

3.1.2 TPPS₄ em pH 7.0

A adição de NaCl em pH 7.0 induz somente a uma diminuição da intensidade de absorção e ao simultâneo deslocamento do espectro para a região de maiores comprimentos de onda (Figura 3.17).

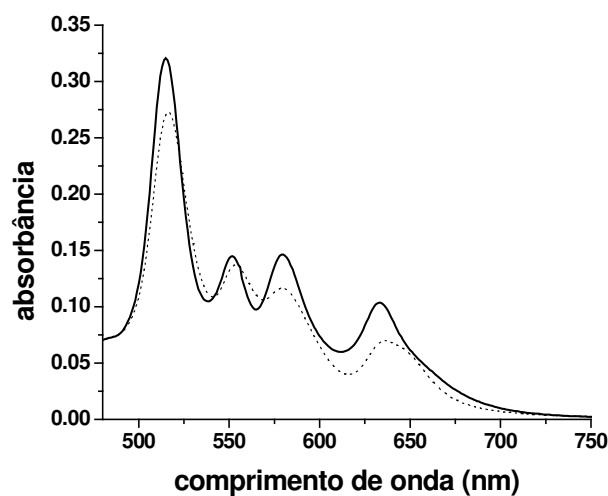


Figura 3.17) Espectro de absorção da solução aquosa de [TPPS₄] = 25 μM em pH 7.0 na ausência (—) e na presença (---) de [NaCl] = 0.2 M.

Nós atribuímos estas mudanças à formação de uma nuvem de contra-íons ao redor das moléculas de porfirina. A agregação da TPPS₄ em pH > pK_a não foi observada para todas as concentrações de NaCl e de porfirina usadas. Não foram observadas mudanças do espectro de absorção em função do tempo.

A adição de NaCl na solução de TPPS₄ induz somente a um pequeno aumento na intensidade do espalhamento (Figura 3.18), indicando a inexistência de formação de agregados neste pH.

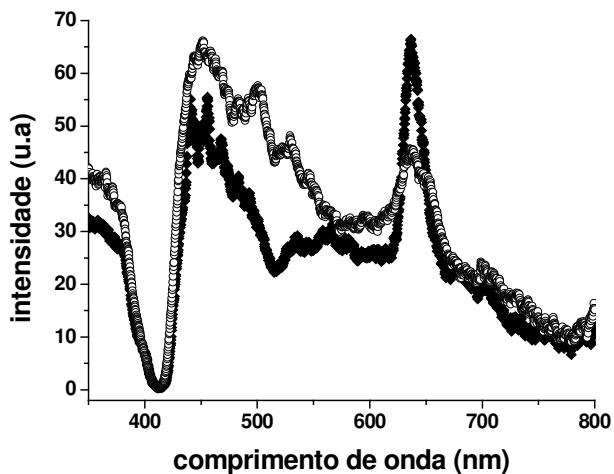


Figura 3.18) Espectro de espalhamento de $[TPPS_4] = 10\mu\text{M}$ em solução aquosa no pH 7.0 em na ausência (♦) e na presença (○) de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$.

O espectro de emissão de fluorescência da porfirina $TPPS_4$ em pH 7.0 é caracterizado por uma banda com máximo em 642 nm e um ombro em 701 nm. A adição de NaCl em todas concentrações usadas não modifica o perfil do espectro de fluorescência ou sua intensidade corrigida (Figura 3.19).

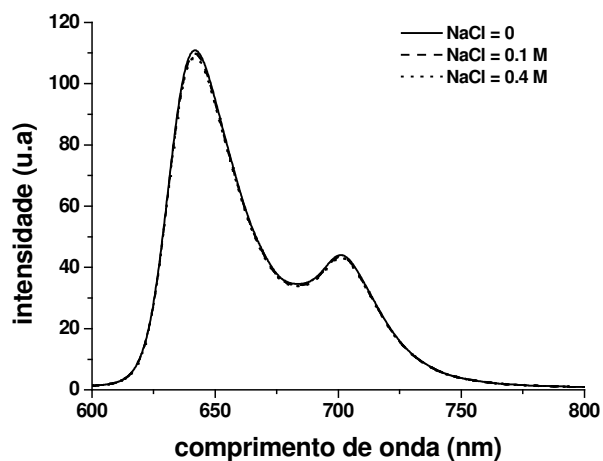


Figura 3.19) Espectros de fluorescência da solução aquosa de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 em função da concentração de NaCl.

Na Figura 3.20 são apresentados os perfis de decaimento da fluorescência da $TPPS_4$ em pH 7.0 na ausência e na presença NaCl.

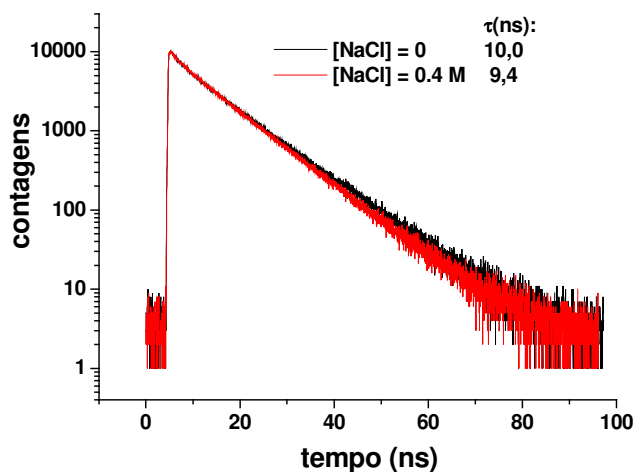


Figura 3.20) Cinética de decaimento da fluorescência de $[TPPS_4] = 10 \mu\text{M}$ em pH 7.0 na ausência e na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$.

Pode-se notar que a mudança no tempo de vida da fluorescência na presença de NaCl em concentrações de até 0.4 M não ultrapassa 6% (de $10 \pm 0.05 \text{ ns}$ na ausência para $9.4 \pm 0.04 \text{ ns}$ na presença de $[\text{NaCl}] = 0.4 \text{ M}$).

Desta forma, podemos concluir que em pH 7,0 a formação da nuvem de contra-íons não afeta as características do estado S_1 da porfirina e, diferente do caso da TPPS₄ em pH 4.0, não estimula a formação de qualquer tipo de agregado, provavelmente devido a maior repulsão eletrostática existente entre as moléculas da TPPS₄ não protonadas se comparada com as biprotonadas.

3.1.3 TMPyP

Em toda a região de pH estudado a porfirina TMPyP possui um espectro de absorção caracterizado por bandas de absorção cujos máximos estão centrados em $\lambda = 425, 520, 556, 585$ e 640 nm . Esta porfirina não apresenta sensibilidade às variações de pH, visto que é carregada positivamente. O único efeito observado devido à adição de NaCl (aumento da força iônica) é uma desprezível redução na intensidade de absorção (Figura 3.21).

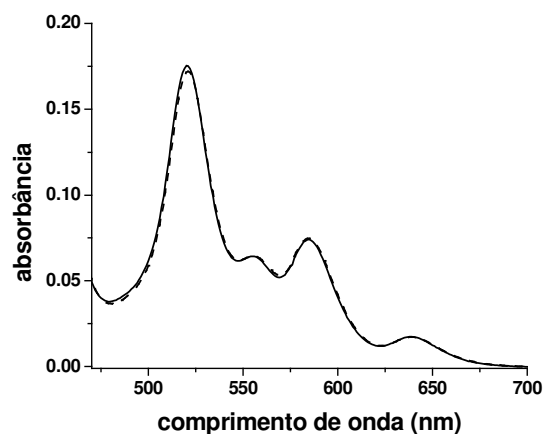


Figura 3.21) Espectros de absorção da solução aquosa de $[TMPyP] = 12 \mu M$ no pH 5.8 na ausência (—) e na presença (---) de $[NaCl] = 0.6 M$.

Para a TMPyP, a formação de agregados é menos provável se comparada com a TPPS₄ devido à alta carga positiva que essas moléculas possuem, fazendo com que a repulsão entre elas continue forte na presença do sal.

Semelhante a TPPS₄ em pH 7.0, os espectros de espalhamento e fluorescência da TMPyP não sofreram modificações significativas devido a presença de NaCl. A posição do máximo de fluorescência permaneceu praticamente inalterada e não houve dinâmica para esse processo na região de concentração de sal e porfirina estudados. Apenas uma pequena redução no tempo de vida de emissão, de 4.5 ns na ausência de NaCl para 4.1 ns na presença do sal foi observada.

Portanto, podemos concluir que a presença de NaCl afeta pouco as características do estado S₁ da porfirina TMPyP e não estimula a formação de agregados, devido a intensa repulsão eletrostática existente entre as moléculas de porfirina.