de triazenos propostas por Hartmann⁸⁷ e Vernin⁸⁸, onde $R \neq R_1$ = Triazeno Assimétrico **(1)** e $R = R_1$ = Triazeno Simétrico **(2)**, respectivamente.

Os triazenos podem ter várias aplicações. Na década de 60, McConnaughie e colaboradores⁸⁹ sintetizaram e caracterizaram o primeiro triazeno com comprovada atividade biológica, o 5-(3,3-dimetil-1-triazeno)imidazol-4-carboxamida, conhecido comercialmente como Dacarbazina[®], **DTIC**. Este medicamento é indicado para o tratamento de melanoma maligno metastático, adenocarcinoma renal, sarcomas de tecidos moles, fibrossarcomas, carcinoma medular de tireóide, neuroblastoma, tumores sólidos, linfoma maligno e doença de Hodgkin.⁹⁰ A atividade antineoplásica do **DTIC** foi estudada por Julliard e colaboradores⁹¹ e envolve a alquilação do DNA. Outro fármaco derivado de triazeno é o **Berenil**[®], utilizado como agente anti-tripanososomal.⁹²

Os triazenos também foram explorados como sensores de íons, mais especificamente de ânions, baseado no monitoramento da banda de transferência de carga de derivados N-acil triazenos (**Figura 12**).⁹³

Figura 12. Espectros de absorção e mudança na coloração de soluções de THF na presença de SCN^- , ClO_4^- , HSO_4^- , Cl^- , H_2PO_4^- , AcO^- , F^- e CN^- , em comparação com a solução pura (esquerda).⁹³

Na química analítica, os triazenos possuem um papel de grande importância. Esses compostos apresentam elevada afinidade química por Ni(II) , Pd(II) , Cr(III) , Co(III) e Zn(II) , sendo empregados como reagentes complexantes em titulação espectrofotométrica ou complexométrica.⁹⁴ O reagente 3-hidroxil-1,3-difeniltriazeno (**Figura 13**) é um exemplo de composto diazoamínico utilizado em análises qualitativas e/ou quantitativas para determinação de íons Ni(II) e Pd(II) .

Figura 13. Representação da fórmula estrutural do 3-hidroxil-1,3-difeniltriazeno.

De maneira geral, os hidroxiltriazenos também se destacam como reagentes gravimétricos e indicadores metalocrômicos, para determinação complexométrica de metais de transição. Com isto, Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II), Ti(IV), Mn(III) e Fe(III) podem ser determinados com o emprego destes ligantes.⁹⁵

Os avanços nesta área tem se mostrado bastantes promissores devido à alta sensibilidade e seletividade dos compostos triazenídicos a íons de metais de transição e as vantagens que apresentam como reagentes analíticos, comparados a outros ligantes com propriedades complexantes.⁹⁶

Outra propriedade dos triazenos, assim como de sais de diazônio (diazocompostos), que vem sendo amplamente explorada é a reatividade, principalmente para obtenção e funcionalização de novas moléculas, através de reações de acoplamento cruzado C-C (Heck, Sonogashira, entre outras)⁹⁷ e do tipo **N=N** (diazó)⁹⁸, reações de ciclização gerando benzotriazóis⁹⁹ e de *Click-chemistry*¹⁰⁰, formando ésteres, amidas, aminas, tiouréias, sulfonamidas, e hidrazinas (**Esquema 17**).

Esquema 17. Exemplos de reações envolvendo íons diazônio (figura acima) e triazenos (figura abaixo), respectivamente.¹⁰⁰

Das aplicações mais recentes, ainda podemos ressaltar a utilização de triazenos para modificação de superfícies de Si por processos eletroquímicos¹⁰¹, como sensores de metais pesados, por exemplo, íons Hg (II) e Cd (II)¹⁰², como sensores eletrocromicos¹⁰², e na preparação de magnetos moleculares, como mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1. Aplicações de derivados de triazenos.

Ano	Ref.	Foco do trabalho	Representação da estrutura
2011	100	Modificação de superfícies utilizando triazenos
2010	101	Uso de triazenos como sensores para íons Hg ⁺²
2011	93	Estudos das propriedades redox para aplicação como sensores eletrocromicos
2010	86	Propriedades magnéticas de complexos de bis-triazenos cíclicos

1.11. Química Supramolecular

A química supramolecular pode ser dividida em duas áreas complementares: **(a)** de supermoléculas, espécies oligomoleculares resultantes da associação de componentes menores (*building-blocks*) por meio de ligações covalentes, coordenativas ou entre um receptor e um substrato e **(b)** de estruturas supramoleculares, entidades polimoleculares resultantes da associação espontânea de um grande e indefinido número de componentes, com relativa organização molecular e características macroscópicas que dependem de sua natureza (ex. filmes, lamelas, membranas, vesículas, micelas, sólidos, etc.).¹⁰³

A estratégia supramolecular utiliza uma abordagem inerentemente interdisciplinar, sendo seus princípios básicos divulgados por Lehn e colaboradores.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ É uma abordagem que segue o desenvolvimento lógico dos conhecimentos químicos e cuja utilização vem se expandindo rapidamente. Isso se deve principalmente ao fato do nível de desenvolvimento da ciência química e das técnicas de análises já serem suficientes para viabilizar os estudos com enfoque supramolecular. Este fato foi demonstrado por meio da preparação e estudo de supermoléculas com propriedades específicas tais como, automontagem por ligações de hidrogênio¹⁰⁶, interações π metal-areno¹⁰⁷⁻¹¹⁰ e extensão de coordenação por múltiplos sítios, apresentando propriedades de reconhecimento molecular, transformação, transporte e sinalização.¹¹¹⁻¹¹³ A organização molecular também possibilita o aparecimento de outras características importantes, como a transferência vetorial de elétrons (ou separação de cargas fotoinduzidas) e de energia (ou efeito antena), fenômenos essenciais nos processos de conversão de luz solar em energia química ou elétrica.¹¹⁴

Supermoléculas podem ser definidas como estruturas moleculares mais complexas nas quais o grau de acoplamento eletrônico entre as unidades constituintes é relativamente pequeno. Assim, as propriedades de cada um dos componentes são mais ou menos perturbadas nessas novas espécies, conferindo-lhes novas peculiaridades e funcionalidades que não eram observadas nas espécies isoladas. Estas entidades supermoleculares possuem características próprias, que vão desde a automontagem coordenativa até propriedades de reconhecimento molecular.

Derivados porfirínicos apresentam estruturas planares com certa rigidez e possuem uma simetria que favorece a formação de materiais supramoleculares cristalinos contendo cavidades relativamente grandes. Este processo pode ser controlado utilizando-se substituintes apropriados, capazes de se ligarem a outras moléculas por meio de ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo ou de Van der Waals (**Figura 14**).¹¹⁵⁻¹¹⁷

Figura 14. Algumas estruturas supermoleculares concebidas por formação de *building-blocks* e por ligações de hidrogênio, respectivamente.¹¹⁵⁻¹¹⁷

A obtenção de supermoléculas e de sistemas supramoleculares, contendo moléculas de porfirinas como uma das unidades fundamentais de construção, faz necessária a presença de grupos coordenantes em posições estratégicas no macrociclo. O anel porfirínico possui três sítios possíveis para coordenação: as posições axiais do íon metálico na metaloporfirina, e as posições *meso* e β do anel porfirínico. Dentre as estruturas mais comuns e mais utilizadas como *building-blocks* estão as piridil-porfirinas, cuja variação no número de substituintes piridil nas posições *meso* do anel permitem a obtenção de um até quatro sítios de coordenação, como mostrado na **Figura 15**. A combinação dessas moléculas com complexos metálicos podem resultar na formação de dímeros ou até mesmo de arranjos supramoleculares cíclicos mais complexos.¹¹⁸

Figura 15. Estrutura das *meso*-(4-piridil)(fenil)porfirinas com (1) um, (2) e (3) dois, (4) três e (5) quatro pontos de coordenação,¹¹⁸ representado pelos círculos cheios. **M** representa o íon metálico ou 2H^+ .

Desta forma, as porfirinas apresentam-se como interessantes unidades de construção de arranjos supramoleculares, pois possuem diversas possibilidades de ligação para grupos coordenantes com orientação adequada nos sítios de coordenação disponíveis na molécula. Além disso, a possibilidade de coordenar diferentes íons metálicos ao centro do macrociclo porfirínico, bem como grupos na periferia do anel, permite a obtenção de compostos e materiais supramoleculares com as mais diversas propriedades, principalmente catalíticas e eletrocatalíticas.¹¹⁹⁻

121

De modo geral, porfirinas, bem como ftalocianinas, formam espontaneamente agregados auto-organizados devido as forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e interações entre as nuvens π deslocalizadas que direcionam o empilhamento daqueles macrociclos.^{122,123} Estudos mostram que tanto em solução como na forma de filmes finos, a orientação espacial e o empilhamento influenciam diretamente as propriedades das arquiteturas supramoleculares.¹²⁴ Há em solução uma forte influência dos grupos substituintes laterais periféricos ao anel porfirínico, principalmente quando em solventes próticos.¹²⁵

Porfirinas também interagem fortemente com outras estruturas com sistema π deslocalizado, como por exemplo, os fulerenos.¹²⁶⁻¹²⁸ Fulerenos são excelentes receptores de elétrons e possuem uma das mais baixas energias de ativação para reações de transferência de elétrons, principalmente por causa da pequena energia reorganizacional. Assim, a associação de ambos fornece excelentes arranjos supramoleculares para o desenvolvimento de novos materiais, uma vez que ambas as partes se associam espontaneamente gerando blocos com novas propriedades supramoleculares. Os novos materiais gerados têm sido explorados em aplicações que vão desde dispositivos de captura de luz, fotônica molecular, condutores e

magnetos moleculares, condução eletrônica, sensoriamento e preparação de arquiteturas metal-orgânica porosas.¹²⁹⁻¹³¹ Na **Figura 16** são mostrados alguns exemplos desses arranjos supramoleculares.

Figura 16. Exemplos de sistemas supramoleculares formados por interações por empilhamento π entre fulerenos e porfirinas.¹²⁶

Sistemas supramoleculares contendo porfirinas e/ou metaloporfirinas também podem ser utilizados como materiais ativos de sensores para diversas substâncias químicas. O monitoramento das respostas ocorre por meio de inúmeras técnicas, tais como espectrofotometria na região do UV-vis, fluorescência e por métodos eletroquímicos. Por exemplo, pode se citar os trabalhos de Boitrel e colaboradores^{132, 133}, os quais desenvolveram porfirinas conectadas a éteres-heterocoróia (**Figura 17**). Estas porfirinas supermoleculares atuam sinergicamente como excelentes hospedeiros seletivos para sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tornando-se um excelente sensor analítico para estes íons metálicos devido à sua maior cavidade para coordenação e melhor afinidade frente a estes metais. Foi observado que os derivados porfirínicos metalados com zinco (II) interagem fortemente com percloratos, tiocianatos, fluoretos e cloretos de sódio, potássio ou cálcio. Esta interação é comprovada pelos altos valores das constantes de associação obtidas por técnicas espectroscópicas.¹³³ Por outro lado, iodetos

destes mesmos cátions não formam complexos supramoleculares estáveis, possivelmente devido ao maior tamanho do mesmo. Isso inibe a formação de uma ponte estável entre o cátion e o sítio axial da metaloporfirina, podendo-se dizer que as metaloporfirinas modificadas com éteres-coroa apresentam propriedades de reconhecimento molecular para estes sais.

Figura 17. Exemplos de algumas estruturas supramoleculares contendo porfirinas e éteres-coroa para reconhecimento molecular seletivo de íons de metais alcalinos e alcalinos-terrosos e alguns ânions como perclorato, tiocianato, fluoreto e cloreto.¹³³

Enfim, acompanhando a literatura atual, nota-se a utilização de porfirinas e metaloporfirinas em uma vasta gama de estudos, com as mais variadas possibilidades de aplicações nas áreas químicas, físicas, biológicas, na medicina e de materiais. Grupos de pesquisa com tradição liderados por H. E. Toma²²⁻²⁵, K. Araki¹⁸⁻²¹, J. S. Lindsey¹³⁴, K. M. Smith⁵⁴, M. O. Senge¹³⁵⁻¹³⁷, K. M. Kadish^{138, 139}, A. Osuka¹⁴⁰, J. A. S. Cavaleiro^{141, 142}, H. Fukuzumi^{143, 144}, M. Crossley^{145, 146}, D. Dolphin¹⁴⁷, A. B. P. Lever¹⁴⁸, J. P. Sauvage¹⁴⁸ dentre outros, têm preparado modelos sintéticos ou biomiméticos contendo porfirinas, com o objetivo de compreender alguns processos básicos como as propriedades eletrônicas, eletroquímicas, espectroeletroquímicas, fotoquímicas e fotofísicas, catalíticas, fotocatalíticas e eletrocatalíticas, estruturais e bioquímicas. Dentre as investigações destacam-se a transferência de energia e de elétrons (**modelo fotossintético**), oxidação de variados substratos por meio de transferência de átomos como oxigênio (**citocromo P-450**), transporte e armazenamento de oxigênio (**hemoglobina**), estudo de reações de rearranjo estrutural e de interconversão de substratos (**cobalaminas**), dentre outras.

Capítulo 2 – Objetivos

2. Objetivos

Nesta tese visamos a preparação de porfirinas funcionalizadas com grupos **NO₂**, **NH₂** (já conhecidos na literatura) e **(4-nitrofenil)triazeno** na posição *meso*-aril (**Esquema 18**), partindo-se da *meso*-tetra(fenil)porfirina, bem como a caracterização destes compostos por métodos espectroscópicos (**UV-vis**, **fluorescência**, **infravermelho**, **RMN de ¹H e ¹³C**, e **espectrometria de massas por ESI-MS**), e eletroquímicos (**voltametria cíclica e espectroeletroquímica**), bem como por cálculos teóricos semi-empíricos (**ZINDO/S**).

Estes estudos têm como intuito verificar e estudar as propriedades desta nova classe de porfirinas contendo o grupo (4-nitrofenil)triazeno, como por exemplo, a respeito da banda de transferência de carga gerada pela adição de uma base, alterações nos espectros eletrônicos de absorção e emissão fluorescente, mudanças nos deslocamentos químicos no espectro de RMN e alterações nos potenciais redox com relação ao caráter eletrônico do substituinte que se encontra ligado ao anel fenilaperiférico da porfirina.

(i) TFA, NaNO₂, 3 minutos; (ii) SnCl₂·2H₂O, HCl, 65°C, N₂; (iii) p'(nitrofenil)anilina, HCl, NaNO₂, 0°C;

Esquema 18. Representação esquemática das rotas de obtenção de porfirinas funcionalizada na posição *meso*-aril- do anel porfirínico.

Capítulo 3 – Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A porfirina utilizada como material de partida foi a *meso*-tetra(fenil)porfirina, **H₂TPP**, obtida da Aldrich. Cloreto de estanho (II) dihidratado, nitrito de sódio, bicarbonato de sódio, sulfato de sódio anidro e *p*-nitroanilina foram adquiridos da Aldrich e da Synth. Os ácidos, acético, trifluoroacético e clorídrico foram obtidos da Synth ou da Aldrich. Os solventes deuterados CD₂Cl₂, CDCl₃ e DMSO-*d*₆ foram obtidos da Tedia Brazil. Os solventes DCM e DMF anidros (0,0001% H₂O, Aldrich) foram utilizados para estudos eletroquímicos.

3.2. Técnicas e Equipamentos Utilizados

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram obtidas utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer CHN 2400e, da Central Analítica do IQ-USP. Os espectros de massas (**ESI-MS**) das porfirinas foram obtidos utilizando um aparelho de cromatografia líquida com um espectrômetro de massas acoplado Bruker Daltonics Esquire 3000 Plus (potencial no tubo capilar = 4,0 kV e vazão de amostra = 180 µL.h⁻¹), também da Central Analítica do IQ-USP.

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro HP-8453A, com detector de matriz de diodos e cubetas de quartzo, apresentando caminho óptico de 10,0 mm, em diclorometano (**DCM**). Os espectros de emissão das

porfirinas foram obtidos em um espectrofluorímetro PTI QuantaMaster™ 50 NIR, utilizando cubetas de quartzo com quatro faces polidas com caminho óptico de 10,0 mm. As concentrações das soluções das porfirinas em DCM foram controladas de modo que a absorbância das amostras na banda Soret (mais intensa) fosse menor que 0,1. Os espectros de emissão foram obtidos na faixa de 600 a 800 nm, excitando-se na banda Soret ($\lambda_{exc} = 418$ nm) e a primeira banda Q ($\lambda_{exc} = 515$ nm). Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados usando uma solução de *meso*-tetra(fenil)porfirina, **H₂TPP**, em diclorometano previamente desaerado como padrão ($\phi_{std} = 0,150$) e a relação:

$$\Phi = \Phi_{std}(A_{std}/A)(I/I_{std})$$

Onde **A_{std}** e **A**, **I_{std}** e **I** são as absorbâncias no comprimento de onda de excitação e a banda de fluorescência integrada do padrão e da amostra, respectivamente.

Os cálculos teóricos foram realizados ao nível semi-empírico usando o programa **HyperChem™ 8.0**. Estruturas moleculares foram obtidas através da otimização de geometria completa usando um campo de força (**MM+**) e a distribuição de carga calculada pelo método semi-empírico **ZINDO/S**. Um gradiente conjugado de $1,0 \times 10^{-3}$ kcal.Å⁻¹.mol⁻¹ foi definido como critério de convergência. A tolerância de convergência (**SCF**) foi de $1,0 \times 10^{-5}$ kcal.mol⁻¹ em todos os cálculos de RHF. Propriedades eletrônicas e de orbitais moleculares foram calculadas utilizando o método **ZINDO/S**, considerando 10 orbitais ocupados (**HOMO**) e 10 desocupados (**LUMO**).

Os espectros na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 usando amostras na forma de filmes finos, obtidas dispersando-se uma solução 3×10^{-6} M da porfirina em DCM

sobre placas (janelas) de NaCl. Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e COSY 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX 300 ou 500 MHz (^1H -RMN) e 75 MHz (^{13}C -RMN), respectivamente. Todos os deslocamentos químicos foram medidos utilizando-se o sinal residual do $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (**TMS**) como referência.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGStat30, utilizando-se um eletrodo de trabalho de platina previamente polido, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/Ag^+ (**0,010 M de AgNO_3 em acetonitrila, TBAClO_4 0,10 M**) como referência. As soluções de porfirina foram preparadas em DCM anidro e do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno em DMF anidro, utilizando-se TBAClO_4 0,10 M como eletrólito suporte. Todos os processos redox foram confirmados por estudos de espectroeletroquímica na região do UV-vis, usando um potenciostato/galvanostato PAR 283, para o controle dos potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho (**minigrid de ouro**)¹⁴⁹, o espectrofotômetro HP-8453A citado anteriormente e uma cela eletroquímica de camada delgada (0,2 mm) montado numa cubeta de quartzo de 10,0 mm.

3.3. Síntese do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

O composto **HBNT** foi sintetizado segundo a metodologia já descrita na literatura por Hörner e colaboradores.¹⁵⁰

Esquema 19. Reação de preparação do composto **HBNT** por condensação da (4-nitrofenil)anilina.

Procedimento geral: Dissolver a **4-nitroanilina** (21,5 g; 155 mmol) em **HCl concentrado** (40 mL) e esfriar esta solução até 0 °C. Em seguida, adicionar o nitrito de sódio (5,4 g; 78 mmol) para promover a diazotação da anilina na mistura reacional. Após 20 minutos, neutralizar com uma solução saturada de acetato de sódio (**CH₃COONa**). Isolar o precipitado amarelo-claro por filtração, lavar com água e purificar por recristalização em uma mistura de THF/*n*-hexano (1:1; v/v).

1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT: UV-vis (MeOH): λ_{max} nm (log ϵ), 399 (4,25). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ , ppm 7,58 (d, 4H, J = 9,0 Hz), 8,33 (d, 4H, J = 9,0 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ , ppm 192,9, 163,6, 162,7, 149,6. MS (ESI) m/z 288,2 (teórico [M + H]⁺ 288,1). IV (filme disperso em NaCl): $\nu_{\text{N-H}}$ 3200 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H}}$ 3030 cm⁻¹, $\delta_{\text{ax NO}_2}$ 1222 cm⁻¹. Rendimento: 14,90 g (69%). Teórico C₁₂H₉N₅O₄; C: 50,18%; H: 3,16%; N: 24,38%. Exp.: C: 50,20%; H: 3,18%; N: 24,37%.

3.4. Síntese da 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MNTPP

A porfirina substituída com grupo nitro na posição *meso*-aril da porfirina **H₂MNTPP** foi sintetizada utilizando-se a metodologia descrita por Luguya e colaboradores⁵⁴, utilizando ácido trifluoroacético (**TFA**) e nitrito de sódio (**NaNO₂**).

Esquema 20. Reação de nitração para obtenção da porfirina com substituinte *meso*-(4-nitrofenil), pela reação da **H₂TPP** com **NaNO₂**, respectivamente.

Procedimento Geral: Adicionar **NaNO₂** sólido (0,256 g; 3,72 mmol; 1,8 equivalentes) a uma solução em **TFA** (80 mL) da **H₂TPP** (1,28 g; 2,08 mmol; 1,0 equivalente), a temperatura ambiente. Após reagir o tempo necessário para o processo de nitração (3 minutos), interromper a reação pela adição de **H₂O** (~300 mL) e extrair a mistura com **DCM** (3 x 50 mL), lavar com solução saturada de **NaHCO₃** e secar com **Na₂SO₄** anidro. Purificar a porfirina por filtração em uma coluna curta de sílica-gel (**60-120 Mesh, 5,0 cm de altura**), usando DCM como eluente e recristalizar em uma mistura de DCM/MeOH (1:1; v/v).

5-(4-nitrofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MNTPP: UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} nm (log ϵ), 420 (5,42), 517 (4,78), 554 (4,59), 592 (4,40) e 649 (4,37). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ , ppm -2,78 (s, 2H), 7,79 (m, 9H), 8,23 (m, 6H), 8,42 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 8,66 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 8,75 (d, 2H, J = 4,8 Hz), 8,87 (s, 4H), 8,91 (d, 2H, J = 4,8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ , ppm 146,5, 145,9, 140,1, 138,2, 135,3, 132,0, 130,5, 131,2, 128,8, 127,9, 127,4, 127,1, 121,1, 118,8, 115,0, 111,4. MS (ESI) m/z 660,5 (teórico [M + H]⁺ 660,5). IV (filme disperso em NaCl): $\nu_{\text{N-H}}$ 3495 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H}}$ 3131 cm⁻¹, δ_{ax} NO₂ 1439 cm⁻¹. Rendimento: 0,620 g (48%). Teórico C₄₄H₂₉N₅O₂•H₂O; C: 80,10%; H: 4,43%; N: 10,62% Exp.: C: 79,95%; H: 4,44%; N: 10,33%.

3.5. Síntese da 5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MATPP

A porfirina funcionalizada com grupo amino na posição *meso*-aril **H₂MATPP** do anel porfirínico foi sintetizada pela redução do derivado porfirínico contendo grupo nitro, utilizando-se **SnCl₂•2H₂O/HCl concentrado**, segundo metodologia descrita na literatura.⁵⁴

Esquema 21. Reação de redução para obtenção da porfirina com substituinte *meso*-(4-aminofenil), pela reação da *meso*-(4-nitrofenil)porfirina com SnCl₂•2H₂O.

Procedimento Geral: Adicionar lentamente **SnCl₂•2H₂O** sólido (0,204 g; 0,906 mmol; 6,0 equivalentes) em uma solução em **HCl concentrado** (10 mL) da **nitro(fenil)porfirina** (0,100 g; 0,151 mmol; 1,0 equivalente), e manter a mistura reacional sob agitação por 1 hora em refluxo a 65 °C, sob atmosfera inerte de **N₂**. Neutralizar a mistura reacional com solução de **NH₄OH** e extrair a mistura com **DCM** (3 x 25 mL). Lavar a fase orgânica com **H₂O** e secar com **Na₂SO₄** anidro. Purificar a porfirina por cromatografia em uma coluna curta de alumina neutra (**5,0 cm de altura**) utilizando-se DCM como eluente e recrystalizar em MeOH (1:1; v/v).

5-(4-aminofenil)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MATPP: UV-vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ), 417 (5,40), 515 (4,72), 551 (4,40), 590 (4,23) e 646 (4,08). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ , ppm -2,74 (s, 2H), 4,02 (s, 2H), 7,09 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 7,77 (m, 9H), 8,02 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 8,23 (m, 6H), 8,84 (s, 4H), 8,86 (d, 2H, J = 4,8 Hz), 8,96 (d, 2H, J = 4,8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ , ppm 145,2, 143,3, 141,0, 137,3, 136,5, 134,9, 132,2, 130,2, 127,4, 126,2, 120,3, 119,9, 113,8. MS (ESI) m/z 630,5 (teórico [M + H]⁺ 630,5). IV (filme disperso em NaCl): $\nu_{\text{N-H}}$ 3500 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H}}$ 3022 cm⁻¹. Rendimento: 0,054 g (54%). Teórico C₄₄H₃₁N₅•0,5H₂O; C: 83,92%; H: 4,96%; N: 11,12%. Exp.: C: 82,75%; H: 5,01%; N: 11,12%.

3.6. Síntese da 5-(1-(4-fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MTTPP

A porfirina com substituinte (4-nitrofenil)triazeno na posição *meso*-aril **H₂MTTPP** do anel porfirínico foi sintetizada pela reação de condensação entre a respectiva amino-porfirina e o sal de diazônio da 4-nitroanilina, utilizando-se o método descrito por Hörner e colaboradores.¹⁵⁰

Esquema 22. Reação de condensação para obtenção da porfirina com substituinte (4-nitrofenil)triazeno, pela reação do (4-nitrofenil)diazônio com *meso*-(4-aminofenil)porfirina.

Procedimento Geral: Dissolver a **4-nitroanilina** (0,087 g; 0,630 mmol; 10,0 equivalentes) em **HCl concentrado** (10 mL), esfriar a solução a 0 °C em banho de gelo e sal e então adicionar lentamente uma solução aquosa de **NaNO₂** (0,045 g; 0,660 mmol; 10,5 equivalentes) e manter sob agitação constante por aproximadamente 20 minutos, de modo a obter o sal de diazônio. Em seguida, adicionar lentamente uma solução em **CH₃COOH** (10 mL) da **aminoporfirina correspondente** (0,040 g; 0,063 mmol; 1,0 equivalente) sobre a solução de sal de diazônio. Após 20 minutos, neutralizar a mistura reacional com solução de **NH₄OH** até pH 6,0 e extrair a mistura com **DCM** (3 x 30 mL). Purificar a porfirina primeiramente por cromatografia em coluna de sílica-gel (**60-120 Mesh**), utilizando-

se uma mistura de DCM/*n*-hexano (1:1; v/v), seguido de uma placa preparativa TLC (sílica-gel), utilizando a mesma mistura de solventes como eluente e finalmente recrystalizar em uma mistura de DCM/MeOH (1:1/ v/v).

5-(1-(4-fenil)-3-(4-nitrofenil)triazeno)-10,15,20-tri(fenil)porfirina, H₂MTTPP: UV-vis (CH₂Cl₂): λ_{max} nm (log ϵ), 351 (5,10), 421 (5,45), 516 (4,45), 554 (4,36), 592 (4,08) e 650 (4,01). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ , ppm -2,76 (s, 2H), 7,47 (d, 2H, J = 9,1 Hz), 7,55 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 7,77 (m, 9H), 7,95 (d, 2H, J = 9,0 Hz), 8,23 (d, 6H, J = 6,0 Hz), 8,43 (d, 2H, J = 9,1 Hz), 8,85 (s, 4H), 8,89 (d, 2H, J = 4,9 Hz), 8,90 (d, 2H, J = 4,9 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ , ppm 192,6, 164,1, 162,9, 148,9, 147,8, 142,2, 134,8, 134,2, 132,2, 130,9, 128,3, 126,7, 126,0, 125,3, 118,2, 117,7, 113,0, 110,7. MS (ESI) m/z 779,5 (teórico [M + H]⁺ 779,5). IR (filme disperso em NaCl): $\nu_{\text{N-H}}$ 3452 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-H}}$ 2974 cm⁻¹, δ_{ax} NO₂ 1167 cm⁻¹. Rendimento: 0,010 g (25%). Teórico C₅₀H₃₄N₈O₂•H₂O; C: 77,10%; H: 4,40%; N: 14,39%. Exp.: C: 75,36%; H: 4,45%; N: 14,06%.

Capítulo 4 – Discussão dos Resultados

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. ANÁLISE ELEMENTAR (CHN%) E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

4.1.1. Análise Elementar (CHN%)

Um resumo dos resultados das análises elementares dos compostos sintetizados (triazeno e porfirinas base-livre) está listado na **Tabela 2**. Apesar da diferença encontrada em alguns dos valores na análise elementar de CHN%, as demais técnicas de caracterização como, por exemplo, análise por ^1H -RMN, foram consistentes com as estruturas propostas para todos os compostos desta tese, dentro do erro experimental de 0,4 a 0,5%.

Tabela 2. Resultados de análise elementar dos compostos.

Composto	%C exp.	%H exp.	%N exp.	M.M.
Fórmula Molecular	(calc.)	(calc.)	(calc.)	(g/mol)
H₂MNTPP C ₄₄ H ₂₉ N ₅ O ₂ •H ₂ O	79,95 (80,10)	4,44 (4,43)	10,33 (10,62)	659,23
H₂MATPP C ₄₄ H ₃₁ N ₅ •0,5H ₂ O	82,75 (83,92)	5,01 (4,96)	11,12 (11,12)	629,25
H₂MTTPP C ₅₀ H ₃₄ N ₈ O ₂ •H ₂ O	75,36 (77,10)	4,45 (4,40)	14,06 (14,39)	778,28
HBNT C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₄	50,20 (50,18)	3,18 (3,16)	24,37 (24,38)	287,10

4.1.2. Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas, mais especificamente a de ionização por “spray eletrolítico” ou simplesmente *electrospray* (ESI-MS), em conjunto com a técnica em sequência ou *tandem* ESI-MS/MS, pode ser utilizada mesmo para a análise estrutural de compostos relativamente instáveis termicamente e de elevada polaridade e massa molecular.¹⁵¹⁻¹⁵⁴ Basicamente, no processo de *electrospray*, um aerossol de microgotículas altamente carregadas é criado passando-se um fluxo contínuo de solução por um tubo extremamente fino onde é aplicado um potencial elétrico elevado. A solução é expelida do tubo capilar como gotas eletricamente carregadas, as quais têm sua razão carga-volume aumentadas pela evaporação do solvente até atingir o limite de estabilidade das mesmas. Quando a densidade de carga excede a tensão superficial do líquido, ocorre um fenômeno conhecido como explosão coulômbica ou de fissão da gota. Assim, gotículas cada vez menores são produzidas até que passe a conter um único íon, que eventualmente passa para o estado gasoso com a evaporação de todo o solvente. No caso de amostras de compostos neutros, a formação de íons é induzida pela adição de ácidos ou de bases.

A ESI-MS é uma técnica que pode ser empregada para a análise de amostras contendo desde moléculas simples e complexos de metais de transição, até moléculas complexas e de alto peso molecular. De fato, pode ser convenientemente empregado na identificação e sequenciamento de proteínas, sistemas dendriméricos e biomoléculas, dentre outras espécies¹⁵⁵⁻¹⁵⁸, onde o mesmo tipo de análises tende a ser muito complicada por técnicas tais como RMN de ^1H e ^{13}C .

O desenvolvimento de novas técnicas de espectrometria de massas para a identificação e análise estrutural de macromoléculas sintéticas e biomoléculas tem sido alvo de grande interesse em diversas áreas de pesquisa, principalmente após os estudos de Fenn e colaboradores¹⁵⁹, fazendo com que se obtenham melhores resultados nas separações e identificação mais precisa de íons. Além disso, a técnica de ESI-MS também vem sendo amplamente utilizada em estudos de mecanismos de reações orgânicas no estado gasoso, além de mecanismos de reações de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos.⁹⁷

As porfirinas são macrociclos aromáticos muito estáveis que tendem a não sofrer reações de fragmentação a não ser que possuam substituintes lábeis ou ligações mais fracas. Considerando-se as triazeno-porfirinas, o grupo (4-nitrofenil)triazeno pode ser um sítio susceptível a reações de fragmentação, sendo importante conhecer o comportamento dessa classe de moléculas em espectrometria de massas, na ausência da porfirina. Dessa forma, será possível analisar de modo mais adequado o comportamento daquelas moléculas por comparação.

4.1.2.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

O espectro de massas do **HBNT**, juntamente com a análise do espectro de massas da **(4-nitro)anilina** (material de partida) no modo ESI(+)-MS são mostrados na **Figura 18**. Pode-se observar a presença de três picos para o triazeno **HBNT**, sendo o pico em m/z 288 correspondente ao íon molecular mono-protonado **HBNTH⁺**, enquanto que o fragmento em m/z 139 pode ser atribuído a (4-nitro)anilina protonada (espectro ESI(+)-MS do material de partida 4-(nitrofenil)anilina na **Figura 18a**) e em m/z 122 a uma espécie (4-nitro)fenil radicalar positivamente carregada (**Figura 18a**). Nota-se que a intensidade do pico molecular do **HBNT** é relativamente menor que dos picos correspondentes aos fragmentos, indicando que o **HBNT** não é muito estável no estado gasoso. É interessante notar que a simples fragmentação deste triazeno pode levar a formação de um fragmento contendo o cátion diazônio (**-N⁺≡N**) de m/z 150, e outro fragmento neutro contendo o grupo amina (**-NH₂**) que deve ser facilmente protonado na fonte gerando a espécie catiônica em m/z 139. Esta espécie tende a ser bastante estável, em contraste com o cátion (4-nitrofenil)diazônio que tende a se decompor liberando **N₂** neutro e o cátion radicalar nitro-substituído com m/z 122, como é mostrado no **Esquema 23**.

Figura 18. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da (4-nitro)anilina, **(2a)** ESI(+)-MS/MS da (4-nitro)anilina (material de partida) e **(b)** espectro ESI(+)-MS do triazeno HBNTH^+ , ambas em MeOH e 0,1% de ácido fórmico.

Esquema 23. Mecanismo de fragmentação proposto para o triazeno HBNTH^+ , no modo ESI(+)-MS.

4.1.2.2. Porfirinas *meso*-aril-substituídas

O espectro de massas da porfirina **H₂TPP** no modo ESI(+)-MS, mostrado na **Figura 19**, apresenta um único pico, em m/z 615 correspondente ao íon molecular mono-protonado **H₂TPPH⁺** (**Figura 19-1a**), juntamente da ampliação do pico referente ao íon molecular em m/z 615, para melhor visualização do seu padrão isotópico (**Figura 19 – 2a**). Quando é monitorado o pico em m/z 615 e submetido à fragmentação (MS/MS) podemos observar um pico em m/z 538, que pode ser atribuído a uma espécie radicalar positivamente carregada do anel porfirínico (**Figura 19b**), pela perda de uma fenila neutra ($-\text{C}_6\text{H}_5$), como é mostrado no **Esquema 24**.

Figura 19. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da **H₂TPPH⁺**, (2a) padrão isotópico do íon molecular **H₂TPPH⁺** e (b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular **H₂TPPH⁺**, em m/z 615, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.

Esquema 24. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina H_2TPPH^+ , no modo ESI(+)-MS.

Esta análise de ESI(+)-MS da *meso*-tetra(fenil)porfirina (H_2TPP) foi efetuada para se ter certeza do seu perfil de fragmentação, podendo assim posteriormente comparar com os resultados obtidos para as porfirinas H_2MNTPP , H_2MATPP e H_2MTTPP , respectivamente.

Os espectros de massas das porfirinas nitrofenil-substituída (H_2MNTPP) e aminofenil-substituída (H_2MATPP) no modo ESI(+)-MS são mostrados na **Figuras 20 e 21**, juntamente da ampliação dos picos referentes aos íons moleculares em m/z 660 (**Figura 20 – 2a**) e m/z 630 (**Figura 21 – 2a**), para melhor visualização do padrão isotópico. Estas porfirinas apresentam quatro picos em cada um dos espectros de massas, sendo os picos de maior intensidade relativa em m/z 660 para o nitro-derivado e em m/z 630 para o amino-derivado, respectivamente, correspondentes aos íons moleculares mono-protonados $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$ (**Figura 20 - 1a**) e $\text{H}_2\text{MATPPH}^+$ (**Figura 21 - 1a**).

Para a porfirina H_2MNTPP , quando é monitorado o pico em m/z 660 e submetido à fragmentação (MS/MS) podemos observar um pico em m/z 615 (**Figura 20 – 1b**), que pode ser atribuído a uma espécie positivamente carregada do anel

porfirínico, pela saída do radical nitro (**NO₂·**). O próximo pico oriundo da fragmentação em *m/z* 615 (MS/MS/MS) é observado um pico em *m/z* 538, que pode ser atribuído a uma espécie positivamente carregada do anel porfirínico, gerado pela perda de uma fenila neutra (**-C₆H₅**), como observado para a porfirina **H₂TPP** (**Figura 20 - 2b**), como é mostrado no mecanismo de fragmentação proposto no **Esquema 25**.

Figura 20. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$ em m/z 660, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $\text{H}_2\text{MNTPPH}^+$, em m/z 660 e (2b) espectro ESI(+)-MS/MS/MS do íon em m/z 615, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.

Esquema 25. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina **H₂MNTPPH⁺**, no modo ESI(+)-MS.

Para a amino-porfirina **H₂MATPP**, pode ser esperado para a espécie mono-protonada observada **H₂MATPPH⁺** no estado gasoso a perda do grupo amino na forma neutra (**-NH₂**), quando fosse monitorado o pico em $m/z\ 630$ e submetido à fragmentação (MS/MS), gerando assim uma espécie radicalar carregada positivamente com $m/z\ 614$, seguido da perda de uma fenila neutra (**-C₆H₅**), gerando uma espécie radicalar estável carregada positivamente, similar à observada na fragmentação da porfirina **H₂TPP** (**Esquema 26a**).

As evidências experimentais dos espectros de massas da **H₂MATPP** mostram que isto não é possível. O que realmente ocorre após o monitoramento do pico em $m/z\ 630$ seguido da fragmentação (MS/MS) é a presença de três picos em $m/z\ 614$, 553 e 538 (**Figura 21 - 1b**). O primeiro pico em $m/z\ 614$ pode ser atribuído a uma espécie positivamente carregada do anel porfirínico gerado pela perda do grupo amino na forma neutra (**-NH₂**). O segundo pico ($m/z\ 553$) pode ser atribuído a uma espécie positivamente carregada do anel porfirínico contendo uma metila (**CH₃**) oriunda da fragmentação de um dos anéis fenila periféricos, seguido do terceiro pico ($m/z\ 538$) que pode ser atribuído a uma espécie radicalar positivamente carregada do anel porfirínico, similar ao observado na porfirina **H₂TPP** (**Figura 21 - 2b**), como é mostrado no **Esquema 26b**.

Figura 21. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $H_2MATPPH^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $H_2MATPPH^+$ em m/z 630, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $H_2MATPPH^+$, em m/z 630 e (2b) espectro ESI(+)-MS/MS/MS do íon em m/z 553, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.

(A)

(B)

Esquema 26. (A) Mecanismo de fragmentação possível para a porfirimina $H_2MATPPH^+$, no modo ESI(+)-MS, caso ocorresse a perda do grupo amino neutro periférico e (B) mecanismo de fragmentação proposto para a porfirimina $H_2MATPPH^+$ de acordo com os dados experimentais obtidos nos espectros de massas, no modo ESI(+)-MS, respectivamente.

O espectro de massas da porfirina **H₂MTTPP** no modo ESI(+)-MS, mostrado na **Figura 22**, apresenta um único pico, em m/z 779 correspondente ao íon molecular mono-protonado **H₂MTTPPH⁺**, juntamente da ampliação do pico referente ao íon molecular em m/z 779 (**Figura 22 – 2a**), para melhor visualização do padrão isotópico. Quando é monitorado o pico em m/z 779 e submetido à fragmentação (MS/MS) podemos observar dois picos no espectro de ESI(+)-MS/MS (**Figura 22 - 1b**), juntamente da ampliação dos picos referentes aos íons moleculares em m/z 629 e m/z 614 (**Figura 22 – 2b**), para melhor visualização do padrão isotópico.

O primeiro pico em m/z 629 pode ser atribuído a uma espécie radicalar positivamente carregada gerada pela perda de um grupo (4-nitrofenil)diazônio neutro (**Esquema 27A**), seguido do segundo pico em m/z 614 que pode ser atribuído a uma espécie radicalar positivamente carregada da porfirina gerada pela perda de uma espécie radicalar de **NH[•]** (**Esquema 27A**). Outra proposta que pode ser fundamentada é de que este grupo (4-nitrofenil)diazônio neutro possa estar desproporcionado em duas espécies, ou seja, uma espécie radicalar do 4-nitrofenil e em nitrogênio molecular (**N₂**) (**Esquema 27B**).

Figura 22. (1a) Espectro de massas ESI(+)-MS da $H_2MTTPPH^+$, (2a) padrão isotópico do íon molecular $H_2MTTPPH^+$ em m/z 779, (1b) espectro ESI(+)-MS/MS do íon molecular $H_2MTTPPH^+$, em m/z 779 e (2b) padrão isotópico dos fragmentos gerados em m/z 629 e m/z 614, ambos em metanol e 0,1% de ácido fórmico.

Esquema 27. Mecanismo de fragmentação proposto para a porfirina $\text{H}_2\text{MTTPPH}^+$ de acordo com os dados experimentais obtidos nos espectros de massas, no modo ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS, sendo em **(A)** perda de um grupo (4-nitrofenil)diazônio neutro e **(B)** espécie radicalar do 4-nitrofenil e nitrogênio, respectivamente.

Após a análise do espectro de massas da H_2MTTPP , pode-se constatar a ausência dos picos em m/z 139 e m/z 122, sendo o primeiro correspondente a (4-nitro)anilina protonada e o segundo pico a uma espécie (4-nitro)fenil radicalar positivamente carregada, como já foi observado para a molécula do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (**Figura 18**).

Devido a ausência destes fragmentos no espectro de ESI(+)-MS da porfirina H_2MTTPP , podemos dizer que o anel porfirínico é preferencialmente protonado do que o (4-nitrofenil)triazeno e a molécula pode ser considerada estável na fase gasosa e que somente ocorre a saída do grupo (4-nitrofenil)diazônio quando o íon molecular em m/z 779 é submetido à fragmentação, gerando uma espécie radicalar

de um amino-derivado e uma espécie radicalar carregada positivamente da porfirina (**Esquema 27**).

Um resumo dos resultados das análises de espectrometria de massas ESI-(+)-MS dos compostos sintetizados (triazeno e porfirina base-livre) com seus respectivos valores de m/z observados está listado na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores observados de m/z para o triazeno **HBNT** e das porfirinas.

Composto (F.M.)	$[M + H]^+$ exp.	M.M. (g/mol)
H₂TPP C ₄₄ H ₂₉ N ₄	615,3	614,55
H₂MNTTPP C ₄₄ H ₂₉ N ₅ O ₂	660,3	659,23
H₂MATPP C ₄₄ H ₃₁ N ₅	630,2	629,25
H₂MTTPP C ₅₀ H ₃₄ N ₈ O ₂	779,5	778,28
HBNT C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₄	288,2	287,10

Estão sendo programados estudos mais aprofundados de espectrometria de massas das triazeno-porfirinas, de modo a se ter informações mais detalhadas a respeito da estabilidade, do padrão de fragmentação, bem como dos sítios de protonação via **TWIN-MS** (*travelling wave ion mobility mass spectrometry*).¹⁶⁰

Capítulo 5 – Espectroscopia Eletrônica

5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A espectroscopia eletrônica é uma poderosa ferramenta na identificação de compostos porfirínicos, tendo-se em vista que os mesmos apresentam bandas características intensas na região do ultravioleta/visível (bandas Soret e Qs).¹⁶¹ Cada espécie seja ela uma base-livre, ou respectivos derivados metalados ou protonados, apresentam suas peculiaridades. Isso se deve a simetria molecular e ao grau de interação dos diferentes metais com o anel porfirínico, que é influenciado pelo estado de oxidação e as características intrínsecas de cada metal. Além disso, deve-se considerar a contribuição dos grupos substituintes do anel, bem como dos ligantes axiais. No caso das triazeno-porfirinas, grupos triazenos periféricos também são cromóforos e apresentam bandas características de absorção na região do UV-vis. Todavia, o espectro depende do equilíbrio ácido-base envolvendo o grupo triazeno, seja se os compostos estão protonados ou desprotonados, levando ao aparecimento de bandas na faixa de 190 a 700 nm. Os espectros das porfirinas metaladas se caracterizam pela presença de duas bandas entre 500 e 700 nm, denominadas bandas Qs. Enquanto a banda Soret corresponde a uma transição totalmente permitida, as bandas Qs se referem a transições quasi-permitidas.¹⁶¹

Os estudos dos espectros eletrônicos das porfirinas e metaloporfirinas foram realizados por Gouterman e colaboradores.¹⁶¹ Segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais a_{1u} e a_{2u} (π , **HOMO**) encontram-se completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria e_g (π^* , **LUMO**). Os dois orbitais preenchidos possuem energias muito próximas, podendo haver inversão da posição relativa desses orbitais, dependendo do metal central que está coordenado ao anel da porfirina (**Figura 23**). Os estados excitados de menor energia

resultam da promoção de um elétron daqueles orbitais para o orbital e_g , gerando assim dois estados de simetria E_u , com energias próximas. Contudo, a interação entre estes dois estados excitados provoca o desdobramento dos mesmos, gerando um estado de menor e outro de maior energia, respectivamente. Os diagramas de orbitais moleculares na **Figura 24** são válidos para porfirinas com simetria D_{4h} , no caso, as metaloporfirinas, nas quais se observa uma transição intensa na região de 400 nm (**banda B ou Soret**) e mais duas transições na região de 500 a 700 nm (**bandas Qs**).¹⁶²

No caso das porfirinas base-livre, a diminuição da simetria para D_{2h} provoca a quebra da degenerescência do estado E_u , desdobrando-o em suas componentes nas direções x e y. Este fato leva ao aparecimento de quatro bandas na região do visível (**Figura 23b**), com os espectros apresentando, em ordem decrescente de energia e intensidade, bandas na região de 400 nm (**banda B ou Soret**) e mais quatro bandas na região de 450 a 750 nm (**bandas $Q_{x(0-0)}$ e $Q_{y(0-0)}$, e suas respectivas bandas vibrônicas $Q_{x(1-0)}$ e $Q_{y(1-0)}$**).¹⁶³

Figura 23. (a) Simetria e distribuição da densidade eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira de porfirinas e (b) o respectivo diagrama de orbitais de fronteira de porfirinas base-livre (D_{2h}) e metaladas (D_{4h}), segundo Gouterman e colaboradores.¹⁶¹

Figura 24. Diagrama de orbitais moleculares e os estados espectroscópicos da porfirina, com simetria D_{4h} . São indicadas na figura as transições eletrônicas correspondentes às bandas da região do ultravioleta, Soret e Qs.¹⁶²

5.1. Espectros Eletrônicos de Absorção

5.1.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

De maneira geral, os triazenos apresentam bandas características na região do ultravioleta (transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ referentes aos grupos aromáticos) e bandas na região do visível, que correspondem às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, que podem ser atribuídas à cadeia diazoamínica ($-\text{N}(\text{H})-\text{N}=\text{N}-$), respectivamente (**Figura 25**).

Estes compostos podem ser desprotonados pela adição de uma base como, por exemplo, **NaOH**, **KOH** ou até mesmo **Et₃N**, formando o ânion triazenido em solução, provocando mudanças no espectro eletrônico de absorção. A adição de algumas gotas de uma solução metanólica de **KOH** ao triazeno **HBNT** (**vermelho**) provoca o aparecimento de uma banda intensa em aproximadamente 520 nm, com **log ϵ = 4,36**. Esta nova banda pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga **triazenido** $\rightarrow$ **NO₂(π^*)** (**azul**) (**Figura 25**).¹⁶⁴

Figura 25. Espectros eletrônicos em solução de MeOH da espécie **HBNT (vermelho)** e do **ânion BNT⁻ (azul)** obtido pela adição de uma solução metanólica saturada de KOH. O espectro eletrônico da **(4-nitro)anilina (preto)** e **(4-nitro)anilina contendo KOH (verde)** estão sobrepostos, não sofrendo alterações pela adição de base e são mostrados na mesma figura para fins comparativos.

5.1.2. Porfirinas *meso*-aril-substituídas contendo grupos **NO₂** ou **NH₂**

De maneira geral, porfirinas nitro-substituídas possuem maior deslocamento das bandas Soret e Qs para região de menor energia (**vermelho**), fato este atribuído ao caráter receptor dos grupos **NO₂**. Em contraste, porfirinas contendo grupos **NH₂**, apresentam suas bandas Soret e Qs mais deslocadas para região de maior energia (**preto**) que os derivados nitro-substituídos devido ao seu maior caráter doador eletrônico. Na **Figura 26** são mostrados os espectros eletrônicos das porfirinas de partida (**H₂TPP**, **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**) para comparação. A banda Soret destas porfirinas base-livre pode ser observada na faixa de 417 a 425 nm, enquanto que as bandas Qs são observadas na região de 500 a 700 nm, em ambos os casos.

Figura 26. Espectros eletrônicos da porfirina **H₂TPP** (azul), **H₂MNTTP** (vermelho) e da porfirina **H₂MATPP** (preto), respectivamente, em solução de DCM.

5.1.3. Porfirina *meso*-aril-(triazeno)substituída

Sabendo que o grupo (4-nitrofenil)triazeno apresenta bandas na região entre 300 a 400 nm (região do ultravioleta) e que porfirinas apresentam bandas na região de 400 a 430 nm, correspondentes as bandas Soret e entre 500 a 700 nm, correspondentes às bandas Qs, podemos agora discutir o espectro de absorção eletrônica referente a triazeno-porfirina **H₂MTTPP**.

Na **Figura 27** são mostrados os espectros de absorção da triazeno-porfirina **H₂MTTPP**, em solução de **(a)** DCM e **(b)** MeOH, contendo os espectros de absorção

da porfirina na forma neutra (**preto**) e na forma do ânion **H₂MTTPP** ânion (**vermelho**), respectivamente.

Figura 27. Espectros eletrônicos da espécie **H₂MTTPP** (**preto**) e pela adição de uma solução metanólica saturada de KOH, observando a formação da espécie **H₂MTTPP** ânion (**vermelho**), ambas em solução de **(a)** DCM e **(b)** MeOH.

Para o derivado da triazeno-porfirina **H₂MTTPP (Figura 27a)**, percebe-se uma banda intensa em aproximadamente 351 nm, atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo (4-nitrofenil)triazeno periférico da porfirina. A banda Soret da porfirina base-livre pode ser observada em 421 nm, enquanto que as bandas Qs são observadas na região de 500 a 700 nm, respectivamente. No caso da **H₂MTTPP ânion (vermelho)**, é observado o surgimento de uma banda de transferência de carga situada em aproximadamente 520 nm (**log ϵ = 4,80**) quando se adiciona uma solução de base, sendo esta também atribuída à mesma transição presente no íon triazenido **BNT⁻ ânion** na forma livre (**triazenido $\rightarrow$ NO₂(π^*)**), ocorrendo perturbações significativas no deslocamento e na absorptividade molar da banda Soret da porfirina (**Figura 27**).

Um resumo de todas as bandas de absorção da **(4-nitro)anilina (4-NO₂A)**, do triazeno **HBNT** e das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP** são listados na **Tabela 4**, assim como suas respectivas absorptividades molares em unidades de logaritmo decimal.

Tabela 4. Bandas de absorção **(4-nitro)anilina (4-NO₂A)**, do triazeno **BNT** e **BNT⁻ ânion**, em solução de MeOH e das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP**, **H₂MTTPP** e **H₂MTTPP ânion** (nm; log ϵ), em solução de DCM, respectivamente.

Composto	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	Soret	$Q_x (1-0)$	$Q_x (0-0)$	$Q_y (1-0)$	$Q_y (0-0)$
H₂TPP	-----	-----	417 (5,40)	514 (4,73)	549 (4,36)	589 (4,21)	645 (4,13)
H₂MNTPP	-----	-----	420 (5,42)	517 (4,78)	554 (4,59)	592 (4,40)	649 (4,37)
H₂MATPP	-----	-----	417 (5,40)	515 (4,72)	551 (4,40)	590 (4,23)	646 (4,08)
H₂MTTPP	-----	351 (5,10)	421 (5,45)	516 (4,45)	554 (4,36)	592 (4,08)	650 (4,01)
H₂MTTPP	-----	352 (5,11)	419 (5,34)	518 (4,78)	557 (4,53)	592 (4,20)	651 (4,03)
ânion							
HBNT	-----	399 (4,25)	-----	-----	-----	-----	-----
BNT⁻	-----	520 (4,36)	-----	-----	-----	-----	-----
ânion							
4-NO₂A	370 (4,28)	-----	-----	-----	-----	-----	-----

5.2. Propriedades Ácido-Base

Dois dos nitrogênios pirrólicos do anel das porfirinas base-livre podem ser protonados provocando significativas mudanças espectrais, como pode ser observado na titulação espectrofotométrica das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, mostradas nas **Figuras 28 e 29**. À medida que se diminui o pH, foi observado o deslocamento da banda Soret na faixa de 417 a 440 nm, enquanto que as quatro bandas Qs desaparecem dando lugar a duas bandas na faixa de 600 a 700 nm, sendo que a banda observada em aproximadamente 660 nm contém forte indício de transferência de carga. No caso da porfirina **H₂MTTPP**, quando o pH é aumentado, observa-se uma diminuição da intensidade da banda

Soret em 421 nm e o surgimento da banda de transferência de carga em aproximadamente 520 nm (**Figura 29**).

Os valores dos pKa's do anel das porfirinas foram determinados, considerando-se um equilíbrio envolvendo dois prótons¹⁶⁵, no caso da porfirina, e um próton da unidade diazoamínica^{166,167}, como mostrado nas **Equações I a IV**, sendo a equação IV somente válida para equilíbrios ácido-base que envolvem dois prótons simultâneos (2H⁺).

Protonação simultânea de dois prótons para porfirinas

Desprotonação para triazenos

$$\log (A_x - A_{\#}) / (A_0 - A_x) = \text{pKa} - 2\text{pH} \quad (\text{Eq. IV})$$

Onde:

A_x é a absorbância num determinado valor de pH no comprimento de onda onde está sendo realizado a análise;

A_# é a absorbância da espécie protonada e;

A₀ é a absorbância da base conjugada (espécie desprotonada);

Figura 28. Espectros UV-vis de uma solução aquosa contendo 20% de MeOH das porfirinas **(a)** H_4TPP^{2+} , **(b)** H_4MNTPP^{2+} e **(c)** H_4MATPP^{2+} , em função do pH, obtido durante titulação com solução de HCl 0,1M, na presença de tampão acetato (pH = 4,75, $[I] = 0,01$ M). Gráfico interno evidenciando a linearidade da reta (pH vs $\log[H_4P^{2+}]$).

Figura 29. Espectros UV-vis de uma solução aquosa contendo 20% de MeOH da porfirina H_4MTTPP^{2+} , (a) durante titulação com solução de HCl 0,1M, na faixa de pH de 6,80 a 1,00, na presença de tampão acetato (pH = 4,75, [] = 0,01 M) com gráfico interno evidenciando a linearidade da reta (pH vs $\log [H_4P^{2+}]$) e (b) H_2MTTPP^- ânion durante a titulação com solução de NH_4OH , na faixa de pH de 6,80 a 13,00, na presença de tampão borato (pH = 9,18, [] = 0,01 M), com gráfico interno evidenciando a linearidade da reta (pH vs $\log [B^-]$), respectivamente.

Portanto, plotando-se um gráfico do logaritmo decimal das razões entre as concentrações em função dos valores de pH, foi obtido uma reta cujo coeficiente linear é igual ao pKa para cada uma das espécies, tanto na forma ácida como para forma básica (somente no caso da **H₂MTTPP**).

A maior acidez do anel porfirínico em relação aos dos análogos listados na **Tabela 5** pode ser atribuída a uma maior deslocalização eletrônica e ao maior caráter receptor do substituinte ligado ao macrociclo, que estabiliza a espécie desprotonada (**pKa: NO₂ < (4-nitrofenil)triazeno < H < NH₂**). O valor do pKa para abstrair um próton do grupo (4-nitrofenil)triazeno, gerando a espécie aniônica (4-nitrofenil)triazenido, quando comparado ao 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (**HBNT**) livre, indica uma maior basicidade que pode ser atribuída ao fato da cadeia diazoamínica estar ligada a um grupo fenila com substituinte menos receptor que o grupo nitro e menos conjugada com a porfirina, do que na conjugação da cadeia diazoamínica com os grupos nitrofenil no triazeno livre **HBNT**, fazendo com que a espécie desprotonada **H₂MTTPP ânion** seja menos estabilizada por efeitos de ressonância (base conjugada menos estável) (**pKa: H₂MTTPP ânion > BNT⁻ ânion**).

De acordo com os dados contidos na **Tabela 5**, é possível estimar diferenças quanto à acidez do composto relacionadas tanto ao macrociclo porfirínico como ao grupo triazeno ligado na molécula.

Tabela 5. Valores de pKa para a protonação do anel porfirínico e desprotonação do substituinte triazeno no composto **HBNT** e nas demais porfirinas desta tese, em solução aquosa contendo 20% de MeOH, a temperatura ambiente, onde **H₂TMePP** = *meso*-tetra(toluil)porfirina; **4-H₂TPyP** = *meso*-tetra(4-piridil)porfirina; **3-H₂TPyP** = *meso*-tetra(3-piridil)porfirina; **HBFT** = 1,3-bis(fenil)triazeno; **HBMET** = 1,3-bis(4-toluil)triazeno e **HBNT** = 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, respectivamente (*Obtidos na literatura).¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

Porfirina	pKa	Triazeno	pKa	Porfirina	pKa
4-H₂TPyP	1,80*	HBFT	13,50*	H₂TPP	3,33
3-H₂TPyP	2,20*	HBNT	9,50*	H₂MNTPP	2,94
4-H₂TMeP	4,00*	HBMET	11,50*	H₂MATPP	3,42
H₂MTTPP	3,04	H₂MTTPP	10,92	H₂MTTPP	3,04

5.3. Orbitais Moleculares via Método ZINDO/S

Estudos de modelagem molecular foram realizados a fim de melhorar a compreensão sobre a estrutura eletrônica e as propriedades dos novos derivados porfirínicos contendo o grupo triazeno ligado na periferia da porfirina. As geometrias de todos os compostos foram otimizadas com base na modelagem molecular interativa, utilizando o método **MM+**, e a estrutura eletrônica e distribuição de densidade eletrônica dos estados calculada usando o método semi-empírico ZINDO/S. A **Tabela 6** contém os valores das energias dos orbitais moleculares das porfirinas base-livre **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, do ânion **H₂MTTPP⁻** e do triazeno **HBNT**, com seu respectivo **BNT⁻** ânion, dos três primeiros níveis de mais alta energia ocupados (**HOMO**, **HOMO-1** e **HOMO-2**) e dos três primeiros níveis de mais baixa energia desocupados (**LUMO**, **LUMO+1** e **LUMO+2**), respectivamente, para fins de comparação.

Tabela 6. Valores dos níveis de energia para as porfirinas e do triazeno **HBNT** (em eV).

Composto	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
H₂TPP	-8,125	-6,730	-6,024	-1,428	-1,409	0,055
H₂MNTPP	-8,458	-7,089	-6,413	-2,556	-1,733	-1,701
H₂MATPP	-7,661	-6,660	-5,932	-1,353	-1,319	0,142
H₂MTTPP	-7,990	-6,966	-6,159	-2,806	-1,589	-1,540
HBNT	-9,991	-9,884	-8,892	-2,358	-2,065	-1,332
Ânion	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
H₂MTTPP	-4,955	-4,837	-4,259	0,105	0,221	0,786
BNT⁻	-6,876	-6,427	-4,680	0,459	0,770	2,336

Primeiramente, analisaremos a molécula do **HBNT** e do ânion 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido (**BNT⁻**) livre (**Figuras 30 e 31**).

Os níveis de fronteira **HOMO** (**HOMO** e **HOMO-1**) e **LUMO** (**LUMO**, **LUMO+1** e **LUMO+2**) estão deslocalizados por toda a molécula do **HBNT** (**Figura 30**). O nível **HOMO-2** está, essencialmente, localizado diretamente no anel (4-nitro)fenil mais próximo do grupo diazo (**N=N**) do que no grupo **NH** da molécula (**Figura 30**). O espectro teórico do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (**HBNT**) apresenta uma forte banda em aproximadamente 396 nm (**força do oscilador 0,71**), sendo este associado à transição eletrônica **HOMO** → **LUMO**, que envolve a molécula como um todo (**Figura 30**). A posição desta banda praticamente coincidiu com a transição observada experimentalmente ($\lambda = 399$ nm), podendo ser atribuída a uma transição **triazeno** → **4-nitrofenil** de natureza $n \rightarrow \pi^*$. Outras bandas de menor intensidade também são observadas teoricamente, como por exemplo, bandas localizadas na região de aproximadamente 330 e 295 nm (**força do oscilador 0,21**), referentes às

HOMO → **LUMO+1** e **HOMO-2** → **LUMO**, atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ internas do triazeno.

Para o ânion 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido (**BNT⁻ ânion**), os níveis de fronteira **HOMO** (**HOMO** e **HOMO-1**) e **LUMO** (**LUMO**, **LUMO+1** e **LUMO+2**) estão deslocalizados por toda a molécula do ânion (**Figura 37**). O nível **HOMO-2** está, essencialmente, localizado diretamente na cadeia diazoamínica do ânion 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido (**Figura 31**). O espectro teórico do ânion 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido (**BNT⁻**) também apresenta uma forte banda, mas esta está agora localizada em aproximadamente 522 nm (**força do oscilador 0,62**), sendo esta associado à transição eletrônica **HOMO-2** → **LUMO**, que envolve a molécula como um todo. Assim como no triazeno **HBNT**, a posição desta banda praticamente coincidiu com a transição observada experimentalmente ($\lambda = 520 \text{ nm}$), podendo ser atribuída a uma transição **ânion triazenido** → **4-nitrofenil** de natureza $n \rightarrow \pi^*$ (**Figura 31**). Bandas de menor intensidade também são observadas teoricamente, como por exemplo, bandas localizadas na região de aproximadamente 388 e 312 nm (**força do oscilador 0,36**), referentes às transições **HOMO** → **LUMO+1** e **HOMO-2** → **LUMO**, atribuídas a transições internas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 30. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para o **HBNT**, determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Figura 31. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para o **BNT⁻ ânion**, determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Analizando agora as moléculas das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, os níveis **HOMO** e **HOMO-1** estão deslocalizados por quase todas as moléculas das porfirinas (**Figuras 32 a 35**). O nível **HOMO-2** está, essencialmente, localizado em quase toda a porfirina **H₂TPP** e **H₂MNTPP** (**Figuras 32 e 33**), diretamente localizado no grupo (4-amino)fenil da porfirina **H₂MATPP** (**Figura 34**) e no grupo (4-nitrofenil)triazeno da porfirina **H₂MTTPP** (**Figura 35**), respectivamente.

O espectro teórico das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP** apresentam bandas de alta intensidade na faixa de 413 a 428 nm (**força do oscilador entre 0,59 a 0,81**), sendo estas associadas à transição eletrônica **HOMO** → **LUMO**, que envolve o anel porfirínico como um todo (**Figuras 32 a 35**). As posições destas bandas praticamente coincidiram com as transições observadas experimentalmente (**H₂TPP** λ = 417 nm, **H₂MNTPP** λ = 420 nm, **H₂MATPP** λ = 417 nm e **H₂MTTPP** λ = 421 nm), podendo ser atribuídas a transições referentes à banda Soret de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$. Outras bandas de menor intensidade como as bandas Qs também são observadas teoricamente, como por exemplo, bandas localizadas na região de aproximadamente 500 a 700 nm (**força do oscilador entre 0,19 a 0,29**), referentes às **HOMO-1** → **LUMO+1** e **HOMO-2** → **LUMO+2**, atribuídas a transições internas destas porfirinas.

Figura 32. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina **H₂TPP**, determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Figura 33. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H_2MNTPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Figura 34. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina H_2MATPP , determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Figura 35. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a porfirina **H₂MTTPP**, determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Agora tomando como base de discussão o caso para a porfirina **H₂MTTPP ânion**, segundo os cálculos teóricos, o nível **HOMO** da 5-(1-(4-fenil)-3-(4-nitrofenil)triazenido)-10,15,20-tri(fenil)porfirina está localizado no ânion (4-nitrofenil)triazenido, seguido do nível **HOMO-1** que está deslocalizado pelos dois cromóforos (porfirina e triazenido), enquanto que o nível **HOMO-2** está localizado no anel porfirínico (**Figura 36**).¹⁶⁸

Os dois níveis mais baixos de energia **LUMO** (**LUMO** e **LUMO+1**) também estão, essencialmente, localizado no anel porfirínico, enquanto a densidade eletrônica do **LUMO+2** concentra-se principalmente no grupo (4-nitrofenil)triazenido ligado a periferia (**Figura 36**). O espectro teórico apresenta uma forte banda em aproximadamente 525 nm (**força do oscilador 1,17**), sendo este associado à transição eletrônica **HOMO** → **LUMO+2**, que envolve principalmente o cromóforo (4-nitrofenil)triazenido, contendo uma pequena contribuição de transferência de carga da porfirina para o ânion (4-nitrofenil)triazenido. A posição desta banda coincide

praticamente com a transição observada experimentalmente ($\lambda = 520 \text{ nm}$), atribuída a unidade ânion (4-nitrofenil)triazenido (**Figura 36**). Uma banda adicional é teoricamente esperada em aproximadamente 637 nm (**força do oscilador 0,45**), que envolve a transição **HOMO** $\rightarrow$ **LUMO+1**. Esta banda está próxima ao valor encontrado ($\lambda = 650 \text{ nm}$), e envolve uma transição de transferência de carga do ânion (4-nitrofenil)triazenido para o anel porfirínico, através da ponte fenila, que separa as duas partes da molécula. A transição **HOMO** $\rightarrow$ **LUMO** é teoricamente prevista como uma banda fraca em torno de 458 nm (**força do oscilador 0,13**), também com forte caráter de transferência de carga (**Figura 36**). Esta banda está provavelmente encoberta pelas bandas intensas em torno de 420 nm, correspondentes às transições teóricas entre **HOMO-1** $\rightarrow$ **LUMO+1** e **HOMO-2** $\rightarrow$ **LUMO**, consistentes para transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (**banda Soret**) (**Figura 36**).

Assim, considerando a estrutura molecular e os resultados dos cálculos teóricos para a espécie **H₂MTTPP⁻ ânion**, o composto pode ser descrito como um sistema do tipo “*push-pull*”, uma vez que a entidade (4-nitrofenil)triazenido tende a se comportar como um doador. Comportamento diferenciado pode ser observado para a porfirina **H₂MTTPP**, em que o grupo (4-nitrofenil)triazeno possui um maior caráter receptor quando comparado ao íon (4-nitrofenil)triazenido, pela presença de um próton no nitrogênio da cadeia diazoamínica. A fenila presente entre o macrociclo e ao substituinte pode atuar como uma boa ponte molecular, com deslocalização e densidade eletrônica em ambos os cromóforos.

Figura 36. Distribuição da densidade eletrônica (sombra verde) nos níveis HOMO e LUMO, para a espécie **H₂MTTPP ânion**, determinados pelo cálculo teórico ZINDO/S.

Com os resultados obtidos nos cálculos teóricos, podemos montar um diagrama dos orbitais moleculares das porfirinas, contendo as tendências dos valores das energias (**em eV**) de cada OM, havendo assim a possibilidade de comparação das diferenças encontradas em cada uma das porfirinas (**Figura 37**).

Tendo a porfirina **H₂TPP** como padrão, é possível observar neste diagrama o maior caráter receptor do grupo nitro e do cromóforo (4-nitrofenil)triazeno. Já a porfirina que contém o grupo amino funcionalizado na posição *meso*-aril do anel porfirínico se assemelha em maior parte com a porfirina que contém o grupo (4-nitrofenil)triazenido, devido ao seu maior caráter doador eletrônico (**Figura 37**). Nas porfirinas **H₂MNTTPP** e **H₂MTTPP**, a densidade eletrônica do anel porfirínico está mais concentrada nos níveis **HOMO** e **HOMO-1**, bem como nos níveis **LUMO+1** e **LUMO+2**, sendo que na porção da fenila periférica funcionalizada no anel da porfirina (nitro-fenil e triazeno-fenil) a densidade eletrônica está mais concentrada

nos níveis **HOMO-2** e **LUMO**, justificando o caráter receptor destas porfirinas (**Figura 37**).

Para as porfirinas com maior caráter doador, no caso a **H₂MATPP** e a **H₂MTTPP ânion**, pode ser observado uma maior densidade eletrônica referente ao anel porfirínico nos níveis **HOMO-1**, **HOMO-2**, **LUMO** e **LUMO+1**, enquanto que na porção que concentra a unidade amino-fenil e (4-nitrofenil)triazenido, a densidade eletrônica está mais deslocada nos níveis **HOMO** e **LUMO+2**, respectivamente (**Figura 37**).

Figura 37. Diagrama de orbitais moleculares (OM) proposto das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTTP**, **H₂MATPP**, **H₂MTTPP** e **H₂MTTPP ânion**, evidenciando a tendência do caráter doador-receptor com suas respectivas energias (em eV).

Estes resultados teóricos obtidos são de grande importância, uma vez que é possível prever teoricamente a transferência de carga do ânion (4-nitrofenil)triazenido para o anel porfirínico, reforçando os dados experimentais encontrados nos espectros de absorção eletrônica para estas porfirinas.¹⁶⁸

5.4. Espectros Eletrônicos de Emissão e Excitação

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

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

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

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

fótons, uma série de eventos pode ocorrer de modo que as moléculas percam essa energia adicional e voltem ao estado fundamental energeticamente mais estável. Tais eventos podem ser mais bem compreendidos analisando-se o diagrama de Jablonski, representado na **Figura 38**, onde alguns processos fotoquímicos foram omitidos.

Figura 38. Diagrama de Jablonski de processos fotofísicos envolvidos na desativação dos estados excitados. Está indicada a absorção de um fóton (1), as desativações radiativas e não radiativas a partir do S_1 (2 e 3), cruzamento intersistema (4) e as desativações radiativas e não radiativas do T_1 (5 e 6).

As porfirinas base livre emitem intensamente quando excitadas em qualquer uma de suas bandas de absorção eletrônica, mesmo a temperatura ambiente. Segundo a Regra de Kasha¹⁶⁹, a transição ocorrerá do estado excitado de menor energia para o estado fundamental. No entanto, o espectro de emissão apresenta duas bandas de fluorescência em torno de 650 a 750 nm, atribuídos as transições dos estados vibracionais 0, do estado excitado, para o estado vibracional 0 e 1, do estado fundamental. Essas bandas de fluorescência são as imagens especulares reversa das bandas de absorção $Q_{x(0-0)}$ e $Q_{x(1-0)}$.

Quando mantidas nas mesmas condições experimentais (DCM desaerado como solvente, $\lambda_{exc.} = 418 \text{ nm}$ e $\lambda_{emis.} = 730 \text{ nm}$, temperatura ambiente, abertura de fendas de 0,08 cm) o rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) da amostra e de um padrão como, por exemplo, a *meso*-tetra(fenil)porfirina (**H₂TPP**, $\Phi_f = 0,150$) podem ser relacionados. Para isso é necessário se conhecer o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos do estado excitado singlete (**S₁**). O primeiro é diretamente proporcional à absorbância no comprimento de onda de excitação. O segundo pode ser estimado calculando-se a integral sob as bandas de emissão. Assim, como o método é comparativo, basta calcular as razões entre o número de fótons absorvidos e emitidos pela amostra e pelo padrão e relacioná-las com o rendimento quântico do padrão, conforme a **Equação V** mostrada abaixo:

$$\Phi_x = \Phi_{TPP} \cdot \frac{\text{int}(x)}{\text{abs}(X)} \cdot \frac{\text{abs}(TPP)}{\text{int}(TPP)} \cdot \frac{\eta_{TPP}^2}{\eta_x^2} \quad (\text{Equação V})$$

Onde, $\text{int}(x)$ e $\text{int}(\text{H}_2\text{TPP})$ são os valores das integrais sob as bandas de fluorescência da amostra e da **H₂TPP**; $\text{abs}(x)$ e $\text{abs}(\text{H}_2\text{TPP})$ são suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda de excitação e η_x^2 e η_{TPP}^2 os índices de refração das duas amostras. Para o caso das duas amostras estarem no mesmo solvente que o padrão, $\eta_x^2 = \eta_{TPP}^2$.

5.4.1. Triazeno HBNT e porfirinas *meso*-aril-substituídas

O espectro de fluorescência do triazeno **HBNT** na forma livre não foi registrado devido a ausência de emissão fluorescente ($\lambda_{\text{exc}} \sim 360 \text{ nm}$). Para termos de comparação, são mostrados os espectros de emissão e excitação das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, em solução desaerada de DCM, normalizadas pela absorbância em 418 nm (emissão) e em 730 nm (excitação), respectivamente (**Figura 39 e 40**).

Todos os espectros apresentam um perfil típico de emissão a partir do estado **S₁** das porfirinas. Pode-se notar pela **Tabela 7**, onde são listados os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP** e suas bandas de emissão, respectivamente, uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência na porfirina **H₂MATPP** e um aumento do rendimento quântico de fluorescência na porfirina **H₂MNTPP**.

Figura 39. Espectros de emissão e excitação normalizados das porfirinas (a) H_2TTP , (b) H_2MNTTP e (c) H_2MATPP , ambas em solução des aerada de DCM e $\lambda_{exc} = 418$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm.

Figura 40. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina **H₂MTTPP**, ambos em solução desaerada de DCM e $\lambda_{exc} = 418$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm.

Tabela 7. Rendimentos quânticos de fluorescência das porfirinas substituídas e do triazeno **HBNT**, em soluções de DCM ($\lambda_{exc} = 418$ nm; **Soret** e $\lambda_{exc} = 515$ nm; **Banda Q**), desaeradas com N₂.

Composto	Emissão, nm (ϕ_{fl}^0) ($\lambda_{exc} = 418$ nm)	Emissão, nm (ϕ_{fl}^0) ($\lambda_{exc} = 515$ nm)
H₂TPP	662, 726 (0,150)	662, 726 (0,110)
H₂MNTPP	662, 724 (0,098)	662, 724 (0,085)
H₂MATPP	668, 728 (0,080)	668, 728 (0,070)
H₂MTTPP	664, 726 (0,102)	664, 726 (0,091)
HBNT	-----	-----

O resultado pode indicar que, admitindo-se ausência de reações fotoquímicas, tanto para as porfirinas **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, parece ser com relação ao aumento do acoplamento dos modos vibracionais da espécie no estado excitado (**S₁**) com os modos vibracionais do solvente, e também possa estar relacionado com o caráter eletrônico do substituinte ligado na fenila periférica do anel porfirínico. Estes modos vibracionais devem interagir mais fortemente com o solvente por meio do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio da molécula do

grupo **NH₂** na porfirina **H₂MATPP**, acarretando uma maior interação entre os modos vibracionais do estado excitado dessas porfirinas com os do solvente.¹⁷⁰ Desta forma se induziria um aumento na velocidade de desativação pelo mecanismo não radiativo. Em consequência disso, os rendimentos quânticos dos demais processos de relaxação (radiativo e cruzamento interssistema) devem diminuir, como mostrado acima. Segundo esse raciocínio, uma molécula tipicamente de baixa polaridade como a **H₂MNTTP** devem interagir mais fracamente com o diclorometano que as porfirinas funcionalizadas com grupos amino e triazeno, fato comprovado por possuir o maior valor de rendimento quântico de fluorescência. Todavia, a possibilidade de supressão da espécie no estado excitado por transferência intramolecular de elétrons (supressão redox) não pode ser descartada tendo-se em vista que o grupo triazeno pode atuar tanto pelo mecanismo oxidativo como redutivo.

Quando excitamos na banda de absorção do grupo (4-nitrofenil)triazeno na porfirina **H₂MTTP**, em aproximadamente $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$, a intensidade de emissão fluorescente observada é muito baixa (intensidade de fluorescência abaixo de 20). Note que neste comprimento de onda a absorbância da porfirina é relativamente muito menor que a do triazeno, de modo que este é preferencialmente excitado em detrimento da porfirina. Assim, a baixa intensidade de fluorescência provavelmente se deve à excitação direta da porfirina, indicando que a transferência de energia do grupo (4-nitrofenil)triazeno para o anel da porfirina pode ser pouco eficiente, podendo o grupo (4-nitrofenil)triazeno ser considerado um supressor de emissão fluorescente (**Figura 41a**).

Um comportamento similar foi observado excitando-se na banda de transferência de carga da espécie **H₂MTTP** ânion ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$), gerada pela

adição de uma base (no caso, **NH₄OH**). A absorbância da porfirina tende à zero nesse comprimento de onda, mas podemos observar um espectro de emissão semelhante ao obtido para a porfirina **H₂MTTP** quando é feita a excitação na banda Soret ($\lambda_{\text{exc}} = 418 \text{ nm}$). Este resultado pode indicar que a transferência de energia do ânion (4-nitrofenil)triazenido para a porfirina pode ser mais eficiente, apesar da menor energia dessa espécie no estado excitado (**Figura 41b**).

Figura 41. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina **(a)** H_2MTTPP em $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm e **(b)** H_2MTTPP ânion em $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{emis} = 730$ nm, ambas em solução desaerada de DCM.

A presença de emissão fluorescente também pode ser observada quando o experimento é realizado em solvente deuterado, no caso CD_2Cl_2 (experimento realizado nas mesmas condições de concentração, temperatura e aberturas de fendas). Neste caso observou-se um aumento da intensidade de emissão da porfirina H_2MTTPP em relação à amostra no solvente convencional, excitando-se na

banda de absorção do grupo (4-nitrofenil)triazeno ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$). O espectro apresenta o perfil típico de emissão S_1 da porfirina como mostrado na **Figura 42**. Este fato pode estar relacionado com a troca do próton presente no nitrogênio da cadeia diazoamínica pelo deutério do solvente, que pode ocasionar variação dos modos vibracionais no estado excitado, fazendo com que se observe intensidade de emissão mais acentuada que quando é utilizado solvente convencional (no caso DCM), uma vez que o **NH** presente no grupo (4-nitrofenil)triazeno possa estar atuando como supressor de emissão fluorescente.

Figura 42. Espectros de emissão e excitação normalizados da porfirina H_2MTTPP em $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emis}} = 730 \text{ nm}$, em solução desaerada de CD_2Cl_2 .

Na **Tabela 8** são mostrados os valores encontrados para os rendimentos quânticos de fluorescência das espécies neutra (pH = 6,80), protonada (pH = 1,00) e desprotonada (pH = 13,10) da **H₂MTTPP**, respectivamente. Pode-se verificar que o rendimento quântico de emissão excitando-se em $\lambda_{\text{exc}} = 418 \text{ nm}$ é um pouco menor para a espécie desprotonada **H₂MTTPP ânion** quando comparada à porfirina **H₂MTTPP**, indicando que o grupo (4-nitrofenil)triazenido possa transferir energia, mas não tão efetiva quanto na porfirina neutra (**H₂MTTPP**), podendo estar atribuída a supressão da espécie no estado excitado por transferência intramolecular de elétrons (supressão redox).

Tabela 8. Rendimentos quânticos de fluorescência, em solução aquosa contendo 20% de metanol ($\lambda_{\text{exc}} = 418 \text{ nm}$; **Soret**), desaeradas com N₂.

Composto	Emissão, nm	$(\Phi_{\text{fl}}^0) (\lambda_{\text{exc}} = 418 \text{ nm})$
H₂MTTPP	664, 726	0,102
H₄MTTPPH²⁺	710	0,032
H₂MTTPP ânion	664, 726	0,081

Com relação às espécies protonada e desprotonada da triazeno-porfirina **H₂MTTPP** (**Figura 43**), quando está desprotonada a porfirina encontra-se na forma de **H₂MTTPP ânion** (pH = 13,10), e o composto apresenta mais baixa intensidade luminescente quando comparado à porfirina na forma neutra **H₂MTTPP**, mas mantém o mesmo perfil de emissão do tipo **S₁** (**Figura 43, azul**). Isto pode significar que o valor de $\Phi_{\text{fl}}^0 (\lambda_{\text{exc}} = 418 \text{ nm})$ pode ser inferior devido ao maior caráter doador do ânion (4-nitrofenil)triazenido, quando comparado ao grupo (4-nitrofenil)triazeno, e possa atuar como um supressor de emissão fluorescente na molécula,

provavelmente por algum mecanismo redox ou por maior interação entre os modos vibracionais do estado excitado dessas porfirinas com os do solvente, como no caso da porfirina **H₂MATPP**.

Já para a espécie protonada da **H₂MTTPP** (**H₄MTTPPH²⁺**, pH = 1,00), ocorre um aumento na simetria da molécula devido à protonação dos nitrogênios internos do anel porfirínico, deixando o macrociclo porfirínico com maior rigidez, podendo ser atribuído este fato pela ausência do perfil espectral de emissão de duas bandas para apenas uma banda alargada, como é mostrado na **Figura 43**.

Figura 43. Espectros de emissão normalizados da porfirina **H₂MTTPP** em pH = 6,80 (**preto**), **H₄MTTPPH²⁺** em pH = 1,00 (**vermelho**) e **H₂MTTPP ânion** em pH = 13,10 (**azul**), ambos em solução aquosa desaerada contendo 20% de metanol ($\lambda_{exc} = 418 \text{ nm}$, **Soret**).

Capítulo 6 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

6. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C

Os espectros de ^1H , ^{13}C -RMN e COSY 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ foram obtidos em CDCl_3 ou em $\text{DMSO}-d_6$ em um espectrômetro Bruker DRX300 e DRX500, da Central Analítica do IQ-USP. A interpretação para as porfirinas foi feita levando em consideração os estudos realizados por Kruper Jr. e colaboradores.⁶⁹

6.1. 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

O espectro total de ^1H -RMN da **(4-nitro)anilina** (material de partida) e do triazeno **HBNT** são mostrados na **Figura 44**. Para a (4-nitro)anilina são observados três sinais referentes aos prótons da molécula, sendo dois destes dubletos localizados em $\delta = 6,65$ ppm (**2H, J = 12,0 Hz**) e em $\delta = 8,09$ ppm (**2H, J = 12,0 Hz**), atribuídos aos prótons do anel aromático, seguidos de um singlete alargado em aproximadamente $\delta = 4,38$ ppm (**2H**), que foi atribuído aos prótons do grupo **NH₂** (**Figura 44a**).

Para o triazeno **HBNT** é possível observar a presença de três sinais no espectro de ^1H -RMN (**Figura 44b**), sendo estes sinais atribuídos a um singlete referente ao próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica e a dois dubletos localizados em $\delta = 8,33$ ppm (**4H, J = 9,0 Hz**) referentes aos prótons $\alpha\text{-NO}_2$ e em deslocamento químico de $\delta = 7,59$ ppm (**4H, J = 9,0 Hz**) atribuídos aos sinais dos prótons $\beta\text{-NO}_2$, sendo o dubleto de menor deslocamento químico um pouco mais alargado devido a possibilidade de acoplamento com o próton ligado no nitrogênio da cadeia diazoamínica vizinha.

(A)

(B)

Figura 44. (A) Espectro total de ^1H -RMN do material de partida 4-(nitrofenil)anilina e (B) espectro total de ^1H -RMN do composto **HBNT**, ambos em CDCl_3 (300 MHz).

O deslocamento químico do próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica (**N-H**) pode ser observado em $\delta = 9,96$ ppm (**1H**) e foi atribuído a um singlete, devido a troca rápida com o solvente (CDCl_3), sendo melhor visualizado quando a análise é realizada em $\text{DMSO-}d_6$ em $\delta = 13,50$ ppm (**1H**), como é mostrado na **Figura 49**. Podem ser feitas as seguintes observações a respeito dos sinais referentes aos prótons aromáticos do **HBNT**: **1º)** os sinais referentes aos prótons aromáticos, tanto em CDCl_3 ou $\text{DMSO-}d_6$, são observados em um conjunto de dois sinais equivalentes e não como um conjunto de quatro sinais distintos. Este fato pode estar atribuído ao tempo de troca do próton com o solvente, sendo este próximo do tempo de relaxação, tornando difícil a distinção destes sinais e **2º)** pode ser observado um maior alargamento do sinal do próton que está mais próximo do **NH** da cadeia diazoamínica, independente do solvente utilizado, que pode ser atribuído a ocorrência de ligações de hidrogênio do solvente com o grupo **NH** da cadeia diazoamínica (**Figuras 44 e 45**)¹⁷⁶.

Figura 45. Espectro total de ^1H -RMN composto **HBNT**, em $\text{DMSO-}d_6$, sendo evidenciado o deslocamento químico do próton atribuído ao nitrogênio da cadeia diazoamínica (300 MHz).

Sabendo que o triazeno **HBNT** pode ser desprotonado pela adição de uma base, foi realizado o experimento de ^1H -RMN da espécie **BNT⁻ ânion** em uma mistura de $\text{DMSO-}d_6/\text{NaOD}$ (10:1, v:v) (**Figura 45**).

A desprotonação causa uma acentuada deslocalização eletrônica na molécula (simetria C_{2v}), sendo possível observar um maior efeito de corrente do anel benzênico, afetando os prótons aromáticos do composto desprotonado, em relação ao **HBNT** em $\text{DMSO-}d_6$, sendo este comportamento esperado, uma vez que os prótons na molécula se tornam equivalentes. Apenas dois sinais similares e de mesma intensidade foram encontrados no espectro de ^1H -RMN, sendo estes atribuídos a dois dubletos localizados em $\delta = 7,99$ ppm (**2H, J = 9,0 Hz**) referentes aos prótons $\alpha\text{-NO}_2$ e em $\delta = 9,33$ ppm (**2H, J = 9,0 Hz**) atribuídos aos sinais dos prótons $\beta\text{-NO}_2$, respectivamente (**Figura 46**).

Figura 46. Espectro total de ^1H -RMN do composto **BNT⁻ ânion**, em solução de $\text{DMSO-}d_6/\text{NaOD}$ (10:1, v:v) (300 MHz).

6.2. Porfirinas *meso*-aril-substituídas contendo grupos NO_2 ou NH_2

De modo geral, as nitrofenil- e aminofenil-porfirinas apresentam espectros de ^1H -RMN semelhantes, mostrando sinais na faixa de 6,00 a 10,00 ppm, além de um singlete característico referente aos prótons pirrólicos internos do anel (**NH**), entre a faixa de -2,70 a -2,80 ppm, com integração equivalente a dois prótons (**2H**). Um singlete característico referente ao grupo amino (**NH₂**) na porfirina **H₂MATPP**, com integração equivalente a dois prótons (**2H**) é observado em aproximadamente $\delta = 4,01$ ppm (**2H**).

A grande diferença observada no deslocamento químico desses prótons é decorrente de dois fatores, sendo o primeiro atribuído a forte influência do efeito de corrente do anel e também devido aos efeitos indutivos do grupo **NO₂**, que possui caráter receptor e do grupo **NH₂**, que possui caráter doador, respectivamente. Esses efeitos proporcionam uma acentuada variação no deslocamento dos prótons que se encontram próximos destes substituintes, respectivamente para regiões de mais alta (campo alto) ou mais baixa frequência (campo baixo).

Na **Figura 47** são mostradas as representações estruturais das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, juntamente do fragmento (4-nitrofenil)triazeno, bem como a indicação da numeração dos prótons utilizada na discussão/atribuição dos espectros.

Figura 47. Representação estrutural das porfirinas estudadas, mostrando a indicação dos prótons em cada composto.

Figura 48. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H_2TPP em CDCl_3 (500 MHz).

A incorporação de um substituinte na posição *meso*-aril do anel porfirínico faz com que ocorra uma diminuição da simetria de D_{2h} para a simetria C_{2v} , quando comparadas à H_2TPP (**Figura 49**). Os prótons *beta*-pirrólicos perdem a equivalência química porque não há mais um plano de simetria que divide a molécula em duas metades, sendo que a quebra de simetria faz com seja observado um conjunto de três sinais distintos para estes prótons. Teoricamente é previsto a presença de três sinais *beta*-pirrólicos bem definidos, ou seja, um singleto de mais alta intensidade equivalente a quatro prótons (**4H**) e dois dubletos bem separados equivalentes a dois prótons cada (**2H**). Experimentalmente pode ser observado para as porfirinas H_2MNTPP e H_2MATPP a existência de um singleto mais intenso e mais alargado de integração equivalente a quatro prótons (**4H**), seguido de mais dois dubletos mais alargados e mais próximos um do outro equivalentes a dois prótons cada (**2H**), com os prótons β que se encontram mais próximos do substituinte (NO_2 ou NH_2) sendo mais influenciados (**Figuras 50 e 51**).

Os prótons internos do anel porfirínico (**NH**) são fortemente blindados pela corrente de anel e aparecem na forma de um singleto alargado em aproximadamente $\delta = -2,78$ (**2H**) para a porfirina H_2MNTPP e em $-2,74$ ppm (**2H**) para a porfirina H_2MATPP , enquanto que os prótons das fenilas não substituídas não são drasticamente afetados, sendo teoricamente previsto um dubleto e um triplete equivalente a nove prótons (**9H**), referente aos prótons *para*- e *meta*- do anel fenila e de um dubleto equivalente a seis prótons (**6H**) referente aos prótons *orto*- do anel fenila, respectivamente (**Figuras 50 e 51**). Como os sinais referentes aos prótons *para*- e *meta*- dos anéis fenilas não substituídos possuem deslocamentos químicos muito próximos, ambos são

observados na forma de um multipeto (**9H**) em $\delta = 7,78$ ppm para o **H₂MNTPP** e em $\delta = 7,77$ ppm para a **H₂MATPP**, assim como para os prótons *orto*- dos anéis fenila. Estes são distintos dos demais prótons na posição *orto* das fenilas não substituídas, que são observados na forma de um dubleto mais alargado equivalente a seis prótons (**6H**) em $\delta = 8,22$ ppm (**J = 5,8 Hz**) para a **H₂MNTPP** e em $\delta = 8,23$ ppm (**J = 5,8 Hz**) para a **H₂MATPP**, respectivamente, sendo estes valores dos deslocamentos químicos muito próximos aos encontrados para a porfirina **H₂TPP** (Figuras 50 e 51).

Figura 49. Representação ilustrativa dos eixos de simetria nas porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**, respectivamente.

Figura 50. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H_2MNTPP em CDCl_3 (500 MHz).

Figura 51. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H_2MATPP em CDCl_3 (500 MHz).

Nas **Figuras 52 e 53** são mostrados os espectros COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ das porfirinas **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**.

Para a melhor atribuição dos sinais observados nos espectros de ^1H -RMN tanto da porfirina **H₂MNTPP** e da **H₂MATPP**, propõe-se a existência de quatro conjuntos de sinais nestas porfirinas: o primeiro conjunto é referente aos prótons beta-pirrólicos (**A**), o segundo conjunto referente aos prótons *orto*- do anel fenila não substituído (**C**), seguido do terceiro conjunto referente aos prótons *para*- e *meta*- do anel não substituído (**D**) e do quarto conjunto referente aos prótons no anel fenila substituído com os grupos **NO₂** ou **NH₂** (**B**).

Para o conjunto (**A**) podemos observar o acoplamento entre os próprios prótons beta que são apresentados no espectro de ^1H -RMN na forma de dois dubletos distintos equivalentes a dois prótons cada (**J = 4,8 Hz**) e de um singleto alargado equivalente a quatro prótons (**Figuras 52 e 53**). Para conjunto (**C**) e (**D**) em que estão presentes os prótons referentes às fenilas periféricas não substituídas da porfirina é possível observar o acoplamento dos prótons vizinhos *para*- e *meta*-, que são apresentados na forma de um multiplete referente a nove prótons, bem como o forte acoplamento entre os prótons *meta*- e *orto*-, observados na forma de um dubleto alargado equivalente a seis prótons (**J = 9,0 Hz**), respectivamente (**Figuras 52 e 53**).

Finalmente, para o conjunto (**B**) referente aos prótons da fenila periférica substituída da porfirina pode-se observar o acoplamento entre os prótons que estão nas posições *orto*- e *meta*- ao substituinte (no caso **NO₂** ou **NH₂**), onde os mesmos são observados na forma de dois dubletos distintos equivalentes a dois prótons cada (**J = 9,0 Hz**, tanto para *orto*- ou *meta*- ao substituinte).

Figura 52. Espectro COSY 2D ^1H - ^1H RMN da porfirina H_2MNTPP em CDCl_3 (500 MHz).

Figura 53. Espectro COSY 2D ^1H - ^1H RMN da porfirina **H₂MATPP** em CDCl_3 (500 MHz).

Os dados referentes aos deslocamentos químicos (δ) e a integração do número de prótons, bem como a atribuição dos sinais estão listados na **Tabela 9**. Os espectros de ^{13}C -RMN das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP** e do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno **HBNT** em CDCl_3 estão compilados no **Anexo 1** (pág. 227) desta tese.

6.3. Porfirina *meso*-aril-substituída contendo grupo (4-nitrofenil)triazeno

De maneira geral, a triazeno-porfirina **H₂MTTPP** exibe uma simetria **C_{2v}** (**Figura 54**) e apresenta espectro de ^1H -RMN semelhante às porfirinas **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**, exibindo sinais na faixa de 6,00 a 10,00 ppm, além de um singlete característico referente aos prótons pirrólicos internos do anel (**NH**), em $\delta = -2,76$ (**2H**), com integração equivalente a dois prótons (**2H**).

Assim como para as porfirinas **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**, os prótons beta-pirrólicos da porfirina **H₂MTTPP** podem ser observados em um conjunto de três sinais distintos, ou seja, na forma de um singlete mais intenso e alargado em $\delta = 8,85$ (**4H**) de integração equivalente a quatro prótons (**4H**), seguido de mais dois dubletos em $\delta = 8,87$ (**2H**) que se encontra sobreposto pelo singlete e em $\delta = 8,90$ (**2H**), equivalentes a dois prótons cada (**2H**), com os prótons β que se encontram mais próximos do substituinte (4-nitrofenil)triazeno sendo mais influenciados (**Figura 55**). Os prótons das fenilas não substituídas não são muito afetados, mantendo o mesmo perfil que nas demais porfirinas, sendo teoricamente previsto um dubleto e um tripleto, referente aos prótons *para*- e *meta*- do anel fenila e de um dubleto bem definido referente aos prótons *orto*-

do anel fenila, respectivamente, sendo o primeiro em $\delta = 7,77$ (**9H**), referente aos prótons em *para*- e *meta*- ao anel porfirínico equivalentes a nove prótons (**9H**) e o segundo conjunto de sinais em $\delta = 8,23$ (**6H**), referente aos prótons situados em posição *orto* ao anel da porfirina, equivalentes a seis prótons (**6H**), respectivamente (**Figura 55**).

Como já enfatizado para as porfirinas **H₂MNTTP** e **H₂MATTP**, a forte influência do efeito de corrente do anel na porfirina **H₂MTTP** proporciona certa desblindagem nos sinais dos prótons. A presença do grupo (4-nitrofenil)triazeno ligado na posição *para* do anel fenila periférico da porfirina provoca o aparecimento de mais dois dubletos, observados em $\delta = 7,47$ (**2H**), referente aos prótons em posição *orto* ao grupo (4-nitrofenil)triazeno e em $\delta = 8,43$ (**2H**), referentes aos prótons em posição *meta* ao grupo (4-nitrofenil)triazeno, de integração equivalente a dois prótons cada (**2H**) (**Figura 55**). Para o grupo (4-nitrofenil)triazeno na porfirina **H₂MTTP**, os prótons atribuídos ao triazeno são observados na forma de dois dubletos bem distintos, localizados em $\delta = 7,95$ ppm (**2H**) para os prótons α - ao grupo nitro e em $\delta = 7,55$ ppm (**2H**) para os prótons β - ao grupo nitro presente no composto (**Figura 55**).

Figura 54. Representação ilustrativa dos eixos de simetria nas porfirinas H_2TPP e H_2MTTPP , respectivamente.

Figura 55. Espectro total de ^1H -RMN da porfirina H_2MTTPP em CDCl_3 (500 MHz).

Na **Figura 56** é mostrado o espectro COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ da porfirina **H₂MTTPP**. Para a melhor atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H -RMN da porfirina **H₂MTTPP**, propõe-se a existência de cinco conjuntos de sinais nestas porfirinas: o primeiro conjunto referente aos prótons beta-pirrólicos (**A**), o segundo conjunto referente aos prótons *orto*- do anel fenila não substituído (**C**), o terceiro conjunto referente aos prótons *para*- e *meta*- do anel não substituído (**D**), seguidos do quarto conjunto referente aos prótons do anel fenila que está entre o macrociclo porfirínico e o grupo (4-nitrofenil)triazeno (**B**) e do quinto conjunto referente aos prótons no anel fenila substituído com o grupo **NO₂** da unidade do (4-nitrofenil)triazeno (**E**).

Para o conjunto (**A**) podemos observar apenas o acoplamento entre os próprios prótons beta que são apresentados no espectro de ^1H -RMN na forma de dois dubletos que são equivalentes a dois prótons cada (**J = 4,9 Hz**) e de um singletto alargado equivalente a quatro prótons, sendo que um destes dubletos está ocultado pelo sinal do singletto (β -H, **4H**), fazendo com que este sinal seja mais alargado (**Figura 55**). Para conjunto (**C**) e (**D**) em que estão presentes os prótons referentes às fenilas periféricas não substituídas da porfirina é possível observar o acoplamento dos prótons vizinhos *para*- e *meta*-, que são observados na forma de um multipletto referente a nove prótons, bem como o forte acoplamento entre os prótons *meta*- e *orto*-, observados na forma de um dubleto alargado equivalente a seis prótons (**J = 6,0 Hz**), respectivamente (**Figura 55**).

Para o conjunto (**B**) referente aos prótons da fenila presente entre o anel porfirínico e o cromóforo (4-nitrofenil)triazeno pode-se observar o acoplamento entre os prótons que estão nas posições *orto*- e *meta*- ao substituinte, onde os mesmos são observados na forma de dois dubletos distintos equivalentes a dois prótons cada

($J = 9,1 \text{ Hz}$, tanto para *orto*- ou *meta*- ao substituinte). Finalmente, para o conjunto (E) referente aos prótons da fenila do triazeno substituída com um NO_2 , pode-se observar o acoplamento entre os prótons que estão nas posições α - e β - ao NO_2 , onde os mesmos são observados na forma de dois dubletos mais alargados equivalentes a dois prótons cada ($J = 9,0 \text{ Hz}$), respectivamente (Figura 56).

Figura 56. Espectro COSY 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ RMN da porfina **H₂MTTP** em CDCl_3 (500 MHz).

Os dados referentes aos deslocamentos químicos (δ) e a integração do número de prótons para a porfirina **H₂MTTPP**, bem como a atribuição dos sinais estão listados com as demais porfirinas na **Tabela 9**.

Tabela 9. Valores dos deslocamentos químicos e integração dos sinais de ¹H (δ), em ppm, nos espectros das porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**, respectivamente.

Composto	H ₂ TPP	H ₂ MNTPP	H ₂ MATPP	H ₂ MTTPP
NH interno	-2,75 (2H, s)	-2,78 (2H, s)	-2,74 (2H, s)	-2,76 (2H, s)
β -H	8,86 (8H, s)	8,90 (2H, d, 4,8 Hz); 8,86 (4H, s); 8,74 (2H, d, 4,8 Hz)	8,96 (2H, d, 4,8 Hz); 8,84 (4H, s); 8,86 (2H, d, 4,8 Hz)	8,90 (2H, d, 4,9 Hz); 8,85 (4H, s); 8,87 (2H, d, 4,9 Hz)
α -NO ₂	-----	8,63 (2H, d, 9,0 Hz)	-----	7,95 (2H, d, 9,0 Hz)
β -NO ₂	-----	8,41 (2H, d, 9,0 Hz)	-----	7,55 (2H, d, 9,0 Hz)
α -NH ₂	-----	-----	7,09 (2H, d, 9,0 Hz)	-----
β -NH ₂	-----	-----	8,02 (2H, d, 9,0 Hz)	-----
<i>o</i> -Triaz	-----	-----	-----	7,47 (2H, d, 9,1 Hz)
<i>m</i> -Triaz	-----	-----	-----	8,43 (2H, d, 9,1 Hz)
Ph	8,24 (8H, m); 7,78 (12H, m)	8,22 (6H, d, 5,8 Hz); 7,78 (9H, m)	8,23 (6H, d, 5,8 Hz); 7,77 (9H, m); 4,02 (s, 2H, NH ₂)	8,23 (6H, d, 6,0 Hz); 7,77 (9H, m)

Capítulo 7 – Voltametria Cíclica e Espectroeletroquímica

8. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA

Existe uma grande variedade de técnicas eletroquímicas que basicamente se fundamentam na medida da corrente que se desenvolve ao se submeter uma dada espécie a uma varredura de potencial elétrico numa determinada faixa de potenciais, compatível com o solvente utilizado. Estas técnicas ou métodos são chamados de voltamétricos e basicamente diferem na maneira como o potencial é aplicado, no tipo de eletrodo utilizado e na ausência ou não de agitação da solução.

Dentre as várias técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica tem sido extensamente utilizada por pesquisadores das mais variadas áreas, por ser de fácil e rápida realização, aliada a gama de informações que podem ser obtidas a partir dos experimentos. Por exemplo, podem ser utilizadas para se fazer determinações qualitativas e quantitativas, para realizar estudos termodinâmicos e cinéticos, auxiliando na elucidação de mecanismos de reação e estudos de equilíbrios químicos em sistemas eletroquímicos. No caso particular dos químicos inorgânicos, além dos estudos acima citados, tem sido largamente empregado para se estudar o efeito do tipo de ligante e da coordenação sobre os potenciais redox de íons de metais de transição, no estudo de catalisadores redox, de materiais eletroquimicamente ativos, principalmente materiais com atividade eletrocatalítica visando o desenvolvimento de sensores amperométricos. Também tem sido empregado no estudo de biomoléculas e sistemas biomiméticos, bem como de processos redox envolvendo moléculas orgânicas coordenadas ou não a sítios metálicos, principalmente visando o desenvolvimento de reações de eletropolimerização e de catalisadores redox.

A popularidade da voltametria cíclica deve-se principalmente à sua capacidade em descrever o comportamento redox das espécies eletroativas numa extensa faixa de potenciais e a possibilidade de se acompanhar a dinâmica dos processos acoplados variando-se a resolução temporal. A técnica baseia-se em registrar a corrente que passa pelo eletrodo de trabalho, **ET**, imerso numa solução do composto de interesse, quando este é submetido a uma varredura contínua e cíclica de potenciais. O potencial aplicado no **ET** é monitorado contra um eletrodo de referência (**ER**). O potencial aplicado, também chamado de sinal de excitação é variado linearmente em função do tempo, apresentando a forma de uma onda triangular conforme mostrado na **Figura 57a**. Nota-se que a varredura de potencial é cíclica, partindo-se de um potencial inicial (E_i), atingindo um potencial de inversão (E_λ) e chegando a um potencial final (E_f) igual ao inicial. Os valores destes potenciais são convenientemente escolhidos de acordo com o sistema em estudo, de modo a fornecerem linhas de base anódica e catódica bem definida. A programação dos potenciais também pode ser feita em “z” conforme a **Figura 57b**.

A tangente da curva **E x t** fornece a velocidade de varredura em $V.s^{-1}$ ou $mV.s^{-1}$. O voltamograma cíclico é simplesmente o gráfico da corrente em função do potencial aplicado. Mas, para extrairmos o maior número possível de informações sobre a técnica, é preciso compreender os fatores que influenciam a forma do voltamograma cíclico (*sentido da varredura, processos faradáicos e não-faradáicos, resistência da solução, potenciais de junção, etc.*), para o processo monoeletrônico reversível mostrado na **Figura 57c**.

Figura 57. (a) Gráfico da variação do potencial aplicado em função do tempo (onda triangular), (b) Forma de onda em “z” e (c) Voltamograma cíclico típico de um processo monoeltrônico reversível.

Os voltamogramas cíclicos podem ter aspectos diversos e a varredura inicial pode tanto ser no sentido positivo ou negativo. No voltamograma da **Figura 57c**, a varredura foi iniciada no sentido positivo a partir do potencial inicial E_i . O sentido da varredura de potencial depende da composição do sistema inicial e também do tipo de estudo que se deseja realizar. Geralmente, contudo, inicia-se a varredura a partir de um potencial E_i que não altere significativamente a composição do meio.

A espectroeletroquímica foi implementada por Kuwana e colaboradores¹⁷⁴ em 1964 e rapidamente se tornou uma ferramenta fundamental para o estudo de sistemas químicos.¹⁷⁵ Ele combina duas técnicas poderosas e complementares, ou seja, eletroquímica e espectroscopia. Dessa forma consegue-se obter informações estruturais e analíticas de espécies em estados de oxidação específicos. Assim, tem sido possível a caracterização de espécies químicas nos seus diversos estados de

oxidação ou em estados de oxidação extremos, e até mesmo estudos sobre mecanismos de reações eletroquímicas. Diversas técnicas espectroscópicas tais como UV-vis, infravermelho, Raman, luminescência e EPR podem ser acopladas à eletroquímica para realizar tais estudos.¹⁷⁵ Todavia, de longe a espectroscopia UV-vis é a mais empregada em espectroeletroquímica pela sua simplicidade.

As medidas espectroeletroquímicas podem ser realizadas sob condições de difusão finita ou semi-infinita.¹⁷⁵ A condição de difusão semi-infinita é geralmente utilizada para realizar medidas cinéticas monitorando-se a variação da absorbância em função do tempo. A segunda condição é mais adequada para experimentos cujo objetivo é a caracterização espectroscópica da espécie eletroquimicamente gerada, além da determinação do potencial redox e do número de elétrons envolvidos na reação. Tais experimentos podem ser realizados usando eletrodos opticamente transparentes ou celas eletroquímicas em condição de camada delgada (espessura da solução inferior a 0,2 mm) nos modos transmissão ou reflexão.

O comportamento espectroeletroquímico de análogos de porfirinas e metaloporfirinas na região do UV-vis têm sido extensivamente estudados, particularmente por Kadish e colaboradores.^{138,139} Em geral, a porfirina base-livre pode ser reduzida e oxidada por dois processos monoeletrônicos sucessivos, na faixa de -0,50 a -1,30 V e 1,00 a 1,70 V, respectivamente, dependendo do solvente utilizado. Por sua vez, as metaloporfirinas também podem apresentar reações de oxidação-redução localizadas no íon metálico central, que é responsável pela coordenação de alguns substratos e consequente atividade eletrocatalítica.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGStat30, utilizando-se um eletrodo de trabalho de platina previamente polido, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/Ag^+ (**0,01 M de AgNO_3 em acetonitrila**) como referência. As soluções de porfirina e do (4-nitrofenil)triazeno livre foram preparadas em DCM ou DMF anidro, dependendo da solubilidade de cada composto, utilizando-se em ambos os casos TBAClO_4 0,10 M como eletrólito suporte.

Todos os processos redox foram confirmados por estudo de espectroeletroquímica na região do UV-vis, usando um potenciostato/galvanostato PAR 283, utilizado para o controle dos potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho (minigrad de ouro), o espectrofotômetro HP-8453A citado anteriormente e uma cela eletroquímica de camada delgada (0,02 cm) montado numa cubeta de quartzo de 10 mm.

8.1. Voltametria Cíclica do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

Os voltamogramas do composto **HBNT** foram obtidos utilizando-se uma solução $2,0 \times 10^{-3}$ M em DMF anidro, na faixa de -1,30 V a 1,00 V. Foram observados três processos redox, sendo um deles reversível em $E_{1/2} = -1,04$ V e dois irreversíveis em $E_{pc} = -0,80$ V e $E_{pa} = 0,76$ V. Os processos na faixa negativa podem ser atribuídos à redução do próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica e à redução monoeletrônica do íon 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido gerado, respectivamente. O processo na faixa positiva pode ser atribuído à oxidação monoeletrônica do ânion 1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido (**BNT⁻ ânion**).

Os processos redox para o triazeno **HBNT** foram confirmados pela espectroeletroquímica (**Figura 58**). Devido à baixa solubilidade do triazeno **HBNT** em DCM, não foi possível realizar o experimento de voltametria cíclica no mesmo solvente do que para as porfirinas. Assim que, para as porfirinas, não foi utilizado soluções em DMF anidro devido à restrição da faixa de oxidação, quando comparado ao DCM anidro.

8.1.1. Espectroeletroquímica do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno, HBNT

O estudo de espectroeletroquímica do triazeno **HBNT** foi realizado utilizando solução em DMF de concentração $2,0 \times 10^{-4}$ M, na janela de potencial de 0,0 V a 1,00 V para a oxidação, e de 0,0 V a -1,30 V para a redução, respectivamente.

O próton ligado ao **HBNT** é relativamente ácido devido ao forte caráter receptor eletrônico dos grupos nitrofenil presente na molécula. Assim, na faixa de

potencial de 0,0 V a -0,90 V, é possível observar o aparecimento de uma nova banda de alta intensidade em aproximadamente 582 nm, que pode ser atribuída a uma transição de transferência de carga do íon **1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido** → **4-nitrofenil**, indicando a desprotonação do composto (**Figura 58b**). O segundo processo observado (reversível), na faixa de potencial de -0,90 V a -1,30 V, pode ser atribuído à redução do íon **1,3-bis(4-nitrofenil)triazenido** tendo-se em vista que ocorre a diminuição da intensidade da banda em 582 nm e pelo surgimento de uma nova banda em aproximadamente 668 nm (**Figura 58c**).

Em potenciais mais positivos, na faixa de 0,0 V a 1,00 V, a oxidação do composto é acompanhada pela diminuição das intensidades das bandas em aproximadamente 408 e 579 nm e pelo surgimento de uma nova banda de baixa intensidade em aproximadamente 492 nm, havendo um equilíbrio das espécies **HBNT** e **BNT⁻ ânion** em solução (**Figura 58a**).

Assim, os processos eletroquímicos e espectroeletroquímicos característicos do **1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (HBNT)** podem ser explicados pelas reações redox propostas no **Esquema 28**.

Figura 58. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de **HBNT**, em DMF, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s^{-1} (azul) e espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DMF, na faixa de **(a)** 0,0 V a 1,00 V, **(b)** 0,0 V a -0,90 V e **(c)** de -0,90 V a -1,30 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4 .

Esquema 28. Esquema mostrando o comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico do 1,3-bis(4-nitrofenil)triazeno (**HBNT**), em solução de DMF, na faixa de -1,30 a 1,00 V.

8.2. Voltametria Cíclica da *meso*-tetra(fenil)porfirina, H₂TPP

O voltamograma da porfirina **H₂TPP** foi obtido em solução de DCM de concentração $2,0 \times 10^{-3}$ M, na faixa de -2,00 V a 2,00 V. Todos os voltamogramas começam de 0,0 V em sentido catódico.

Os voltamogramas da **H₂TPP** (padrão, sem substituintes) apresentam duas ondas reversíveis na faixa entre 0,0 V a -2,00 V, que podem ser atribuídos a primeira e segunda redução monoeletrônica do anel porfirínico em $E_{1/2} = -1,01$ V e $-1,39$ V, respectivamente (**Figura 59**). Mudando-se a varredura para o sentido anódico, na faixa de 0,0 V a 2,00 V, podemos observar a presença de dois processos de oxidação para a **H₂TPP**, que podem ser atribuídos a primeira e segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico em $E_{1/2} = 1,22$ V e em $E_{1/2} = 1,48$ V, respectivamente (**Figura 59**).

A reversibilidade e definição clara dos processos redox observados nos voltamogramas da porfirina **H₂TPP** podem ser utilizadas para saber corretamente a atribuição dos processos redox nas demais porfirinas estudadas.

Figura 59. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H_2TPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 100 (preto), 80 (vermelho) e 50 mV.s^{-1} (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4 .

8.3. Porfirinas *meso*-aril-substituídas contendo grupos NO_2 e NH_2

Os voltamogramas das porfirinas H_2MNTPP e H_2MATPP foram obtidos em soluções de DCM ($2,0 \times 10^{-3}$ M). Todos os voltamogramas começam de 0,0 V em sentido catódico. Para melhor interpretação e compreensão dos estudos eletroquímicos, será tratada, primeiramente, a porfirina H_2MNTPP seguida da porfirina H_2MATPP .

8.3.1. Voltametria Cíclica da porfirina H₂MNTPP

Como foi mencionado acima, primeiramente iremos discutir o comportamento eletroquímico da porfirina **H₂MNTPP**, que contém um grupo nitro ligado na posição *para* do anel fenila na periferia da porfirina (**Figura 60**).

Figura 60. Voltamogramas cíclicos de solução 2,0 x10⁻³ M de **H₂MNTPP**, em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s⁻¹ (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO₄.

Quando analisamos as espécies no sentido catódico, aparentemente podemos observar somente um único processo de redução. Mas uma análise mais cuidadosa deixa claro que pode conter dois processos reversíveis com potencial redox próximos, referente às reduções do anel porfirínico (**Figura 60**), na faixa de -0,50 V e -1,50 V, uma vez que a intensidade da onda de redução pode ser o dobro do tamanho quando comparada às ondas de oxidação para a porfirina **H₂MNTPP**. Este primeiro processo observado na faixa de -0,50 V a -1,00 V em

aproximadamente $E_{1/2} = -0,90$ V pode levar à formação do π -radical ânion. Este processo de redução pode ser seguido da formação da espécie diânion, em potencial redox na faixa de -1,00 V a -1,50 V, sendo dificultada sua visualização no voltamograma, mesmo pela análise de espectroeletroquímica (**Figura 60**).

Mudando o sentido da varredura para faixa mais positiva (na faixa de 0,0 V a 2,00 V), podemos observar a existência de dois processos reversíveis de oxidação para a porfirina **H₂MNTPP**, em $E_{1/2} = 1,28$ V e $E_{1/2} = 1,50$ V, que podem ser atribuídos a primeira e segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, gerando espécies π -cátion radicalar e da espécie dicátion, respectivamente (**Figura 60**).

8.3.2. Espectroeletroquímica da porfirina H₂MNTPP

O estudo de espectroeletroquímica da porfirina **H₂MNTPP** foi realizado utilizando solução em DCM de concentração $2,0 \times 10^{-4}$ M, na janela de potencial de 0,0 V a 2,00 V para a oxidação, e de 0,0 V a -1,50 V para a redução, respectivamente.

No primeiro processo de oxidação da **H₂MNTPP**, na faixa de 0,0 V a 1,45 V, ocorre um deslocamento batocrômico da banda Soret de 420 para 441 nm, concomitantemente com o aparecimento de duas novas bandas em aproximadamente 601 e 655 nm na região do espectro eletrônico onde estão presentes as bandas Qs (**Figura 61a**). Estas alterações espectrais podem ser atribuídas à primeira oxidação monoeletrônica do anel formando uma espécie do tipo π -cátion radicalar (**Figura 61a**). Na faixa entre 1,45 V a 2,00 V, a intensidade da

banda Soret em 441 nm e das bandas em 655 nm diminuem, enquanto que ocorre um aumento na intensidade em torno de 460 a 530 nm, podendo ser atribuído à segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, formando uma espécie dicatiônica (**Figura 61b**).

Movendo-se para a faixa negativa de potenciais, o processo de redução observado para a **H₂MNTPP**, na faixa de 0,0 V a -1,00 V, pode ser atribuído à redução do anel porfirínico formando espécies do tipo π -ânion radicalar, pelo desaparecimento da banda Soret em 420 nm, concomitantemente com o surgimento de uma banda em aproximadamente 441 nm e das bandas na região de 600 a 700 nm (**Figura 61c**), uma vez que há dificuldade em se observar com certa nitidez o segundo processo de redução do anel porfirínico (diânion) em separado, que pode ser previsto na faixa de -1,00 V a -1,50 V pela queda de intensidade das bandas Soret em aproximadamente 442 nm e da nova banda observada em aproximadamente em 660 nm, dando indícios de que este processo possa ser atribuído à formação da espécie dianiônica (**Figura 61d-e**).

Figura 61. Espectroeletroquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina H_2MNTPP , na faixa de **(a)** 0,0 V a 1,45 V, **(b)** 1,45 V a 2,00 V, **(c)** 0 V a -1,00 V, **(d)** expansão do voltamograma evidenciando o segundo processo de redução e **(e)** -1,00 a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO_4 .

8.3.3. Voltametria Cíclica da porfirina H₂MATPP

Como já mencionado, primeiramente iremos discutir o comportamento eletroquímico da porfirina **H₂MATPP**, que contém um grupo amino ligado na posição *para* do anel fenila na periferia da porfirina (**Figura 62**).

Figura 62. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de **H₂MATPP**, em DCM, utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 mV.s^{-1} (azul). Eletrólito: 0,1 M de TBAClO₄. Voltametria de pulso diferencial (DPV) evidenciando os dois processos de oxidação existentes (verde).

Quando analisamos as espécies no sentido anódico, podemos observar a existência de dois processos irreversíveis de oxidação que estão próximos, em aproximadamente $E_{\text{pa}} = 1,01$ V e $E_{\text{pa}} = 1,30$ V, e que podem ser atribuídos a primeira e segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, gerando espécies do tipo π -

cátion radicalar e dicátion, respectivamente (**Figura 66**). Para a confirmação dos processos de oxidação foi feito o experimento de pulso diferencial (DPV), no qual se pode observar com maior clareza a existência de dois processos monoeletrônicos de oxidação distintos (**Figura 62**).

Mudando o sentido da varredura para o sentido catódico, podemos observar um processo reversível de redução (confirmado pela espectroeletroquímica) seguido do segundo processo de redução para a porfirina **H₂MATPP** (**Figura 62**). Este primeiro processo de redução pode ser observado em aproximadamente $E_{1/2} = -1,06$ V e pode ser atribuído à redução do anel porfirínico, gerando uma espécie do tipo π -ânion radical seguido do segundo processo de redução, na faixa de -1,20 V a -1,50 V, que pode ser atribuída à espécie do tipo diânion, como visto anteriormente para o composto nitro-substituído, mas agora com diferente valor do $E_{1/2}$, uma vez que esta porfirina está funcionalizada com um grupo **NH₂** (**Figura 62**).

8.3.4. Espectroeletroquímica da porfirina **H₂MATPP**

O estudo de espectroeletroquímica da porfirina **H₂MATPP** foi realizado utilizando solução em DCM de concentração $2,0 \times 10^{-4}$ M na janela de potencial de 0,0 V a 1,80 V para a oxidação e de 0,0 V a -1,50 V para a redução, respectivamente.

No primeiro processo de oxidação da **H₂MATPP**, na faixa de 0,0 V a 1,20 V, ocorre um deslocamento batocrômico da banda Soret a partir de 417 a 442 nm, sendo possível observar o aparecimento de duas novas bandas em 606 e 652 nm na região do espectro eletrônico onde estão presentes as bandas Qs (**Figura 63a**).

Estas alterações espectrais podem ser atribuídas à primeira oxidação monoeletrônica do anel formando uma espécie do tipo π -cátion radicalar (**Figura 67a**). Na faixa entre 1,20 V a 1,80 V, a intensidade da banda Soret em 442 nm e da banda em aproximadamente 655 nm diminuem, enquanto que ocorre um aumento na absorbância em torno de 465 a 533 nm, indicando a segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, formando a espécie dicátion (**Figura 63b**), similar ao comportamento observado para a porfirina nitro-substituída.

Movendo-se para a faixa negativa de potenciais, o processo de redução observado na faixa de 0,0 V a -1,20 V, pode ser atribuído à primeira redução monoeletrônica do anel porfirínico formando a espécie π -ânion radical, pelo desaparecimento da banda Soret em aproximadamente 417 nm, concomitantemente com o surgimento de uma banda em 442 nm e das bandas na região de 600 a 700 nm, uma vez que o segundo processo de redução do anel porfirínico (diânion) possa ser mais bem visualizado neste caso do que na **H₂MNTPP**, que pode ser previsto na faixa de -1,20 V a -1,50 V pela queda de intensidade das bandas Soret em aproximadamente 439 nm e da nova banda em aproximadamente em 654 nm, dando indícios de que este processo possa ser atribuído a formação da espécie dianiônica (**Figura 63d-e**).

Figura 63. Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirim H_2MATPP , na faixa de **(a)** 0,0 V a 1,20 V, **(b)** 1,20 V a 1,80 V, **(c)** 0 V a -1,20 V, **(d)** expansão do voltamograma evidenciando o segundo processo de redução e **(e)** -1,20 a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de $TBAClO_4$.

8.3.5. Voltametria Cíclica da porfirina H_2MTTPP

Agora analisando os voltamogramas da porfirina H_2MTTPP no sentido catódico, na faixa de -1,70 V a 2,10 V, podemos observar três processos de redução (um reversível e dois irreversíveis) e três processos irreversíveis de oxidação (Figura 64).

Figura 64. Voltamogramas cíclicos de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H_2MTTPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 $mV \cdot s^{-1}$ (azul). Eletrólito: 0,1 M de $TBAClO_4$.

O primeiro processo de redução na porfirina H_2MTTPP pode ser observado em aproximadamente $E_{pc} = -0,76$ V pode ser atribuído à redução do próton da cadeia diazoamínica a gás hidrogênio (confirmado pela espectroeletroquímica) (Figura 64). O segundo e terceiro processos de redução tem sua interpretação mais complexa, podendo ser atribuídos a formação de uma espécie em aproximadamente

$E_{pc} = -0,98 \text{ V}$ na forma reduzida da porfirina que contém o ânion (4-nitrofenil)triazenido gerando anteriormente pela redução do próton da cadeia diazoamínica, seguido da segunda redução desta espécie instável que pode conter uma outra espécie de porfirina reduzida com o ânion (4-nitrofenil)triazenido na forma reduzida em aproximadamente $E_{1/2} = -1,21 \text{ V}$, respectivamente (**Figura 64**).

Outra hipótese das espécies reduzidas formadas é de acordo com as reduções monoeletrônicas já observadas em derivados porfirínicos, no caso, podendo ser atribuídas à formação das espécies π -ânion radical e diânion, respectivamente (**Figura 64**).

Mudando o sentido da varredura para faixa positiva, podemos observar a existência de três processos irreversíveis de oxidação para a porfirina **H₂MTTPP**, sendo que o primeiro processo pode ser atribuído à primeira oxidação monoeletrônica do anel porfirínico em aproximadamente $E_{pa} = 1,24 \text{ V}$ (**Figura 64**), formando uma espécie do tipo π -cátion radical, seguido do segundo processo de oxidação em aproximadamente $E_{pa} = 1,63 \text{ V}$ que pode estar atribuído à oxidação do íon (4-nitrofenil)triazenido ligado na periferia da porfirina, gerado anteriormente por ter sido iniciada a varredura para sentido catódico e do terceiro processo de oxidação em $E_{pa} = 1,80 \text{ V}$, que pode ser atribuído à segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, formando uma espécie dicatiônica, respectivamente (**Figura 64**).

Fato interessante pode ser observado quando invertemos o sentido da varredura inicial de catódico para sentido anódico, na faixa de -1,70 V a 2,10 V, onde podemos verificar a possibilidade de inversão dos fenômenos observados, ou seja, quando é feita a varredura primeiramente para o sentido anódico percebe-se que a oxidação monoeletrônica do anel porfirínico pode ser mais dificultada, gerando uma espécie de porfirina oxidada contendo o grupo (4-nitrofenil)triazeno (**Figura 65**), baseado nos valores obtidos listados na **Tabela 11**.

Figura 65. Voltamogramas cíclicos iniciados para o sentido anódico de solução $2,0 \times 10^{-3}$ M de H_2MTTPP , em DCM, e utilizando eletrodo de disco de platina, nas velocidades de varredura de 200 (preto), 100 (vermelho) e 80 $mV \cdot s^{-1}$ (azul). Eletrólito: 0,1 M de $TBAClO_4$.

Tabela 10. Potenciais redox da porfirina **H₂MTTPP** no sentido catódico e anódico.

Composto	H ₂ TPP _{cat}	H ₂ MTTPP _{cat}	H ₂ TPP _{anod}	H ₂ MTTPP _{anod}
P ^{0/+1}	1,22 V*	1,24 V ^a	1,22 V*	1,29 V ^a
P ^{+1/+2}	1,48 V*	1,80 V ^a	1,48 V*	1,87 V ^a
T ^{0/+1}	-----	1,63 V ^a	-----	1,70 V ^a
T ^{0/-1}	-----	-0,76 V ^b	-----	-0,69 V ^b
P ^{0/-1}	-1,01 V*	-0,98 V ^b	-1,01 V*	-0,92 V ^b
P ^{-1/-2}	-1,39 V*	-1,21 V*	-1,39 V*	-1,18 V*

* = $E_{1/2}$; a = potencial anódico; b = potencial catódico;

A hipótese que pode ser mais coerente para este deslocamento dos potenciais redox pode estar baseado no caráter doador/receptor da cadeia diazoamínica ligada. Quando se inicia a varredura para sentido catódico, primeiramente observa-se o processo que pode ser atribuído a redução do próton do grupo (4-nitrofenil)triazeno, gerando assim o íon (4-nitrofenil)triazenido. Este íon possui caráter mais doador do que o (4-nitrofenil)triazeno, portanto, pode ocorrer uma maior facilidade em se oxidar o anel porfirínico, em aproximadamente $E_{pa} = 1,24$ V (**Figura 65**).

Ao contrário do observado para o sentido anódico, a oxidação do anel porfirínico pode ser mais dificultada ($E_{pa} = 1,29$ V) devido ao substituinte da porfirina estar agora na forma de (4-nitrofenil)triazeno, tendo este um caráter mais receptor do que o ânion triazenido, fazendo com que ocorra um deslocamento do potencial anódico de oxidação para região mais positiva de potencial redox, fazendo com que seja mais dificultada a oxidação do anel porfirínico (**Figura 65**).

8.3.6. Espectroeletroquímica da porfirina **H₂MTTPP**

O estudo de espectroeletroquímica da porfirina **H₂MTTPP** foi realizado utilizando solução em DCM de concentração $2,0 \times 10^{-4}$ M na janela de potencial de 0,0 V a 2,10 V para a oxidação e de 0,0 V a -1,50 V para a redução, respectivamente.

Na oxidação da **H₂MTTPP**, na faixa de 0,0 V a 1,50 V, ocorre o deslocamento batocrômico da banda Soret de 420 para 445 nm e o aparecimento de duas novas bandas em aproximadamente 645 e 675 nm. Estas alterações espectrais podem ser atribuídas à oxidação monoeletrônica do anel formando uma espécie do tipo π -cátion radicalar (**Figura 66a**). Na faixa entre 1,50 V a 1,70 V, a intensidade da banda Soret permanece praticamente inalterada, bem como da banda em aproximadamente 675 nm, enquanto que ocorre alteração na intensidade das bandas em aproximadamente 351 e 270 nm, referente às transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ da cadeia diazoamínica, indicando que este processo pode ser atribuído à oxidação do grupo (4-nitrofenil)triazeno ligado a periferia da porfirina, (**Figura 66b**). O terceiro processo na faixa de 1,70 V a 2,10 V pode ser atribuído à segunda oxidação monoeletrônica do anel porfirínico, formando uma espécie dicátion, pela diminuição da intensidade da banda Soret em aproximadamente 445 nm e da banda em 675 nm, e pelo aparecimento de uma nova banda em aproximadamente 460 nm, respectivamente (**Figura 66c**).

Figura 66. Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirina **H₂MTTPP**, na faixa de (a) 0,0 V a 1,50 V, (b) 1,50 V a 1,70 V e (c) 1,70 V a 2,10 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO₄.

Movendo-se para a faixa negativa de potenciais, o primeiro processo de redução da **H₂MTTPP**, na faixa de 0,0 V a -0,85 V em DCM anidro conduz ao aparecimento de uma banda alargada com característica de transferência de carga em aproximadamente 555 nm. Este processo pode ser atribuído a formação do ânion (4-nitrofenil)triazenido pela redução do próton ligado no nitrogênio da cadeia diazoamínica para gás hidrogênio, com alteração no perfil espectral na região das bandas Qs e deslocamento hipsocrômico da banda Soret (**Figura 67a**). O segundo processo observado para a porfirina **H₂MTTPP** pode ser atribuído à formação de uma espécie reduzida da porfirina que contém o ânion triazenido (pode ser uma espécie do tipo π -ânion radicalar), na faixa de -0,85 V a -1,10 V, pela diminuição da intensidade da banda Soret em aproximadamente 420 nm e das bandas em

aproximadamente 351 e 555 nm, concomitantemente com o aumento da intensidade de uma nova banda alargada em aproximadamente 460 nm e um pequeno aumento da absorbância na região de 700 a 900 nm (**Figura 67b**).

Finalmente, na faixa de -1,10 V a -1,50 V, podem ser observadas para a porfirimina **H₂MTTPP** mudanças espectrais que podem ser atribuídos a uma segunda redução, podendo gerar uma espécie da porfirimina reduzida com o ânion (4-nitrofenil)triazenido reduzido (pode ser uma espécie do tipo diâniônica radicalar), devido à diminuição concomitante das bandas entre 370 a 700 nm, e pelo leve aumento da intensidade da banda em aproximadamente 305 nm, respectivamente (**Figura 67c**).

Figura 67. Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DCM da porfirimina **H₂MTTPP**, na faixa de (a) 0,0 V a -0,85 V, (b) -0,85 V a -1,10 V e (c) -1,10 V a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de TBAClO₄.

Para uma melhor avaliação e compreensão dos processos de redução da porfirina **H₂MTTPP**, foram realizados experimentos de espectroeletroquímica em solução de DMF anidro, mantendo-se a mesma concentração da solução utilizada para a análise na faixa dos processos de redução desta porfirina.

Movendo-se para o lado negativo de potenciais redox, na faixa de 0,0 V a -0,80 V, o primeiro processo de redução observado pode ser atribuído à redução do próton do grupo (4-nitrofenil)triazeno a gás hidrogênio. Esta mudança conduz ao aparecimento de uma nova banda alargada com característica de transferência de carga em aproximadamente 585 nm, enquanto que a banda Soret da porfirina permaneceu inalterada (**Figura 68a**). Em seguida, na faixa de -0,80 V a -1,10 V, foi observado o desaparecimento da banda Soret em aproximadamente 420 nm, concomitantemente com o aumento da absorbância em 439 nm e o aumento das bandas de absorção na faixa de 630 a 915 nm (**Figura 68b**). Estas mudanças espectrais podem ser atribuídas a uma espécie reduzida da porfirina contendo o ânion (4-nitrofenil)triazenido ou pode ser atribuída a primeira redução monoelétrica do anel porfirínico, formando uma espécie do tipo π -ânion radicalar (**Figura 68b**).

Finalmente, na faixa de -1,10 v a -1,50 V, é observado mudanças espectrais que podem ser atribuídas a uma nova espécie da porfirina reduzida contendo o ânion (4-nitrofenil)triazenido na forma reduzida (**Figura 68c**). Esta alteração espectral é observada pelo desaparecimento das bandas na faixa de 390 a 560 nm, concomitantemente com o aumento da absorção em aproximadamente 300 e 810 nm, como mostrado na **Figura 68c**.

Figura 68. Espectroeletróquímica de uma solução $2,0 \times 10^{-4}$ M em DMF da porfirina H_2MTTPP , na faixa de (a) 0,0 V a -0,80 V, (b) -0,80 V a -1,10 V e (c) -1,10 V a -1,50 V, respectivamente. Eletrólito: 0,1 M de $TBAClO_4$.

Na **Tabela 11** encontram-se listados o resumo de todos os valores dos potenciais redox observados para as porfirinas *meso*-aril-substituídas, a **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**.

Tabela 11. Potenciais redox das porfirinas *meso*-aril-substituídas em DCM anidro.

Composto	H ₂ TPP	H ₂ MNTPP	H ₂ MATPP	H ₂ MTTPP
P ^{0/+1}	1,22 V*	1,28 V*	1,01 V ^a	1,24 V ^a
P ^{+1/+2}	1,48 V*	1,50 V*	1,30 V ^a	1,80 V ^a
T ^{0/+1}	-----	-----	-----	1,63 V ^a
T ^{0/-1}	-----	-----	-----	-0,76 V ^b
P ^{0/-1}	-1,01 V*	-0,90 V*	-1,06 V*	-0,98 V ^b
P ^{-1/-2}	-1,39 V*	-----	-----	-1,21 V*

*= E_{1/2}; a = potencial anódico; b = potencial catódico;

Podemos perceber que, dependendo do substituinte presente na posição *meso*-aril (**NO₂**, **NH₂** ou **4-nitrofenil-triazeno**), podemos observar uma tendência na facilidade ou dificuldade de se oxidar ou reduzir o anel porfirínico (**Figura 69**).

Comparando-se os valores dos potenciais redox obtidos para as porfirinas **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP** com a **H₂TPP**, podemos observar uma influência do caráter eletrônico do substituinte presente no anel fenila periférico nos potenciais de redução e de oxidação do anel porfirínico. Com relação à primeira redução do anel porfirínico, é possível notar uma maior facilidade de redução do anel porfirínico quanto maior for o caráter receptor, pois a densidade eletrônica no anel porfirínico deve estar mais deslocalizada sobre o substituinte (**níveis LUMO, Figura 70**).

Ao contrário da redução, em potenciais redox mais positivos (oxidação) podemos observar uma maior tendência de facilidade em se oxidar o anel porfirínico (primeira oxidação) quanto maior for o caráter doador, pois neste caso a densidade eletrônica deve estar mais deslocalizada no anel porfirínico e não no substituinte (**níveis HOMO, Figura 70**).

Figura 69. Representação esquemática correlacionando os valores dos potenciais da primeira redução do anel porfirínico com os potenciais da primeira oxidação do anel porfirínico, de acordo com o substituinte ligado na periferia da porfirina.

Figura 70. Diagrama de energia mostrando a tendência dos valores dos potenciais redox da primeira redução e primeira oxidação do anel porfirínico das porfirinas H₂TPP, H₂MNTPP, H₂MATPP e H₂MTTP com os níveis HOMO e LUMO, respectivamente.

Capítulo 9 – Considerações Finais

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação de obtenção da triazeno-porfirina na posição *meso*-aril do anel porfirínico foi otimizada, utilizando um sal de diazônio estável (no caso, o 4-nitrofenil-diazônio). A síntese foi muito trabalhosa devido às inúmeras tentativas de obtenção e purificações por coluna cromatográfica. Mesmo assim, todos os compostos, inclusive as porfirinas precursoras apresentaram rendimentos razoáveis e grau de pureza elevado (produtos isolados).

A rota sintética adotada para a obtenção da triazeno-porfirina foi a de reação de acoplamento direto entre uma porfirina contendo grupo amino e o (4-nitrofenil)diazônio (em excesso), em meio ácido, a baixa temperatura. Os resultados das microanálises e dos dados espectroscópicos, eletroquímicos e espectroeletroquímicos foram consistentes com as estruturas propostas.

Os espectros de ^1H e ^{13}C -RMN estão de acordo com as estruturas propostas para cada porfirina, bem como os espectros de COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ 2D-RMN, tendo sido observado desdobramentos nos sinais que são influenciados pela diferença de simetria das moléculas e ao deslocamento dos prótons internos do anel (**NH**).

Os espectros de massas da triazeno-porfirina possuem padrão de fragmentação diferenciado das demais porfirinas e do triazeno **HBNT** na forma livre, fazendo com que sejam visualizadas no espectro diferentes espécies estáveis quando comparadas as porfirinas **H₂MNTTP** e **H₂MATTP** (espécies radicalares carregadas positivamente). O triazeno **HBNT** não é estável na fase gasosa, gerando espécies carregadas positivamente oriundas da fragmentação da cadeia diazoamínica. No caso das porfirinas, o derivado macrocíclico **H₂MTTP** apresenta

um espectro de massas bem característico de porfirinas, de modo geral, não sendo possível a visualização de espécies oriundas da fragmentação do grupo (4-nitrofenil)triazeno ligado à molécula.

O espectro eletrônico da triazeno-porfirina **H₂MTTPP** apresenta cinco bandas características na faixa espectral de 300 a 750 nm, sendo elas a banda do (4-nitrofenil)triazeno ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$), banda Soret ($\pi \rightarrow \pi^*$) e bandas Qs (transições vibrônicas), respectivamente. De um modo geral, observa-se o aparecimento de uma nova banda atribuída ao grupo (4-nitrofenil)triazeno e um deslocamento batocrômico das bandas quando comparado as porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP** e **H₂MATPP**, fazendo com que ocorram mudanças nas intensidades e nos valores das absorptividades molares da banda Soret e das bandas Qs para cada composto.

Também foi apresentado nesta tese o estudo da variação dos valores dos pKa's do anel porfirínico de acordo com o substituinte ligado a periferia do anel porfirínico (**H**, **NO₂**, **NH₂** ou **(4-nitrofenil)triazeno**), de acordo com caráter doador/receptor de cada grupo presente em cada porfirina.

Os espectros de emissão das porfirinas estão de acordo com o esperado para estes macrociclos, no que diz respeito à intensidade de emissão e aos valores dos rendimentos quânticos de fluorescência. À medida que é variado o substituinte na posição *meso*-aril da porfirina (**H**, **NO₂**, **NH₂** ou **(4-nitrofenil)triazeno**) pode ser observada uma variação significativa das intensidades de emissão e nos valores dos rendimentos quânticos destas porfirinas, que pode estar atribuído a maior interação dos modos vibracionais da molécula com o solvente (caráter doador/aceptor do substituinte). Com relação as espécies protonada e desprotonada da **H₂MTTPP**, foi observado uma diferença em relação as intensidades de emissão fluorescência e

dos valores dos rendimentos quânticos, mantendo-se em ambos os casos o perfil S_1 de fluorescência da porfirina, independente da excitação ser feita na banda Soret ($\lambda_{exc} = 418 \text{ nm}$) ou na banda de transferência de carga ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$) da espécie **H₂MTTPP ânion**.

Outro fato interessante observado pela espectroscopia de emissão fluorescente para a porfirina **H₂MTTPP** ocorre quando é excitada a banda do grupo triazeno ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) em solvente deuterado (CD_2Cl_2), fazendo com que seja observada emissão fluorescente, ao contrário do observado para o mesmo composto, com excitação na mesma banda ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$), em solvente convencional (DCM).

Os resultados obtidos referentes à voltametria cíclica dos compostos, bem como os dados das análises por espectroeletroquímica do triazeno **HBNT** e da porfirina **H₂MTTPP** mostram-se satisfatórios às características desta nova classe de porfirina. O processo de redução do próton ligado ao nitrogênio da cadeia diazoamínica é observado tanto no triazeno **HBNT** livre (em DMF) quanto na triazeno-porfirina (em DCM), mas com diferença no valor do potencial redox em cada caso. Com relação à porfirina **H₂MTTPP**, seu comportamento espectroeletroquímico dá evidências de que ocorra a formação de espécies intermediárias reativas em solução, fazendo com que estas possam ser oxidadas ou reduzidas, com a existência de reações acopladas.

Mais ainda, quando é alterado o sentido da varredura na análise do voltamograma da triazeno-porfirina **H₂MTTPP** (de catódico para anódico), é possível observar uma tendência na facilidade ou dificuldade em oxidar o anel porfrínico ou em reduzir o próton da cadeia diazoamínica, pois pode ocorrer reações redox com a

espécie contendo o grupo (4-nitrofenil)triazeno ou com o ânion (4-nitrofenil)triazenido, respectivamente.

Assim, baseados nestes dados experimentais apresentados nesta tese e na motivação que foi adquirida em se obter estas porfirinas, pretendemos dar continuidade aos estudos destes novos materiais, mas agora envolvendo as porfirinas bis-(*cis* e *trans*), tri- e tetra-triazeno-substituídas, e também pela variação da posição em que o cromóforo (4-nitrofenil)triazeno possa estar ligado no anel porfirínico (*meso*- ou *beta*-), uma vez que pode-se dizer que é dominada por completo o comportamento estrutural, espectroscópico e eletroquímico desta nova classe de porfirinas, visando uma futura aplicação destas moléculas em diversas áreas de conhecimento, tais como: terapia fotodinâmica, sensores para íons metálicos e construção de arranjos supramoleculares (MOF's).

Capítulo 10 – Referências

Bibliográficas

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Milgrom, L. R.; *Nature* **1997**, 390, (6656), 136.
2. Coppelotti, O.; Fabris, C.; Soncin, M.; Magaraggia, M.; Camerin, M.; Jori, G.; Guidolin, L.; *Current Medicinal Chemistry* **2012**, 19, (6), 808.
3. Benton, C. M.; Lim, C. K.; Moniz, C.; Jones, D. J. L.; *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2012**, 26, (4), 480.
4. Zhong, A. G.; Huang, L.; Jiang, H. J.; *Acta Physico-Chimica Sinica* **2011**, 27, (4), 837.
5. Szmytkowski, J.; Conradt, J.; Kuhn, H.; Reddy, C. M.; Balaban, M. C.; Balaban, T. S.; Kalt, H.; *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (17), 8832.
6. Sen, D.; Poon, L. C. H.; *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* **2011**, 46, (6), 478.
7. Lee, M.; Kim, J. H.; Lee, S. H.; Lee, S. H.; Park, C. B.; *Chemsuschem* **2011**, 4, (5), 581.
8. Jurow, M.; Schuckman, A.E.; Batteas, J.D.; Drain, C.M.; *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2297.
9. Fleischer, E. B.; *Accounts of Chemical Research* **1970**, 3, (3), 105.
10. Webb, L. E.; Fleischer, E. B.; *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, (3), 667.
11. Gouterman, M.; *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 6, (1), 138.

12. Gouterman, M.; Snyder, L. C.; Wagniere, G. H.; *Journal of Molecular Spectroscopy* **1963**, 11, (2), 108.
13. Kalyanasundaram, K.; *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences* **1992**, 104, (6), 701.
14. Araki, K.; Winnischofer, H.; Toma, H. E.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H.; *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, (9), 2020.
15. Furuta, H.; Maeda, H.; Osuka, A.; *Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, (13), 4222.
16. Furuta, H.; Ogawa, T.; Uwatoko, Y.; Araki, K., *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (11), 2676.
17. Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H.; *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (51), 15690.
18. Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Araki, K.; Toma, H. E.; Baptista, M. S.; Maeda, H.; Osuka, A.; Furuta, H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004**, 163, (3), 403.
19. Araki, K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1987**.
20. Araki, K.; Silva, C. A.; Toma, H. E.; Catalani, L. H.; Medeiros, M. H. G.; Di Mascio, P.; *Journal of Inorganic Biochemistry* **2000**, 78, (4), 269.
21. Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Gabrielli, D. S.; Toma, H. E.; Kowaltowski, A. J.; Araki, K.; Baptista, M. S.; *Journal of Bioenergetics and Biomembranes* **2007**, 39, (2), 175.

22. Toma, H. E.; Araki, K.; *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 56 **2009**, 56, 379.
23. Nogueira, A. F.; Formiga, A. L. B.; Winnischofer, H.; Nakamura, M.; Engelmann, F. M.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Photochemical & Photobiological Sciences* **2004**, 3, (1), 56.
24. Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, (2), 396.
25. Parussulo, A. L. A.; Iglesias, B. A.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Chemical Communications* **2012**, 48, 6939.
26. Collman, J. P.; Boulatov, R.; Sunderland, C. J.; Fu, L.; *Chemical Reviews* **2004**, 104, (2), 561.
27. Collman, J. P.; Decreau, R. A.; Lin, H. W.; Hosseini, A.; Yang, Y.; Dey, A.; Eberspacher, T. A.; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, 106, (18), 7320.
28. Mayer, I.; Nunes, G.S.; Toma, H.E., Araki, K.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 4, 850.
29. Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Journal of Catalysis* **2005**, 236, (1), 55.
30. Costa, J. I. T.; Tome, A. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S., *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2011**, 15, (11-12), 1116.
31. Li, Y. F.; Guo, C. C.; Yan, X. H.; Liu, Q.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2006**, 10, (7), 942.

32. Rebelo, S. L. H.; Simoes, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Tagliatesta, P.; Cavaleiro, J. A. S.; *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2005**, 232, (1-2), 135.
33. Ren, Q. G.; Zhou, X. T.; Ji, H. B.; *Chinese Journal of Organic Chemistry* **2010**, 30, (11), 1605.
34. Alexiou, C.; Lever, A. B. P.; *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 216, 45.
35. Moriwaki, Y.; Caaveiro, J. M. M.; Tanaka, Y.; Tsutsumi, H.; Hamachi, I.; Tsumoto, K.; *Biochemistry* **2011**, 50, (34), 7311.
36. Andrews, K.; McMilin, D. R.; *Biochemistry* **2008**, 47, (4), 1117.
37. Ishizuka, M.; Hagiya, Y.; Mizokami, Y.; Honda, K.; Tabata, K.; Kamachi, T.; Takahashi, K.; Abe, F.; Tanaka, T.; Nakajima, M.; Ogura, S.; Okura, I., *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2011**, 8, (4), 328.
38. Ogino, T.; Kobuchi, H.; Munetomo, K.; Fujita, H.; Yamamoto, M.; Utsumi, T.; Inoue, K.; Shuin, T.; Sasaki, J.; Inoue, M.; Utsumi, K.; *Molecular and Cellular Biochemistry* **2011**, 358, (1-2), 297.
39. Saager, R. B.; Cuccia, D. J.; Saggese, S.; Kelly, K. M.; Durkin, A. J., *Journal of Biomedical Optics* **2011**, 16, 12.
40. Fleischer, E. B.; Krishnam, M.; *Annals of the New York Academy of Sciences* **1973**, 206, 32.
41. Fleischer, E. B.; Stone, A.; Choi, E. I.; Hambrigh, P.; *Inorganic Chemistry* **1964**, 3, (9), 1284.
42. Rothmund, P.; *Journal of the American Chemical Society* **1935**, 57, 2010.

43. Rothmund, P.; *Journal of the American Chemical Society* **1936**, 58, 625.
44. Agarwala, V. S.; Longo, F. R.; *Journal of the Electrochemical Society* **1986**, 133, (8), C301.
45. Longo, F. R.; Brown, E. M.; Quimby, D. J.; Adler, A. D.; *Annals of the New York Academy of Sciences* **1973**, 206, 420.
46. Lindsey, J. S.; *Accounts of Chemical Research* **2010**, 43, (2), 300.
47. Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S.; *Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, (22), 7323.
48. Rao, P. D.; Littler, B. J.; Geier, G. R.; Lindsey, J. S.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, 219, U193.
49. Gamboa, M.; Campos, M.; Torres, L. A.; *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (2), 659.
50. Rozhkov, V. V.; Khajepour, M.; Vinogradov, S. A.; *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (14), 4253.
51. Tremblay-Morin, J. P.; Faure, S.; Samar, D.; Stern, C.; Guillard, R.; Harvey, P. D.; *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, (8), 2836.
52. Chen, C. T.; Hsieh, S. J.; *Journal of the Chinese Chemical Society* **1997**, 44, 23.
53. Xue, Z.; Lee, P. P. S.; Wang, Y.; Kwong, D. W. J.; Li, J.; Xin, J. H.; Wong, W. K.; Cheuk, K. K. L.; *Tetrahedron* **2011**, 67, 6030.
54. Luguay, R.; Jaquinot, L.; Fronczek, F.R.; Vicente, M. G. H.; Smith, K. M.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 2757.

55. Wyrebek, P.; Ostrowski, S.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2007**, *11*, 822.
56. Baldwin, J. E.; DeBernardis, J. F.; *Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42* (24), 3986.
57. Lahaye, D.; Muthukumaran, K.; Hung, C. H.; Gryko, D.; Rebouças, J. S.; Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I.; Lindsey, J. S.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, *15*, 7066.
58. Banfi, S.; Caruso, E.; Fieni, E.; Buccafurni, L.; Gariboldi, M. B.; Ravizza, R.; Monti, E.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1319.
59. Rao, T. A.; Maiya, B. G.; *Polyhedron* **1994**, *13* (12), 1863.
60. Smith, K. M.; Barnett, G. H.; Evans, B.; Martynenko, Z.; *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (20), 5953.
61. Cavaleiro, J. A. S.; Neves, M. G. P. M. S.; Condesso, M. F.; Hombrecher, H. K.; Gherdan, V. M.; Ohm, S.; *Tetrahedron* **1993**, *49* (38), 8569.
62. Ostrowski, S.; Raczko, A. M.; *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 974.
63. Kuwana, T.; Dong, S.; *Electrochimica Acta* **1988**, *33* (5), 667.
64. White, B. A.; Murray, R. W.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, *189*, 345.
65. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M.; *Protective Groups in Organic Synthesis*, Third Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, **1999**.

66. Walter, M. G.; Wamser, C. C.; Ruwitch, J.; Zhao, Y.; Braden, D.; Stevens, M.; Denman, A.; Pi, R.; Rudine, A.; Pessiki, P. J.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2007**, 11, 601.
67. Gunter, M. J.; Mander, L. N.; *Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, 4792.
68. Screen, T. E. O.; Blake, I. M.; Rees, L. H.; Clegg, W.; Borwick, S. J.; Anderson, H. L.; *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 1* **2002**, 320.
69. Kruper, W. J.; Chamberlin, T. A.; Kochanny, M.; *Journal of Organic Chemistry* **1989**, 54, 2753.
70. March, J.; Smith, M. B.; *Advanced Organic Chemistry*, Fifth Edition, Wiley & Sons Inc., New York, **2001**.
71. Alonso, C. M. A.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; *Tetrahedron* **2005**, 61, 11866.
72. Shetti, V. S.; Ravikhanth, M.; *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, 494.
73. Dumoulin, F.; Ahsen, V.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2011**, 15, 481.
74. Umezama, N.; Matsumoto, N.; Iwama, S.; Kato, N.; Higuchi, T.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2010**, 18, 6340.
75. Peters, M. V.; Goddard, R.; Hecht, S.; *Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, 7849.
76. Esdaile, L. J.; Jensen, P.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P.; *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 2090.

77. Yamamura, T.; Momotake, A.; Arai, T.; *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 9219.
78. Ichihara, K.; Naruta, Y.; *Chemistry Letters* **1995**, 631.
79. Lu, M.; Chen, B.; He, T.; Li, Y.; Tour, J. M.; *Chemistry of Materials* **2007**, 19 (18), 4447.
80. Cimbora-Zovko, T.; Brozovic, A.; Piantanida, I.; Fritz, G.; Virag, A.; Alic, B.; Majce, V.; Kocevar, M.; Polanc, S.; Osmak, M.; *European Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, 46, (7), 2971.
81. Diana, P.; Stagno, A.; Barraja, P.; Carbone, A.; Parrino, B.; Dall'Acqua, F.; Vedaldi, D.; Salvador, A.; Brun, P.; Castagliuolo, I.; Issinger, O. G.; Cirrincione, G.; *Chemmedchem* **2011**, 6, (7), 1291.
82. Ono, R. J.; Suzuki, Y.; Khramov, D. M.; Ueda, M.; Sessler, J. L.; Bielawski, C. W.; *Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76, (9), 3239.
83. Griess, P.; *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1959**, 75, (6), 277.
84. Horner, M.; de Oliveira, G. M.; Bortoluzzi, A. J.; *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2006**, 632, (4), 537.
85. Back, D. F.; Hörner, M.; Broch, F.; de Oliveira, G. M.; *Polyhedron* **2012**, 31 (1), 558.
86. Beck, J.; Horner, M.; Dittmann, G.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, (28), 4314.
87. Hanefeld, W.; Hartmann, M.; *Archiv Der Pharmazie* **1993**, 326, (12), 925.

88. Vernin, G.; Siv, C.; Parkanyi, C.; *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* **1977**, 284, (5), 253.
89. McConnaughie, A. W.; Jenkins, T. C.; *Journal of Medicinal Chemistry* **1995**, 38, (18), 3488.
90. Marchesia, F.; Turriziani, M.; Tortorelli, G.; Avvisati, G.; Torino, F.; De Vecchis, L.; *Pharmacological Research* **2007**, 56, (4), 275.
91. Julliard, M.; Vernin, G.; *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie Ii-Chimie Moleculaire Organique Et Biologique* **1981**, (3-4), 150.
92. Nishiwaki, K.; Okamoto, A.; Matsuo, K.; Kawaguchi, Y.; Hayase, Y.; Ohba, K.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, 15 (8), 2856.
93. Chung, Y.; Lee, H.; Ahn, K. H.; *Journal of Organic Chemistry* **2006**, 71, (25), 9470.
94. Lohr, L. J.; *Analytical Chemistry* **1953**, 25, (7), 1117.
95. Pal, B. K.; Chaudhury, B.; *Mikrochimica Acta* **1985**, 1, (5-6), 437.
96. Bhattacharya, B. C.; Ray, B. C.; *Journal of the Indian Chemical Society* **1974**, 51, (9), 795.
97. Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N.; *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 2514.
98. Kumar, R. K.; Ali, M. A.; Punniyamurthy, T.; *Organic Letters* **2011**, 13 (8), 2102.
99. Yuan, Z.; Kuang, G. C.; Clark, R. J.; Zhu, L.; *Organic Letters* **2012**, DOI:10.1021/ol30899n.

100. Hansen, M. N.; Farjami, E.; Kristiansen, M.; Clima, L.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K.; Ferapontova, E. E.; Gothelf, K. V.; *Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75 (8), 2474.
101. Gholivand, M. B.; Mohammadi, M.; Rofouei, M. K.; *Material Science and Engineering C* **2010**, 30 (6), 847.
102. Toma, H. E.; Araki, K.; *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 307.
103. Balaban, T. S.; Berova, N.; Drain, C. M.; Hauschild, R.; Huang, X. F.; Kalt, H.; Lebedkin, S.; Lehn, J. M.; Nifaitis, F.; Pescitelli, G.; Prokhorenko, V. I.; Riedel, G.; Smeureanu, G.; Zeller, J.; *Chemistry-A European Journal* **2007**, 13, (30), 8411.
104. Balaban, T. S.; Goddard, R.; Linke-Schaetzel, M.; Lehn, J. M.; *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (14), 4233.
105. Drain, C. M.; Lehn, J. M.; *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, (19), 2313.
106. Drain, C. M.; Russell, K. C.; Lehn, J. M.; *Chemical Communications* **1996**, (3), 337.
107. Horner, M.; de Oliveira, G. M.; Behm, M. B.; Fenner, H.; *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2006**, 632, (4), 615.
108. Horner, M.; de Oliveira, G. M.; Bonini, J. S.; Fenner, H.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, (4), 655.
109. Horner, M.; de Oliveira, G. M.; Bresolin, L.; de Oliveira, A. B.; *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (14), 4631.

110. Horner, M.; de Oliveira, G. M.; de Oliveira, J. S.; Teles, W. M.; Filgueiras, C. A. L.; Beck, J.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, (1-2), 251.
111. Bhuyan, J.; Sarkar, S.; *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, (12), 5410.
112. Seidel, R. W.; Oppel, I. M.; *Structural Chemistry* **2009**, 20, (1), 121.
113. Shi, Z. L.; Lin, N.; *Chemphyschem* **2010**, 11, (1), 97.
114. Fleischer, E. B.; Krishnamurthy, M.; Cheung, S. K.; *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, (13), 3873.
115. D'Souza, F.; Das, S. K.; Sandanayaka, A. S. D.; Subbaiyan, N. K.; Gollapalli, D. R.; Zandler, M. E.; Wakahara, T.; Ito, O.; *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14, (8), 2940.
116. Krokos, E.; Spanig, F.; Ruppert, M.; Hirsch, A.; Guldi, D. M.; *Chemistry-A European Journal* **2012**, 18, (5), 1328.
117. Wrobel, D.; Graja, A.; *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, (21-22), 2555.
118. Toma, H. E.; Araki, K.; *Journal of Chemical Research-S* **1990**, (3), 82.
119. Mayer, I.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Electrochimica Acta* **2006**, 52, (1), 263.
120. Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 590, (2), 111.
121. Winnischofer, H.; Lima, S. D.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Analytica Chimica Acta* **2003**, 480, (1), 97.

122. Drain, C. M.; Goldberg, I.; Sylvain, I.; Falber, A.; *Functional Molecular Nanostructures* **2005**, 245, 55.
123. Drain, C. M.; Smeureanu, G.; Patel, S.; Gong, X. C.; Garno, J.; Arijeloye, J.; *New Journal of Chemistry* **2006**, 30, (12), 1834.
124. Toma, H. E.; *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias* **2000**, 72, (1), 5.
125. Tanaka, T.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Yoon, M. C.; Kim, D.; Osuka, A.; *Chemistry-A European Journal* **2011**, 17, (51), 14400.
126. Boerner, L. J. K.; Mazumder, S.; Pink, M.; Baik, M. H.; Zaleski, J. M.; *Chemistry-A European Journal* **2011**, 17, (51), 14539.
127. Ishizuka, T.; Yamasaki, H.; Osuka, A.; Furuta, H.; *Tetrahedron* **2007**, 63, (24), 5137.
128. Stephenson, A. W. I.; Wagner, P.; Partridge, A. C.; Jolley, K. W.; Filichev, V. V.; Officer, D. L.; *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, (39), 5632.
129. Martinez-Diaz, M. V.; de la Torrea, G.; Torres, T.; *Chemical Communications* **2010**, 46, (38), 7090.
130. Pereira, A. M. V. M.; Soares, A. R. M.; Hausmann, A.; Neves, M. G. P. M. S.; Tome, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Guldi, D. M.; Torres, T.; *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, (25), 11858.
131. Soares, A. R. M.; Martinez-Diaz, M. V.; Bruckner, A.; Pereira, A. M. V. M.; Tome, J. P. C.; Alonso, C. M. A.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Tome, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Torres, T.; Guldi, D. M.; *Organic Letters* **2007**, 9, (8), 1557.

132. Even, P.; Boitrel, B.; *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, (3-4), 519.
133. Kus, P.; *Monatshefte Fur Chemie* **1997**, 128, (8-9), 911.
134. Lindsey, J. S.; Bocian, D. F.; *Accounts of Chemical Research* **2011**, 44, (8), 638.
135. Senge, M. O.; Davis, M.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, 14, (7), 557.
136. Ryan, A.; Gehrold, A.; Perusitti, R.; Pintea, M.; Fazekas, M.; Locos, O. B.; Blaikie, F.; Senge, M. O.; *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, (29), 5817.
137. Senge, M. O.; Shaker, Y. M.; Pintea, M.; Ryppa, C.; Hatscher, S. S.; Ryan, A.; Sergeeva, Y.; *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, (2), 237.
138. Kadish, K. M.; Chen, P.; Enakieva, Y. Y.; Nefedov, S. E.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Stern, C.; Guillard, R.; *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 656, (1-2), 61.
139. Kadish, K. M.; Ou, Z. P.; Zhan, R. Q.; Khoury, T.; Wenbo, E.; Crossley, M. J.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, 14, (10), 866.
140. Osuka, A.; Saito, S.; *Chemical Communications* **2011**, 47, (15), 4330.
141. Gomes, A. T. P. C.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2011**, 15, (9-10), 835.
142. Pedrosa, L. F.; de Souza, M. C.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Tome, A. C.; Ferreira, V. F.; Cavaleiro, J. A. S.; *Australian Journal of Chemistry* **2011**, 64, (7), 939.

143. Fukuzumi, S.; Hasobe, T.; Ohkubo, K.; Crossley, M. J.; Kamat, P. V.; Imahori, H.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2004**, 8, (1-3), 191.
144. Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; E, W. B.; Ou, Z. P.; Shao, J. G.; Kadish, K. M.; Hutchison, J. A.; Ghiggino, K. P.; Santic, P. J.; Crossley, M. J.; *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (49), 14984.
145. Crossley, M. J.; Sheehan, C. S.; Khoury, T.; Reimers, J. R.; Santic, P. J.; *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, (2), 340.
146. Crossley, M. J.; Santic, P. J.; Walton, R.; Reimers, J. R.; *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, 1, (15), 2777.
147. Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y.; *Accounts of Chemical Research* **1997**, 30, (6), 251.
148. Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Faiz, J. A.; Frey, J.; Heitz, V.; Tock, C.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2008**, 12, (8), 881.
149. Toma, H. E.; Araki, K.; *Current Organic Chemistry* **2002**, 6, (1), 21.
150. Horner, M.; Bresolin, L.; Bordinhao, J.; Hartmann, E.; Strahle, J.; *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **2003**, 59, O426.
151. Izquierdo, R. A.; Barros, C. M.; Santana-Marques, M. G.; Ferrer-Correia, A. J.; Silva, E. M. P.; Giuntini, F.; Faustino, M. A. F.; Tome, J. P. C.; Tome, A. C.; Silva, A. M. S.; Neves, G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Peixoto, A. F.; Pereira, M. M.; Pais, A. A. C. C.; *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2007**, 18, (2), 218.
152. Kaczorowska, M. A.; Cooper, H. J.; *Chemical Communications* **2011**, 47, (1), 418.

153. Silva, E. M. P.; Domingues, P.; Tome, J. P. C.; Faustino, M. A. F.; Graca, M.; Neves, P. M. S.; Tome, A. C.; Dauzonne, D.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Ferrer-Correia, A. J.; Dominques, M. R. M.; *European Journal of Mass Spectrometry* **2008**, *14*, (1), 49.
154. Takeda, S.; Yamazaki, S.; *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2010**, *24*, (16), 2341.
155. Sun, L. N.; Pan, Y. B.; Ding, L.; Luo, X. M.; Yan, Z. Y.; Liu, C. M.; Qian, Y. N.; Chu, Y.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2012**, *61*, 15.
156. Robinson, C. V.; *Febs Journal* **2012**, *279*, (5), 663.
157. Michelson, A. Z.; Petronico, A.; Lee, J. K.; *Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, (4), 1623.
158. Della Donna, L.; Bassilian, S.; Souda, P.; Nebbia, C.; Whitelegge, J. P.; Puppione, D. L.; *Comparative Biochemistry and Physiology D-Genomics & Proteomics* **2012**, *7*, (1), 9.
159. Fenn, J. B.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003**, 225, U108.
160. Lalli, P. Iglesias, B. A.; Toma, H. E.; Sá, G. F.; Daroda, R. J.; Filho, J. C. S.; Szulejko, J. E.; Araki, K.; Eberlin, M. N.; *Journal of Mass Spectrometry* **2012**, *47*, 712.
161. Spellane, P. J.; Gouterman, M.; Antipas, A.; Kim, S.; Liu, Y. C.; *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, (2), 386.
162. Formiga, A. L. B.; *Tese de Doutorado*; Universidade de São Paulo, São Paulo, **2005**.

163. Huheey, J. E. K., E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity*; Collins, H., Ed.; **1993**.
164. Ando, R. A.; dos Santos, A. P. V.; Horner, M.; Santos, P. S.; *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, (5), 607.
165. Hambrigh, P.; Fleischer, E. B.; *Inorganic Chemistry* **1970**, 9, (7), 1757.
166. Chen, N.; Barra, M.; Lee, I.; Chahal, N.; *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, (7), 2271.
167. Barra, M.; Srivastava, S.; Brockman, E.; *Journal of Physical Organic Chemistry* **2004**, 17, (11), 1057.
168. Iglesias, B. A.; Hörner, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2012**, 16, 200.
169. Kasha, M.; *Discussions of the Faraday Society* **1950**, (9), 14.
170. Zaleski, J. M.; Chang, C. K.; Leroi, G. E.; Cukier, R. I.; Nocera, D. G.; *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (9), 3564.
171. Zhao, P.; Huang, J. W.; Ji, L. N.; *Spectroscopy Letters* **2011**, 44, (3), 211.
172. Kuwana, T.; Darlington, R. K.; Leedy, D. W.; *Analytical Chemistry* **1964**, 36, (10), 2023.
173. Kuwana, T.; French, W. G.; *Analytical Chemistry* **1964**, 36, (1), 241.
174. Franco, M.; Araki, K.; Rocha, R. C.; Toma, H. E.; *Journal of Solution Chemistry* **2000**, 29(7), 667.

175. Stone, A.; Fleischer, E. B.; *Journal of American Chemical Society* **1968**, 90, 2735.

Súmula Curricular

1. Dados Pessoais

Nome: Bernardo Almeida Iglesias

Data de Nascimento: 27/09/1983

Naturalidade: Santana do Livramento – RS

Estado Civil: Solteiro

2. Educação

Ensino Fundamental: Colégio Marista Santanense – Santana do Livramento – RS, 1990 a 1997;

Ensino Médio: Colégio Marista Santanense – Santana do Livramento – RS, 1998 a 2000;

Ensino Superior: Licenciado em Química pela Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS, 2003 a 2007;

Mestre em Química Inorgânica pela Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria – RS, 2007 a 2008, Orientador: Prof. Dr. Manfredo Hörner;

3. Publicações

Resumos em Congressos Nacionais e Internacionais

18 trabalhos apresentados em congressos

Artigos Aceitos ou Publicados

1. Fasciotti, M.; Gomes, A.F.; Iglesias, B.A.; Sá, G.F.; Daroda, R.G.; Toganoh, M.; Furuta, H.; Araki, K.; Gozzo, F.C.; Eberlin, M.N.; **Corrole-Isomers: Gas-phase Shapes via Travelling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry and Dissociation Chemistries via Tandem Mass Spectrometry**; *Organic & Biomolecular Chemistry*; Aceito, **2012**.
2. Iglesias, B.A.; Parussulo, A.L.A.; Toma, H.E.; Araki, K.; **Toward More Efficient Supramolecular Porphyrin Dyes: Seven Fold Enhancement by Coordination of Ruthenium Polypyridine Complexes**, *Chemical Communication*; v. 48, 6939-6941, **2012**.
3. Lalli, P.; Iglesias, B.A.; Silva Filho, J.C.; Toma, H.E.; Sa, Gilberto; Daroda, R.; Szulejko, J.E.; Araki, K.; Eberlin, M.N.; **Protomers: formation, separation and characterization via travelling wave ion mobility mass spectrometry**. *Journal of Mass Spectrometry*, v. 47, 712-719, **2012**.
4. Lalli, P.; Iglesias, B.A.; Deda, D.K.; Toma, H.E.; Sa, Gilberto; Daroda, R.; Araki, K.; Eberlin, M.N.; **Resolution of Isomeric Multi-Ruthenated Porphyrins by Travelling Wave Ion Mobility Mass Spectrometry**. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 26, p. 263-268, **2012**.
5. Iglesias, B.A.; Hörner, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; **5-(1-(4-phenyl)-3-(4-nitrophenyl)triazene)-10,15,20-triphenylporphyrin: a new triazene-porphyrin dye and its spectroelectrochemical properties**. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 16, 200-209, **2012**.
6. Manzoni, G.; Hörner, M.; Machado, A.; Viletti, M.A.; Beck, D.F.; Iglesias, B.A.; **Stabilization of substituted triazene oxides by lanthanides**

- chelation: Synthesis, TGA evaluations and X-ray structural features of $[MIII\{O_2NPhNNN(O)Ph\}_4](Et_3NH)H_2O$ ($M = La^{3+}$, Dy^{3+} ; $Et = C_2H_5$). *Journal of Molecular Structure*, v. 928, p. 85-88, **2009**.
7. Hörner, M.; Iglesias, B.A. ; Martins, P.R.; Villis, P.C.M.; Visentin, L.C.; **1-D Supramolecular Arrangement of $[C_6H_5NNN(O)C_6H_5]V(O)_2(C_5H_5N)$ and $[O_2NC_6H_4NNN(O)C_6H_5]V(O)_2(C_5H_5N)$ through Hydrogen Bonding - Stabilization of cis-Dioxovanadium(V)(Pyridine) Fragments with 1,3-Disubstituted Triazenido 1-Oxide Anions as Ligands. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 634, p. 1058-1062, **2008**.**
 8. Hörner, M.; Iglesias, B.A.; Martins, P.R.; Villis, P.C.M.; **Crystal Structure of $[1-Phenyl-3-(4-nitrophenyl)triazenido\ 1-oxide]-bis(triphenylphosphine)silver(I)$, $[Ag(O_2-NC_6H_4NNNOC_6H_5)(C_{18}H_{15}P)_2]$. *Analytical Sciences*, v. 24, p. 123-124, **2008**.**
 9. Hörner, M.; Giglio, V.F.; Santos, A.J.R.W.A.; Westphalen, A.B.; Iglesias, B.A.; Martins, P.R.; Amaral, C.H.; Michelot, T.M.; Reetz, L.G.B.; Bertoncheli, C.M.; Paraginski, G.L.; Horner, R.; **Triazenos e Atividade Antibacteriana. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 44, p. 441-449, **2008**.**

Artigos em Preparação ou Submetidos

1. Iglesias, B.A.; Martins, P.R.; Toma, S. H.; Zamarion, Z.M.; Nakamura, M.; Toma, H.E.; Araki, K.; **Spectroelectrochemical Behavior of *meso*-tetra(4-pyridylvinylphenyl)porphyrins and their Ruthenium(II)-Bipyridines Derivatives; em Preparação, **2012**.**

2. Alves, E.; Sartorello, R.; Budu, A.; Bagnaresi, P.; Bueno, V.B.; Maluf, F.V.; Araujo, A.P.U.; Guido, R.V.C.; Oliva, G.; Iglesias, B.A.; Deda, D.K.; Araki, K.; Catalani, L.H.; Garcia, C.R.S.; **Metalloporphyrins block the human malaria parasite Plasmodium falciparum cell cycle and its haem oxygenase activity**; *Blood*; em Preparação, **2012**.
3. Esteves, C.H.A.; Iglesias, B.A.; Li, K.; Ogawa, T.; Araki, K.; Grüber, J.; **Porphyrin-conductive polymer based chemiresistive sensor for application in electronic noses**; *Sensors and Actuators B, Chemical*; em Preparação, **2012**.

Anexo 1

RMN de ^{13}C

Figura I. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **HBNT**, em CDCl_3 (75 MHz).

Figura II. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto H_2TPP , em CDCl_3 (75 MHz).

Figura III. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto H_2MNTPP , em CDCl_3 (75 MHz).

Figura IV. Espectro de RMN de ¹³C para o composto **H₂MATPP**, em CDCl₃ (75 MHz).

Figura V. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto H_2MTTPP , em $CDCl_3$ (75 MHz).

Tabela I. Valores dos deslocamentos químicos de ^{13}C (δ), em ppm, para as porfirinas **H₂TPP**, **H₂MNTPP**, **H₂MATPP** e **H₂MTTPP**.

Composto	Deslocamentos ^{13}C
H₂MNTPP	146.5, 145.8, 140.8, 138.5, 135.3, 132.4, 131.1, 130.5, 128.8, 127.4, 127.1, 121.2, 118.0, 115.3, 111.8
H₂MATPP	145.6, 143.4, 141.9, 137.7, 136.5, 135.3, 134.2, 132.1, 130.8, 127.3, 126.3, 120.5, 119.6, 113.1
H₂MTTPP	192.8, 164.1, 162.9, 148.1, 147.5, 142.0, 134.5, 132.4, 130.8, 128.7, 126.7, 126.3, 125.4, 118.3, 117.7, 113.3, 110.8
H₂TPP	142.1, 134.5, 127.7, 126.6, 120.1