



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

João Pedro Mendes Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE
SENSORES BASEADOS EM LIGANDOS TRIPODAIS
PARA DETEÇÃO DE CATIONES METÁLICOS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Avançada e Industrial variante Química-Física Experimental e Teórica orientado pela Doutora Estefanía Delgado e pelo Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da faculdade de Coimbra.

Setembro de 2022

João Pedro Mendes Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA
DE SENSORES BASEADOS EM LIGANDOS
TRIPODAIS PARA DETECÇÃO DE CATIONES
METÁLICOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,
Área de especialização em Química Avançada e Industrial**

Dr^a. Estefanía Delgado Pinar

Prof. Dr. João Sérgio Seixas de Melo

Setembro 2022

Universidade de Coimbra

“A persistência é o caminho do êxito.”
Charles Chaplin

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à minha orientadora e professora Estefanía Delgado, pela oportunidade que me proporcionou ao trabalhar com ela bem como por todo o apoio e disponibilidade demonstrada e prestada na realização deste projeto científico.

De igual modo, agradecer ao meu co-orientador, o professor João Sérgio Seixas de Melo, pela orientação, especialmente nos estudos fotofísicos, e pela boa disposição com que sempre me recebeu.

Ao Departamento de química e ao grupo de Fotoquímica pelos meios disponibilizados.

Quero agradecer a todos os colegas de laboratório de fotoquímica pelo bom ambiente e pelas amizades que foram construídas no percorrer deste último ano. Um agradecimento especial à Carla Cunha, Ana Clara Beltran, Mariana Peixoto e ao Paulo Barradas por me ajudarem sempre que necessário e por muitos momentos de diversão e boas conversas.

Ao Dr. Pedro Cruz pela colaboração nos estudos de ressonância magnética nuclear.

Aos meus pais pela confiança e motivação, e restante família, que nunca duvidaram de mim e sempre me apoiaram.

Por último agradecer aos meus amigos, obrigado por me acompanharem nesta etapa e em tantas outras situações, obrigado por serem quem são.

Um sentimal muito obrigado a todos!

Índice

Índice de figuras	IV
Índice de Esquemas	VII
Índice de tabelas	IX
Abreviações e símbolos	X
Abstract	XIII
Resumo	XV
Capítulo 1 - Introdução	
1.1 Ligandos tripodais	3
1.2 Ligandos tripodais tetraamino	6
1.3 2-Tris(2-aminoetil)amina	7
1.4 Coordenação Catiônica	11
1.5 Fotoquímica	14
Referências.....	16
Capítulo 2 - Síntese de derivados da Tris(2-aminoetil)amina	
2.1 Síntese do Tren ₃ TPA	22
2.1.1 RMN ¹ H	25
2.1.2 RMN ¹³ C	27
2.1.3 RMN bidimensional	28
2.1.4 Espectro massa	29
Referências.....	31

Capítulo 3 – Experimental

3.1 Materiais e equipamentos	35
3.2 Síntese do Tren3TPA	35
3.3 Espectroscopia	36

Capítulo 4 - Caracterização fotofísica

4.1 Espetroscopia de absorção eletrônica e fluorescência	45
4.2 Determinação do Coeficiente de Extinção Molar	52
4.3 Efeito da concentração	54
4.4 Efeito do pH	56
4.5 Fluorescência resolvida no tempo	58
4.6 Rendimentos quânticos fluorescência	60
4.7 Estudos em misturas MeOH:H ₂ O	61
4.8 Comportamento em misturas MeOH:ACN	64
4.9 Titulações com metais	66
4.10 Determinação das constantes de formação dos complexos Tren3TPA:Metal..	84
4.11 Sistemas Tren3TPA : Co/Cu/Hg/Zn em MeOH	88
Referências.....	91

Capítulo 5 - Conclusão

Conclusão.....	93
----------------	----

Capítulo 6 – Anexos.....	95
---------------------------------	-----------

Índice de figuras

Figura 1.1: Estruturas de complexação de ligandos tripodais tri- e tetradentados.

Figura 1.2: Estrutura genérica de um ligando tripodal tetradentado.

Figura 1.3: Fórmula estrutural da tris(2-aminoetil)amina.

Figura 1.4: Estruturas dos complexos $M(\text{tren})X$ (à esquerda, simetria C_{3v}) e $M(\text{tren})X_2$ (à direita, simetria C_s).

Figura 1.5: Diagrama de Perrin-Jablonski.

Figura 2.1: Fórmula estrutural do Tren3TPA.

Figura 2.2: Espectro de RMN de ^1H do Tren3TPA em CD_3OD .

Figura 2.3: Espectro de RMN de ^{13}C do Tren3TPA em CD_3OD .

Figura 2.4: Espectro HSQC do Tren3TPA em CDCl_3 .

Figura 3.1 Configuração experimental típica de contagem de fóton único correlacionada no tempo: SHG / THG, segundo e terceiro gerador harmónico; ND, filtro de densidade neutra; WDPOL-A, despolarizador; POL1, polarizador alinhado verticalmente; POL2, polarizador em ângulo mágico; F2, lentes; PD, fotodíodo; Mono, monocromador; MCPMT, microcanal fotomultiplicador de placa; PA, pré-amplificador; CFD, discriminador de fração constante; TAC, conversor de altura de tempo para pulso; ADC, conversor de sinal analógico para digital.

Figura 4.1: Espectro absorção do Tren3TPA em EtOH.

Figura 4.2: Espectros de absorção e fluorescência (emissão e excitação a vários λ) do Tren3TPA em EtOH a $T=293\text{ K}$.

Figura 4.3: Espectros de absorção do Tren3TPA em diversos solventes.

Figura 4.4: Espectros de emissão do Tren3TPA em diversos solventes.

Figura 4.5: Espectro de absorção de diferentes volumes de solução mãe de concentração $1,22E-5M$.

Figura 4.6: Retas de regressão linear da solução de concentração para diferentes soluções (diluídas) de Tren3TPA a partir de uma solução mãe de $[] = 1,22E-5M$.

Figura 4.7: Espectros de absorção normalizados Tren3TPA EtOH a diferentes concentrações.

Figura 4.8: Espectros de emissão normalizados Tren3TPA EtOH a diferentes concentrações.

Figura 4.9: Espectros de absorção não normalizados de Tren3TPA a diferentes pH.

Figura 4.10: Espectros de emissão não normalizados de Tren3TPA a diferentes pH.

Figura 4.11: Decaimento de fluorescência do Tren3TPA em EtOH obtido com $\lambda_{exc} = 268$ nm. O decaimento é bi-exponencial, mas a componente principal (indicada na tabela 3.7 corresponde a 82% da contribuição de fluorescência ao comprimento de onda selecionado). Na figura apresentam-se igualmente os resíduos pesados (Weighted Residuals), a função de auto-correlação (A.C.) e o valor do χ^2 , para uma melhor análise da justeza do ajuste.

Figura 4.12: Representação dos espectros de absorção não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de H_2O , numa mistura MeOH/ H_2O , a 273 K.

Figura 4.13: Representação dos espectros de emissão não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de H_2O , numa mistura MeOH/ H_2O , a 273 K.

Figura 4.14: Correlação entre a fração de H_2O , máximo de emissão e λ a que ocorre.

Figura 4.15: Representação dos espectros de absorção não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de ACN, numa mistura MeOH/ACN, a 273 K.

Figura 4.16: Representação dos espectros de emissão não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de ACN, numa mistura MeOH/ACN, com $\lambda = 320$ nm e com $T = 273$ K.

Figura 4.17: Correlação entre a fração de ACN, máximo de emissão e λ a que ocorre.

Figura 4.18: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Cu(II).

Figura 4.19: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Cu(II)}$.

Figura 4.20: Correlação entre o máximo de emissão e a concentração de metal adicionada.

Figura 4.21: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.22: Espectros de absorção não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Fe(II)}$.

Figura 4.23: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Fe(II)}$.

Figura 4.24: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.25: Espectros de absorção não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Zn(II)}$.

Figura 4.26: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Fe(II)}$.

Figura 4.27: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.28: Espectros de absorção não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Hg(II)}$.

Figura 4.29: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Hg(II)}$.

Figura 4.30: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.31: Espectros de absorção não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Hg(I)}$.

Figura 4.32: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Hg(I)}$.

Figura 4.33: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.34: Espectros de absorção não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Co(II)}$.

Figura 4.35: Espectros de emissão não normalizados do sistema $\text{Tren}_3\text{TPA}:\text{Co(II)}$.

Figura 4.36: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Figura 4.37: Diferença entre a respostada intensidade de emissão do ligando e do complexo ligando:metal na proporção 1:1, em etanol.

Figura 4.38: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Cu(II) de $[\text{Tren3TPA}] = 2.08\text{e-}6 \text{ M}$.

Figura 4.39: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Zn(II) de $[\text{Tren3TPA}] = 1.49\text{e-}6 \text{ M}$.

Figura 4.40: Diferença entre a respostada intensidade de emissão do ligando e do complexo ligando:metal na proporção 1:1, em metanol.

Índice de esquemas

Esquema 1.1: Esquema de reação da síntese da Tris(2-aminoetil)amina.

Esquema 2.1: Esquema de reação da síntese do Tren3TPA.

Índice de tabelas

Tabela 1.1 Exemplos de ligandos tripodais e suas respectivas estruturas.

Tabela 1.2 Diferentes tipo de aminas e respetivos exemplos

Tabela 1.3 Propriedades da tris(2-aminoetil)amina.

Tabela 2.1: Propriedades da Tren3TPA.

Tabela 3.1: Nome do sal e respetiva estrutura.

Tabela 4.1: Solubilidade do Tren3TPA em diversos solventes.

Tabela 4.2: Valores dos máximos de absorção e emissão, do desvio de Stokes e dos rendimentos quânticos do Tren3TPA em diversos solventes.

Tabela 4.3: Concentração das diversas soluções preparadas.

Tabela 4.4: Equações de regressão linear das diferentes soluções.

Tabela 4.5: λ de absorção e emissão de diferentes concentrações de Tren3TPA em EtOH.

Tabela 4.6: λ de absorção e emissão Tren3TPA a diferentes pH.

Tabela 4.7: Valores obtidos (em ps) para os tempos de vida dos compostos estudados em diferentes solventes (com a contribuição associada quando aplicável) a T=273 K, sem desarejar as soluções. Apresentam-se os tempos de vida com maior contribuição para os ajustes biexponenciais.

Tabela 4.8: Valores obtidos para os rendimentos quânticos de fluorescência do Tren3TPA em diferentes solventes a T=273 K, usando o método comparativo.

Tabela 4.9: Valores das constantes de formação e dissociação dos diferentes complexos, em EtOH.

Tabela 4.10: Valores das constantes de formação e dissociação dos diferentes complexos, em MeOH.

Abreviações e símbolos

σ Desvio químico

Φ_F Rendimento quântico de fluorescência

τ_F Tempo de vida de fluorescência

η Rendimento

f Frequência

ci Conversão interna ou em inglês “ic”

cis Conversão intersistemas ou em inglês “isc”

d Duplete

DCM Diclorometano

DMF Dimetilformamida

DMSO Dimetilsulfóxido

ACN Acetonitrilo

MeOH Metanol

EtOH Etanol

H₂O Água

CHCl₃ Clorofórmio

THF Tetrahidrofurano

E Energia

HSQC Correlação heteronuclear de quantum-simples (do inglês “ Heteronuclear single bond correlation”)

J Constante de acoplamento

m Multiplete

RMN Ressonância magnética nuclear

RMN ¹H Ressonância magnética nuclear de próton

RMN ¹³C Ressonância magnética nuclear de carbono

S Estado electrónico singuleto

s Singuleto

t Tripleto

UV-Vis Ultravioleta-visível

nm nanómetro

Δ SS Desvio stokes

tren Tris(2-aminoetil)amina

CHEF (do inglês “chelation enhanced fluorescence”), aumento de fluorescência por quelação

CHEQ (do inglês “Chelation enhanced quenching”), extinção de fluorescência por quelação.

Abstract

In this project we intended to carry out the spectroscopic study of the formation of metal complexes with a ligand, Tren3TPA, in solution, with special attention to Cu (II) and Zn (II) ions due to their biological relevance.

Tren3TPA, whose synthesis and characterization is here described, is a ligand that is structurally derived from Tris(2-aminoethyl)amine, a well-documented tetradentate tripodal ligand that has the ability to form complexes with a wide range of transition metals and heavy metals, namely Zinc, Zn(II), Copper, Cu (II) and Mercury Hg (I and II) Iron, Fe (II), Cobalt, Co (II), Cadmium, Cd (II).

The electronic, spectral and photophysical characteristics of Tren3TPA were studied in different solvents, from different techniques, namely UV-vis absorption spectroscopy and steady state and time-resolved fluorescence. The obtained data allowed, the determination of the spectral characteristics, quantum yields of fluorescence and lifetimes.

The binding constants towards the different metal ions were obtained and a selectivity towards the ion Hg(II) is found. The values of these constants show that the binding constant for the complex Tren3TPA:Hg(II) is higher, indicative of a higher stability of the formed complex. On the other hand, the binding constant for the complex Tren3TPA:Zn(II) is the lowest in the experimental conditions studied.

In methanol a selectivity is observed for Cu(II) from a significant effect of suppressed fluorescence that is significantly higher than that observed for all other metallic cations studied.

Resumo

Neste projeto pretendemos realizar o estudo espectroscópico da formação de complexos metálicos com um ligante, Tren3TPA, em solução, com especial atenção aos íons Cu (II) e Zn (II) devido à sua relevância biológica.

O Tren3TPA, cuja síntese e caracterização é descrita, é um ligando que, a nível estrutural, deriva da Tris(2-aminoetil)amina, um ligando tripodal tetradentado bem documentado que possui a capacidade de formar complexos com uma ampla gama de metais de transição e metais pesados, nomeadamente Zinco, Zn(II), Cobre, Cu (II) e Mercúrio Hg (I e II) Ferro, Fe (II), Cobalto, Co (II), Cádmio, Cd (II).

As características eletrônicas, espectrais e fotofísicas de Tren3TPA foram estudadas em diferentes solventes e diferentes técnicas, nomeadamente espectroscopia de absorção UV-vis e fluorescência de estado estacionário e resolvida no tempo. Os dados obtidos permitiram a determinação das características espectrais, rendimentos quânticos de fluorescência e tempos de vida.

As constantes de ligação para os diferentes íons metálicos foram obtidas e uma seletividade para o íon Hg(II) é observável. Os valores dessas constantes mostram que a constante de ligação para o complexo Tren3TPA:Hg(II) é maior, indicando uma maior estabilidade do complexo. Por outro lado, a constante de ligação para o complexo Tren3TPA:Zn(II) é a menor nas condições experimentais efetuadas.

Em metanol, observa-se uma seletividade do Tren3TPA para com o Cu(II), observado a partir de um efeito de supressão de fluorescência que é significativamente superior ao encontrado para qualquer dos outros catiões metálicos estudados.

Capítulo 1
Introdução

1.1 Ligandos tripodais

A temática dos ligandos tripodais é uma área de crescente interesse nas últimas décadas, especialmente no que toca à sua capacidade/habilidade de formarem complexos de coordenação¹, sendo estudados em áreas como a de catálise homogênea e química supramolecular¹. Geralmente estes complexos de coordenação são moléculas constituídas por um ou vários ácidos de Lewis associados a uma ou várias bases de Lewis. Estas bases consistem nos nossos ligandos tripodais, espécies ricas em eletrões e os ácidos de Lewis podem ser metais de transição², iões com orbitais disponíveis para acomodar os respetivos eletrões das bases doadoras. Nestes casos, os compostos de coordenação são designados de complexos metálicos, sendo estes os estudados na presente dissertação.

Ligandos tripodais são, de uma forma geral, ligandos tri- e tetradentados³. Face à sua polivalência na quelação (refere-se ao número de grupos doadores num determinado ligando que se ligam ao átomo de metal central em um complexo de coordenação, via pares de eletrões não ligantes) não se dissociam facilmente do metal, ao qual se coordenam, e são, muitas vezes, capazes de “saturar” iões metálicos com números de coordenação (referente ao número de átomos, iões e/ou moléculas nas vizinhanças do complexo metálico formado) mais baixos⁴. A grande maioria dos ligandos tripodais possui uma simetria molecular do tipo C_3 ⁵, podendo resultar em padrões incomuns no que toca à ligação, arranjo orbital e outras características dos complexos de coordenação resultantes. Isto implica que a molécula é representada por um único elemento de simetria, C_n , de ordem 3 (rotação sobre os eixos origina a mesma configuração a cada $360^\circ/3$).

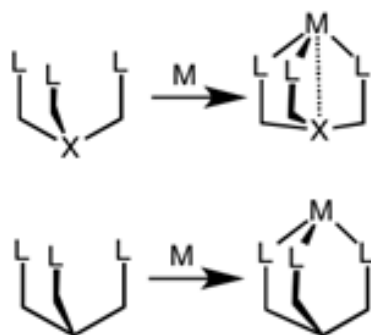
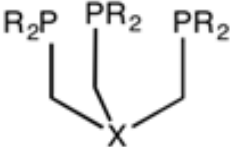
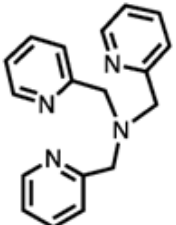
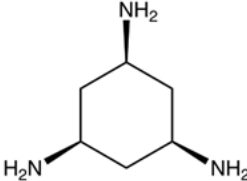
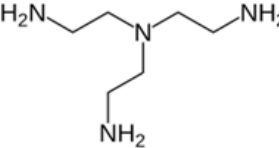
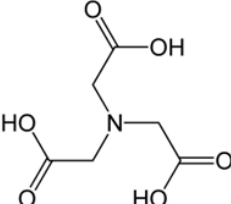


Figura 1.1: Estruturas de complexação resultando de ligandos tripodais tri- e tetradentados.

Exemplos de ligandos tripodais incluem o ácido nitrilotriacético, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$, ligando trianiônico⁶ de importância comercial uma vez que é produzido de forma econômica e possui uma elevada preferência por íons metálicos bivalentes (podendo também complexar com íons metálicos trivalentes, como o caso do Fe^{3+}). Constituído por três grupos carboxilo, estes sofrem desprotonação aquando da sua complexação com metais⁷. De igual modo, o uso de certas trifosfinas tripodais⁸, tal como $\text{RC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$, onde R pode ser N, P, B, entre outros átomos doadores, permite a complexação com metais bem como ligandos de triamina como tren ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$), *cis*-1,3,5-triaminociclohexano e tris(2-piridilmetil)amina. Alguns dos derivados destes ligandos tripodais merecem destaque, uma vez que diferentes tipos de grupos doadores foram incorporados nas cadeias de ligandos tripodais, incluindo grupos amido e carbenos N-heterocíclicos⁹.

Tabela 1.1: Exemplos de ligandos tripodais e suas respectivas estruturas.

Ligando Tripodal	Estrutura
Trifosfinas X pode ser SiR, Si ⁻ , BR ⁻ , B, N, P	
Tris(2-piridilmetil)amina	
Cis, cis-1,3,5-triaminociclohexano	
Tris(2-aminoetil)amina	
Ácido nitrilotriacético	

Como referido anteriormente, a complexação com metais por ligandos tripodais fornece uma abordagem para a detecção de uma grande variedade dos primeiros por técnicas espectrofotométricas nomeadamente de absorção e fluorescência Uv-vis¹. No que toca a interações como complexos de coordenação, devem-se considerar interações repulsivas ligando-ligando, predisposição estereoquímica de um ligando e preferências estereoeletrónicas do ião metálico em questão¹⁰.

1.2 Ligandos tripodais tetramino

No presente trabalho destacamos o Tren3TPA, um ligando tetraamino tripodal tetradentado. Este tipo de ligandos tetradentados tripodais possuem uma estrutura genérica descrita na figura 1.2, que consiste num átomo central dador X ao qual se associam três ramificações (três braços coordenantes) que devem incluir, no mínimo, um grupo metil e outro átomo dador de elétrons, definido como Y. Os braços de coordenação pendentes podem conter porções amino, piridil, quinolila, carboxila, alcoxila, tioéter e fosforila, entre outras¹. A clorofila é um exemplo de ligando tetradentado, neste caso tetrapirrólico, capaz de coordenar a metais¹². A ftalocianina é um ligante tetradentado macrocíclico artificial que é usado para produzir pigmentos azuis e verdes¹³.

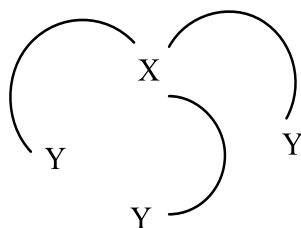


Figura 1.2: Estrutura genérica de um ligando tripodal tetradentado.

Mais especificamente, os ligandos tetraamino tripodais tetradentados contêm um único átomo de nitrogénio, N, terciário, isto é, uma única amina terciária, que “capsula” o tripé, e um átomo N doador em cada uma das ramificações que possui. Os ligandos podem diferir entre si em fatores como o comprimento da cadeia bem como na natureza de cada um dos átomos de N localizados nas respectivas ramificações⁵. Conhecem-se pelo menos 54 ligantes desta família⁵ (não incluindo derivados, alquilados e/ou substituídos), sendo que a maioria foi concebida nas últimas duas décadas e, conseqüentemente, grande parte das suas propriedades no que toca à formação de complexos de coordenação permanece por ser explorada em detalhe.

1.3 Tris(2-aminoetil)amina (“tren”):

Trata-se de uma poliamina sintética, pertencente à família dos compostos orgânicos amino e atua como um agente de reticulação na síntese de redes de poli-iminas. Compostos amino (ou frequentemente denominados por aminas) são compostos que compreendem um único átomo de nitrogénio contendo um par de elétrons não ligante (denominados “solitários”) e são derivados da amónia (NH₃), onde um ou mais átomos de hidrogénio, H, são substituídos formando ligações, por sua vez, com um ou mais grupos R, tal como grupos alquílicos ou arílicos ou até mesmo outros grupos funcionais¹⁴.

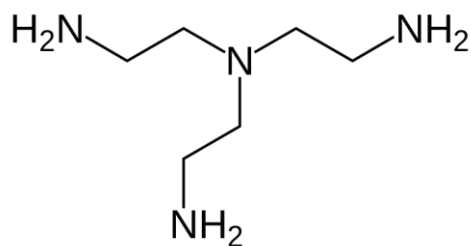


Figura 1.3: Fórmula estrutural da tris(2-aminoetil)amina.

Quando um grupo amino está estruturalmente inserido antes ou após um grupo funcional carbonilo, estes apelidam-se de amidas e, conseqüentemente, possuem propriedades químicas diferentes¹⁴.

As aminas podem ser classificadas em primárias, secundárias e/ ou terciárias, com base na natureza e número de grupos orgânicos R presentes associados adjacientemente ao átomo de nitrogênio das mesmas¹⁵. Neste caso, a tris(2-aminoetil)amina é constituída por três aminas primárias e uma amina terciária, como podemos observar na figura 1.4.

Tabela 1.2: Diferentes tipo de aminas e respectivos exemplos.

Tipo Amina	Fórmula	Exemplo
Amina primária (1 ^a)	NH ₂ R	Etilamina
Amina secundária (2 ^a)	NHR ₂	Dimetilamina, Difenilamina
Amina terciária (3 ^a)	NR ₃	Trimetilamina, EDTA

De acordo com a nomenclatura IUPAC, estas podem ser descritas de diferentes formas. Vulgarmente é dado o prefixo “amino-” ou o sufixo “-amina” e o prefixo “N-” demonstra o grau de substituição referente ao átomo de nitrogênio. Um composto orgânico com múltiplos grupos amino é denominado por diamina (2), triamina (3), tetraamina (4), etc.

Face às propriedades físico-químicas, a presença de ligações por ponte de hidrogênio influencia as aminas primárias e secundárias (visto que as terciárias possuem grupos R ao invés de simples átomos de hidrogênio) tal como a sua solubilidade em água. Esta aumenta face à presença de tais ligações¹⁴. Aminas aromáticas, como o caso da anilina, possuem o par de elétrons não ligante conjugado com o anel benzênico, apresentando uma estrutura de ressonância e fazendo com que sejam menos propícias a formar ligações por pontes de hidrogênio. Conseqüentemente, os seus pontos de ebulição são mais altos e a sua solubilidade em água reduzida¹⁴. Para além da possibilidade de formação por pontes de hidrogênio, a basicidade das aminas é um parâmetro relevante, dependendo de:

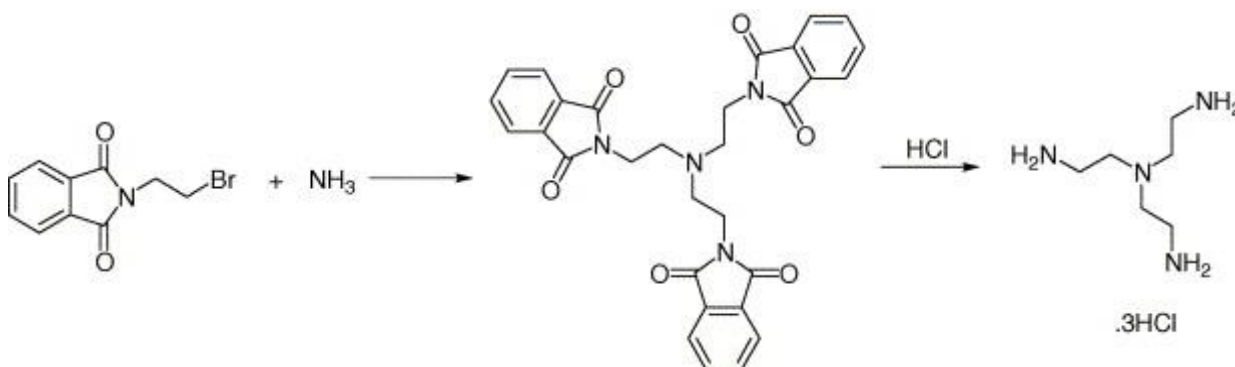
- 1) Propriedades eletrônicas dos grupos substituintes. Devido a efeitos indutivos, é de esperar que a basicidade das aminas aumente com o aumento de grupos alquila presentes e diminua com a presença de grupos arilo.
- 2) O grau de solvatação da amina protonada. Quanto melhor a interação com o solvente por ligações de hidrogênio, mais estáveis estas serão.

Em solventes polares apróticos, como DMSO, DMF e ACN a energia de solvatação não é tão alta quanto em solventes polares próticos, como a H₂O e o MeOH. Por esta razão, a basicidade das aminas nestes solventes apróticos é quase exclusivamente governada por efeitos eletrônicos¹⁴. Além da sua basicidade, a reatividade dominante das aminas é a sua nucleofilicidade. A maioria das aminas primárias pode funcionar como ligandos de íons metálicos por forma a originar complexos de coordenação¹⁵. Voltando com detalhe à Tris(2-aminoetil)amina, abreviatura “tren”, trata-se de um ligando quelante tetradentado C₃-simétrico que forma complexos estáveis com metais de transição, especialmente aqueles cujos estados de oxidação sejam +2 e +3⁵ e é um ligando tripodal vulgarmente incorporado em complexos de coordenação. Face às suas propriedades, trata-se um composto líquido (à temperatura ambiente), incolor, solúvel em água e altamente básico (incompatível com ácidos fortes e agentes oxidantes fortes) bem como estável e relativamente higroscópico.

Tabela 1.3: Propriedades da tris(2-aminoetil)amina^{a)}. a) National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 77731, Tris(2-aminoethyl)amine.

Fórmula molecular	C ₆ H ₁₈ N ₄
Peso Molecular	146.23 g.mol ⁻¹
Densidade	978 kg/m ³ ; 0,978 g/cm ³
Ponto fusão	-16°C
Ponto ebulição	102°C

A tris(2-aminoetil)amina foi o primeiro ligando tetraamino tripodal a ser sintetizado, em 1896, quando Ristenpart⁵ o obteve como sal de tricloridrato a partir da reação de *N*-(2-Bromoetil) ftalimida com amônia seca, e consequente desproteção do tris(2-ftalimidoetil)amina usando ácido clorídrico, HCl (Esquema 1.1).



Esquema 1.1: Esquema de reação da primeira síntese da tris(2-aminoetil)amina.

A “Tren” pode ser derivatizada nos átomos de N terminais ou num dos carbonos dos grupos etileno originando uma variedade de ligandos com diferentes propriedades⁵.

A tris(2-aminoetil)amina (tren), incorporando um esqueleto tripodal clássico, está bem documentada na literatura no que toca a formar complexos com uma ampla gama de iões de metais de transição, pós-transição e metais alcalino-terrosos⁵. Existem complexos de Tren com relativamente poucos isómeros, refletindo a conectividade restrita desta tetraamina. Em alguns casos, esta funciona como um ligante tridentado com um dos grupos de amina primária não coordenados e como amina trifuncional, formando um triisocianato quando derivatizado com COCl_2 . Condensa com aldeídos para dar origem à formação de iminas ($\text{C}=\text{N}$)¹⁶ numa proporção de 3:1 produzindo o ligando tripodal “estendido” correspondente que, por exemplo, forma complexos de coordenação com estequiometria de 1:1 com diversos metais.

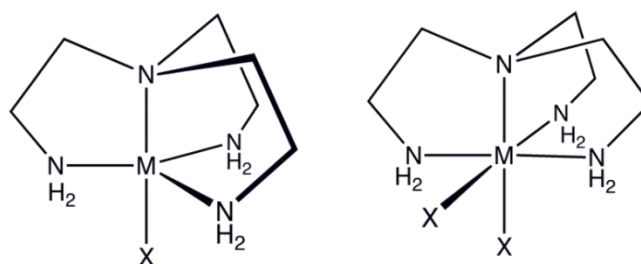


Figura 1.4: Estruturas dos complexos $M(\text{tren})X$ (à esquerda, simetria C_{3v}) e $M(\text{tren})X_2$ (à direita, simetria C_s).

Estender a estrutura da Tris(2-aminoetil)amina via condensação de base de Schiff (iminas) em cada um dos grupos terminais amino por reação com uma variedade de derivados de aldeídos aromáticos oferece uma ampla gama de derivados que podem ser adaptados a aplicações específicas, como catalisadores para determinadas reações¹.

1.4 Coordenação Catiónica

Iões metálicos são elementos fulcrais para a manutenção da vida de todos os organismos vivos (plantas, animais e humanos). O seu papel insubstituível e de extrema importância nos sistemas biológicos foi reconhecido há muito tempo. Como consequência, a sua ausência desajuste nos níveis de determinados iões nos organismos (baixas ou altas quantidades dos mesmos face às que deveriam existir) podem causar problemas desde distúrbios de crescimento, mau funcionamento, carcinogénese e a morte¹⁷. São protagonistas como macro ou microelementos em vários papéis estruturais e funcionais, atuando como intermediários em diversas reações bioquímicas. Por exemplo, participam de processos intra e intercelulares, na manutenção de cargas elétricas e regulação da pressão osmótica, na fotossíntese e processos de transferência de eletrões, na manutenção do emparelhamento, empilhamento e estabilidade de bases nucleotídicas, na regulação da transcrição do DNA e no transporte de oxigénio¹⁸. Contribuem para o constante bom funcionamento das células nervosas e musculares, do cérebro e do coração. Por outro lado determinados metais em concentrações que podem ser baixas, são elementos nocivos ao organismo.

Por todas estas razões, a deteção destes iões em sistemas biológicos é de extrema importância. A fim de detetar e quantificar os mesmos, a criação e o desenvolvimento de sensores químicos tem sido um ramo em constante crescimento. Mais especificamente a criação de sondas de fluorescência, uma vez que possuem certas vantagens face aos sensores mais “convencionais”, como serem mais rápidas, menos destrutivas e mais sensíveis¹⁸. Estas baseiam-se no facto de que as propriedades fotofísicas das moléculas constituintes da sonda mudam antes e após a ocorrência da interação específica entre a sonda e o analito em questão, de modo a detetar uma mudança no sinal de fluorescência. De um modo geral, o sensor deve consistir em duas componentes: um portador fluorescente e um transportador, que pode ser uma espécie independente ou ligada covalentemente em uma molécula¹⁸. As sondas fluorescentes podem ser combinadas com tecnologias de imagem por forma a obter resultados *in vivo* para deteção a nível celular¹⁸. Consequentemente, é de extrema importância em áreas como a química, biologia, medicina clínica e agricultura.

Cada ião metálico possui propriedades físico-químicas diferentes. No presente trabalho, destacamos alguns deles, refletindo sobre as suas propriedades e aplicações.

O cobre é um metal de transição de coloração avermelhada e um ótimo condutor de eletricidade (alta condutividade térmica e elétrica)^{19,20}, sendo aplicado em ligas metálicas e em termos biológicos é um elemento essencial à vida²¹. Possui uma configuração eletrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Forma muitas vezes complexos com geometria quadrangular planar e quando com seis ligandos, conduz a uma geometria octaédrica, geralmente distorcida, consequência da configuração d^9 (Cu(II)) e do efeito Jahn-Teller²². Esta distorção na geometria octaédrica alonga e enfraquece a ligação entre o cobre e o átomo de nitrogénio ao qual se associa no complexo.

O ferro é um metal maleável com propriedades magnéticas²³, sendo comumente aplicado, tal como o cobre, em ligas metálicas. A nível biológico é um elemento encontrado em todos os seres vivos (p.e, proteínas como a hemoglobina e a mioglobina, que contêm o grupo heme, que consiste na associação da porfirina a um átomo de ferro)²⁴. Possui uma configuração eletrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

O zinco é um metal que apresenta um único estado de oxidação (+2), sendo aplicado em ligas metálicas e protetores solares (sob a forma de óxido, possui a capacidade de barrar a radiação solar). Tal como o cobre e o ferro, é um elemento essencial à vida. Este fortalece o sistema imunológico, ajuda na prevenção de diabetes, melhora a cicatrização, entre diversos outros²⁵. Possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Como se trata de Zn^{2+} a sua configuração passa a $3d^{10}$. O zinco só pode formar o ião Zn^{2+} porque o subnível d está completo com 10 elétrons, passando de uma configuração $[Ar]3d^{10} 4s^2$ para uma de $[Ar]3d^{10}$.

O mercúrio, Hg, é um bom condutor de eletricidade sendo usados em ligas metálicas, instrumentos de medidas (barômetros/termômetros) bem como fabricação de instrumentação laboratorial e como catalisador em certas reações químicas²⁶. Possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$.

O cobalto, Co, possui propriedades magnéticas, tal como o ferro²⁷. Trata-se de um metal de transição que apresenta baixos estados de oxidação e cujas aplicações compreendem ligas metálicas e secante para pinturas. Em termos biológicos é um componente central da vitamina B12 e é aplicado na fabricação de próteses devido à sua alta estabilidade mecânica e boa compatibilidade biológica²⁸. Possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 4s^2$.

1.5 Fotoquímica

Quando um fóton de energia $h\nu$ excita uma molécula, os elétrons que a mesma possui vão ocupar estados moleculares eletronicamente excitados. No processo de desativação destes estados eletrônicos excitados, numerosos processos, com diferentes probabilidades de acontecimento (fotoquímicos/fotofísicos), podem ocorrer permitindo que a molécula regresse ao estado de menor energia, o estado fundamental. Estes fenómenos são geralmente descritos através do diagrama de Jablonski-Perrin, representado na figura 1.6. Este descreve a passagem da molécula do estado fundamental S_0 para um estado excitado (S_1, S_2, \dots) após absorver radiação e se não houver modificações estruturais, isto é, processos fotoquímicos, a molécula retorna ao estado fundamental pelos processos de desativação descritos no diagrama (processos fotofísicos)²⁹. Estes podem ser processos radiativos e processos não radiativos.

Os processos radiativos, tais como a fluorescência e a fosforescência, são assim denominados uma vez que ocorre a emissão de fótons por parte da molécula, perdendo energia²⁹. Processos como a relaxação vibracional, a dissipação de calor para o meio onde se encontra a molécula, conversão interna e conversão inter-sistemas são processos de desativação que não abrangem a emissão de fótons sendo, por isso, chamados de processos não-radiativos²⁹. Os estados singuleto e tripleto, designados por S e T, respetivamente, referem-se à multiplicidade de spin. A multiplicidade de spin é definida pela expressão $2S+1$, sendo S o número quântico de spin total, resultante do spin dos eletrões que povoam um determinado estado²⁹.

Uma molécula que absorva energia e passe a um determinado nível vibracional do estado excitado S_n , vai dissipar a sua energia sob forma de calor ou por relaxação vibracional até chegar ao nível vibracional zero desse mesmo estado eletrónico excitado. Depois decairá até um determinado nível vibracional do estado eletrónico S_{n-1} por conversão interna, assim chamado por não ocorrer mudança da multiplicidade de spin³⁰.

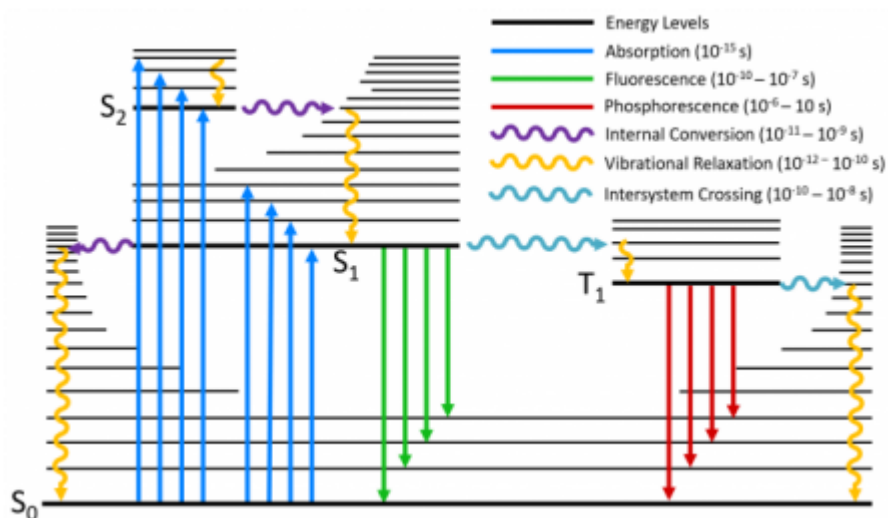


Figura 1.5: Diagrama de Perrin-Jablonski³¹.

O mecanismo repete-se até que a molécula atinja o estado eletrónico S_1 , processo que ocorre em intervalos de tempo que se situam numa escala de 10^{-11} e 10^{-12} segundos. Por ser extremamente rápido, faz com que não exista uma dependência entre o espectro de emissão e o comprimento de onda da excitação. O que se verifica é um deslocamento para maiores comprimentos de onda (e consequentemente, menor energia) do espectro de emissão relativamente ao de absorção, e a este deslocamento dá-se o nome de desvio de Stokes. Ainda do nível de menor energia do estado S_1 , a molécula pode regressar ao estado fundamental por conversão interna $S_1 \sim \sim \rightarrow S_0$ ou, por outro lado, existe a possibilidade da mesma poder emitir radiação num processo denominado fluorescência e que, por ser uma transição permitida por spin, ocorre com tempos de vida na ordem dos $10^{-8} - 10^{-9}$ s. Do estado S_1 a molécula pode, através do acoplamento spin-orbital, gerar um estado tripleto. Este processo não-radiativo, é designado de conversão inter-sistemas. Depois de se estabelecer no estado tripleto T_1 a molécula pode decair por conversão intersistemas ou por fosforescência. A fosforescência, por configurar uma transição proibida por spin, ocorre com maiores tempos de vida em torno dos 10^{-6} s a valores na ordem dos segundos. Dois parâmetros importantes relacionados com a fluorescência são o tempo de vida de fluorescência (τ_F) e o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F). O rendimento quântico de fluorescência é definido pela razão entre o número de “quanta” de fluorescência emitidos e o número de “quanta” absorvidos para um estado singuleto excitado. Do estado tripleto pode-se ainda verificar a transferência de energia para outras espécies como o oxigénio (oxigénio singuleto)³⁰.

Referências

- 1) Z. Dai and J. W. Canary, *New Journal of Chemistry*, **2007**, 31, 1708-1718.
- 2) S. C. Bart, F. W. Heinemann, C. Anthon, C. Hauser and K. Meyer, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 9419-9426.
- 3) U. Rajendran, V. Rathinam, P. Mallayan and L. M., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1994**, 1219-1226.
- 4) J. Hamacek and A. Vuillamy, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, **2018**, 1155-1166.
- 5) A. G. Blackman, *Polyhedron*, **2005**, 24, 1-39.
- 6) H. Yukihiro, S. Langtao, T. Akira and A. Masayasuo, *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 22, 5074-5082.
- 7) P. Thuéry, *Inorganic Chemistry Communications*, **2007**, 10, 423-426.
- 8) B. Trofimov, L. Oparina, N. Gusarova, O. Vysotskaya, A. Artem'ev and N. Kolyvanov, *Synthesis*, **2014**, 46, 653-659.
- 9) W. T. Lee, D. A. Dickie, A. J. Metta-Magana and J. M. Smith, *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 12842-12846.
- 10) C. W. Sathiyajith, J. C. Knight, B. Kariuki, P. G. Edwards, A. Amoros, *Open Chemistry Journal*, **2014** 1. 15-20.

- 11) J. C. Knight, A. J. Amoroso, P. G. Edwards, N. Singh and B. D. Ward, *Dalton Transactions*, **2016**, 45, 10630-10642.
- 12) C. Li and B. Krautler, *Dalton Transactions*, **2015**, 44, 10116-10127.
- 13) D. L. Boger, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **1985**, 74, 233-233.
- 14) O. D. Sparkman, Z. E. Penton, F. G. Kitson, *Academic Press*, **2011**, Pages 249-263.
- 15) T.J. Deming, *Elsevier*, **2001**, Pages 141-147.
- 16) S. K. Schoustra, J. A. Dijksman, H. Zuilhof, M. M. J. Smulders, *Chemical Science*, **2021**, 12, 293-302.
- 17) M. Moustakas, *Materials*, **2021**, 14, 549.
- 18) L. Li, J. Wang, S. Xu, C. Li and B. Dong, *Frontiers in Chemistry*, **2022**, 10, 875241.
- 19) C. R. Hammond, *The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition*, **2004**.
- 20) G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg, *Academic Press*, **2007**, Chapter 26 – Copper, pages 529-546.
- 21) M. Pearlman and J. Almandoz, *Elsevier*, **2020**, Chapter: 103 Digestion and Absorption of Micronutrients.

- 22) B. A. Vaughn, A. M. Brown, S. H. Ahn, J. R. Robinson, and E. Boros, *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59 (22), 16095-16108.
- 23) K. H. Moyer, M. J. McDermott, M. J. Topolski, D. F. Kearney, Magnetic properties of iron alloys, *Powder Technology*, **1981**, 30, pages 51-71.
- 24) G. Cairo, F. Bernuzzi and S. Recalcati, *Genes & Nutrition*, **2006**, 1, 25-39.
- 25) Gunnar F. Nordberg, Bruce A. Fowler, Monica Nordberg, *Academic Press*, **2015**, Chapter 61 - Zinc, pages 1369-1385.
- 26) J. Blum, Mesmerized by mercury, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 1066.
- 27) F. Constant, Magnetic Properties of Isolated Atoms of Cobalt, *Nature*, **1929**, 123, 943-944
- 28) G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T. Friberg, *Academic Press*, 2007, Chapter 25 - Cobalt, pages 511-528.
- 29) D. Frackowiak, The Jablonski diagram, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **1988**, 2, page 399.
- 30) W. A. Noyes and L. S. Kassel, *Chemical Reviews*, **1926**, 3 (2), 199-225.
- 31) J. S. Seixas de Melo, J. Pina, F. B. Dias and A. L. Maçanita, in *Experimental Techniques for Excited State Characterisation*, Eds.: R. C. Evans, P. Douglas and H. D. Burrow), Springer Netherlands, Dordrecht, **2013**, pages 533-585.

Capítulo 2

Síntese de derivados da Tris(2-aminoetil)amina

2. Síntese de derivados da Tris(2-aminoetil)amina

Neste projeto, foi sintetizado um derivado da Tris(2-aminoetil)amina, o Tren3TPA, por condensação com 4-(Difenilamino)benzaldeído.

As modificações estruturais planejadas permitiram modelar algumas características como a hidrofiliidade e as propriedades fotoquímicas do TPA, face ao facto da poliamina não ser emissiva. A caracterização do novo composto foi feita com recurso à Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de protão (^1H) e carbono (^{13}C), e ainda a técnicas bidimensionais de RMN.

2.1 Síntese do Tren3TPA

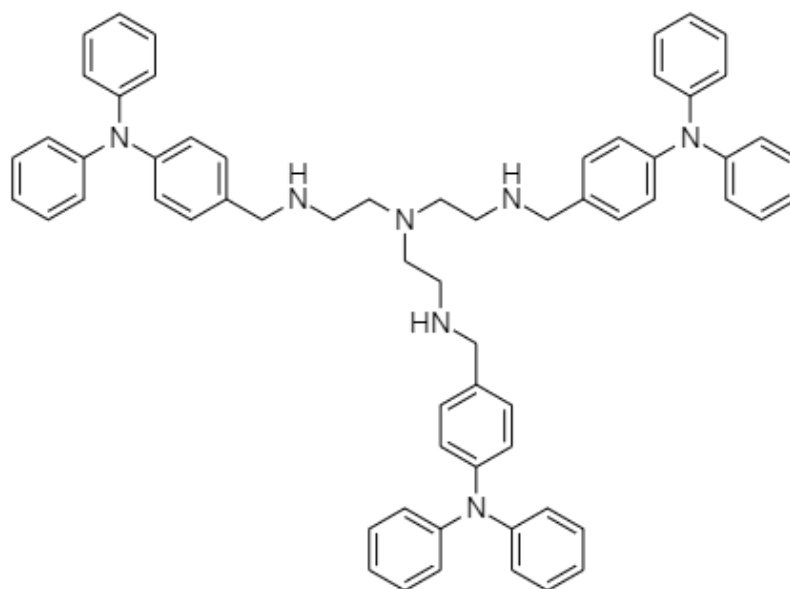


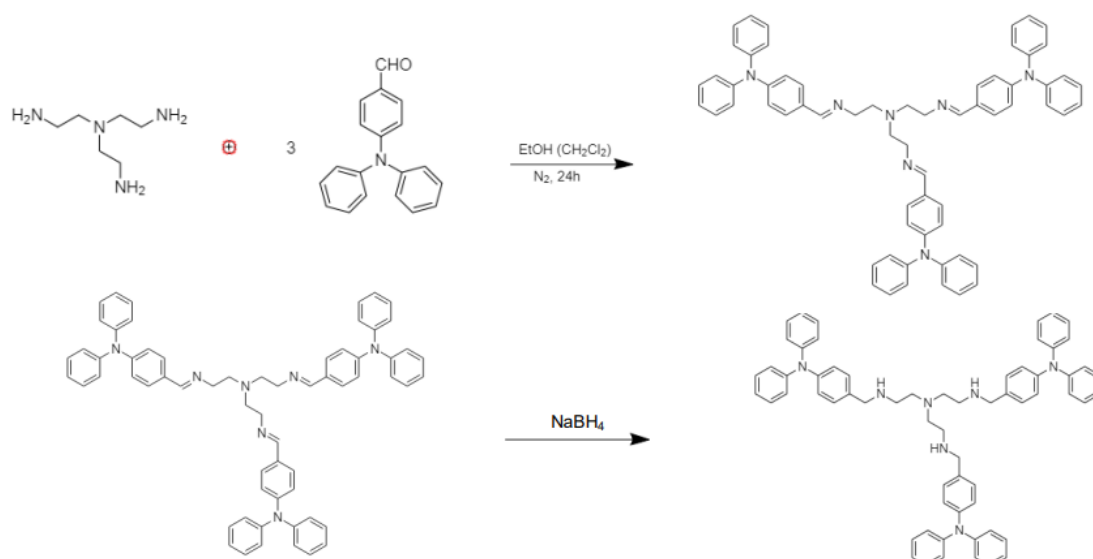
Figura 2.1: Fórmula estrutural do Tren3TPA.

Tabela 2.1: Propriedades do Tren3TPA.

Fórmula Molecular	C ₆₃ H ₆₃ N ₇
Peso Molecular	918.25 g.mol ⁻¹
Análise Elementar	C, 82.41; H, 6.92; N, 10.68

A reação decorre através do seguinte mecanismo descrito no esquema 2.1. 4-(Difenilamino)benzaldeído possui dois átomos eletronegativos O e N (capacidade que o núcleo de um determinado átomo tem de atrair os elétrons envolvidos em uma ligação química). O oxigênio trata-se de um oxigênio terminal pertencente a um grupo funcional aldeído, RHC=O. Este grupo funcional indica-nos que o átomo eletronegativo de oxigênio, atrator de densidade eletrônica, retira densidade eletrônica dos átomos adjacentes, neste caso, o carbono e hidrogênio adjacentes. Assim, este carbono eletropositivo encontra-se extremamente sujeito a “ataques”, neste caso em específico, a uma reação de adição nucleofílica pelos braços do esqueleto tripodal da tris(2-aminoetil)amina, que possuem grupos NH₂ nas suas terminações que, como têm um par de elétrons não ligante, possuem a capacidade de atacar átomos com deficiência eletrônica ou electropositivos como o carbono presente no aldeído. Esta reação pode ocorrer em qualquer um dos braços disponíveis e, neste caso, ocorre nos três, gerando três terminais iguais.

A adição nucleofílica ocorre com a passagem do aldeído a álcool (troca protônica entre N e O) gerando uma imina (C=N) com saída de OH⁻ e repondo a dupla ligação C=N a uma ligação simples C-N, através de um agente redutor, NaBH₄, com um H⁻ do BH₄⁻ atacando o carbono eletropositivo.



Esquema 2.1: Esquema de reação da síntese do Tren3TPA.

A diversificação dos substituintes abre portas para a síntese de diversos outros. Decidiu-se utilizar aminas primárias reativas sob condições de síntese ideais para ocorrer a reação de adição ao grupo aldeído, tratando-se de uma reação seletiva uma vez que aminas secundárias e terciárias não podem reagir.

O ligando trifuncionalizado Tren3TPA foi sintetizado pela reação de adição de um excesso de 3 vezes do carboxaldeído apropriado 4-(Difenilamino)benzaldeído (0,4 g, 1,46 mmol) com tris(2- aminoetil)amina (0,065 g, 0,98 mmol) a uma mistura de EtOH seco : CH₂Cl₂ (50:50%). A mistura resultante foi deixada em agitação durante um período de 12 h (à temperatura ambiente e em atmosfera inerte, i.e., sob argon) e, de seguida, um excesso de 5 vezes de borohidreto de sódio, NaBH₄ (0,5 g 14,63 mmol), foi adicionado em diversas porções. Após 2 h, o solvente foi evaporado até o composto estar completamente seco. O resíduo foi tratado através de uma extração líquido-líquido com água e extraída repetidamente com CH₂Cl₂ (3 x 40

mL). A fase orgânica (fase inferior, uma vez que o DCM é mais denso que a água) foi coletada e seca com sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 , e o solvente evaporado até desaparecer, dando origem a um óleo castanho. A purificação do produto foi realizada por cromatografia em coluna (sólido-líquido), recorrendo ao uso de alumina como fase estacionária. A Alumina enquanto adsorvente é ideal para componentes que são fracamente ou moderadamente polares e para purificação de aminas. Para a fase móvel usou-se uma mistura de solventes na proporção de 96:2:2 (%) CH_2Cl_2 : MeOH: Isopropilamina. O composto final purificado foi obtido com um rendimento de 78%.

2.1.1 RMN de próton:

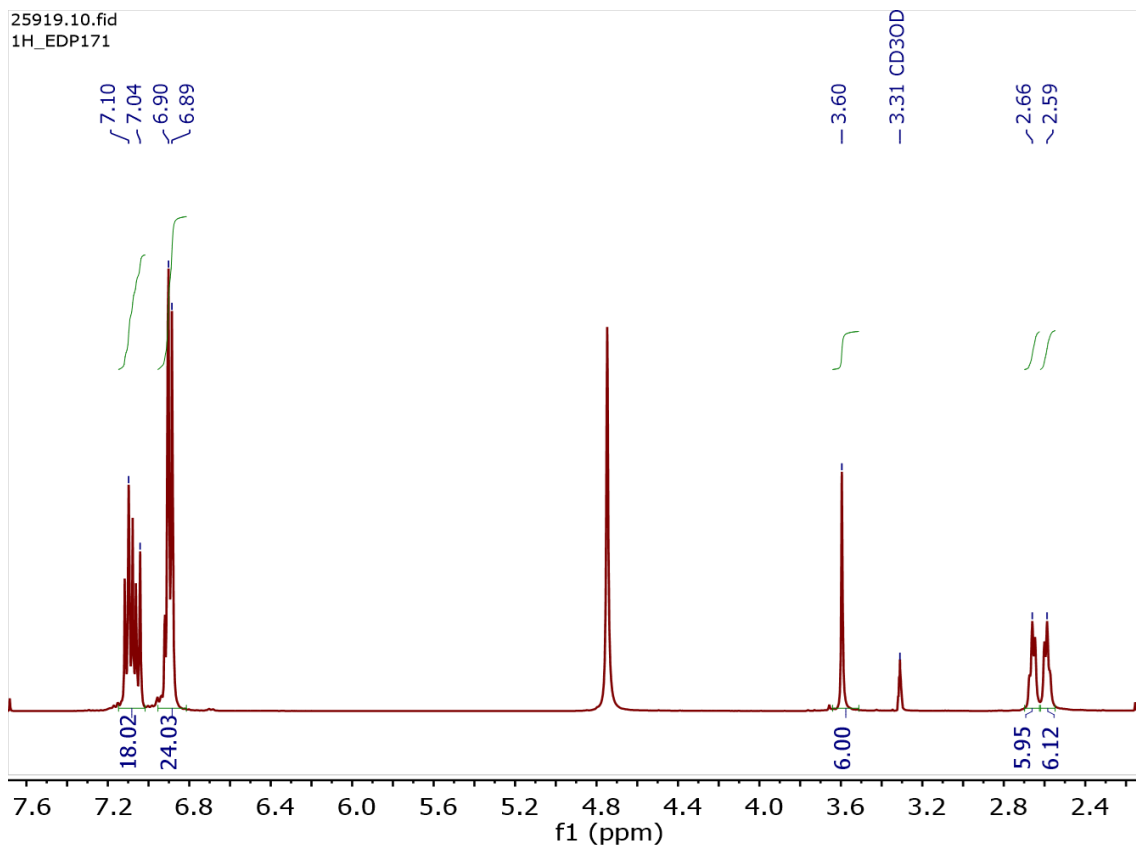


Figura 2.2 Espetro de RMN ^1H do Tren3TPA em CD_3OD .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.19 – 7.02 (m, 3H), 6.97 – 6.86 (m, 4H), 3.62 (s, 1H), 2.68 (t, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.61 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H).

O espectro de RMN de ^1H apresenta-nos três zonas distintas. Uma a menores desvios químicos (e uma maior blindagem do próton) correspondente a prótons associados a ligações C-C, na zona compreendida entre 2.4 e 2.8 ppm, tripletos (multiplicidade 3). A zona a 3.6 ppm corresponde aos prótons do carbono associado ao anel aromático e ao átomo de N (como está associado a um átomo eletronegativo, este causa uma desproteção do próton, gerando maiores desvios químico), cuja multiplicidade é 1 (singuleto). Os picos na região dos 7 ppm correspondem aos prótons associados aos anéis aromáticos¹. Os restantes picos correspondem a picos residuais do solvente (por volta dos 3.3 ppm) e à presença de água (pico a 4.8 ppm).

2.1.2 RMN de ^{13}C :

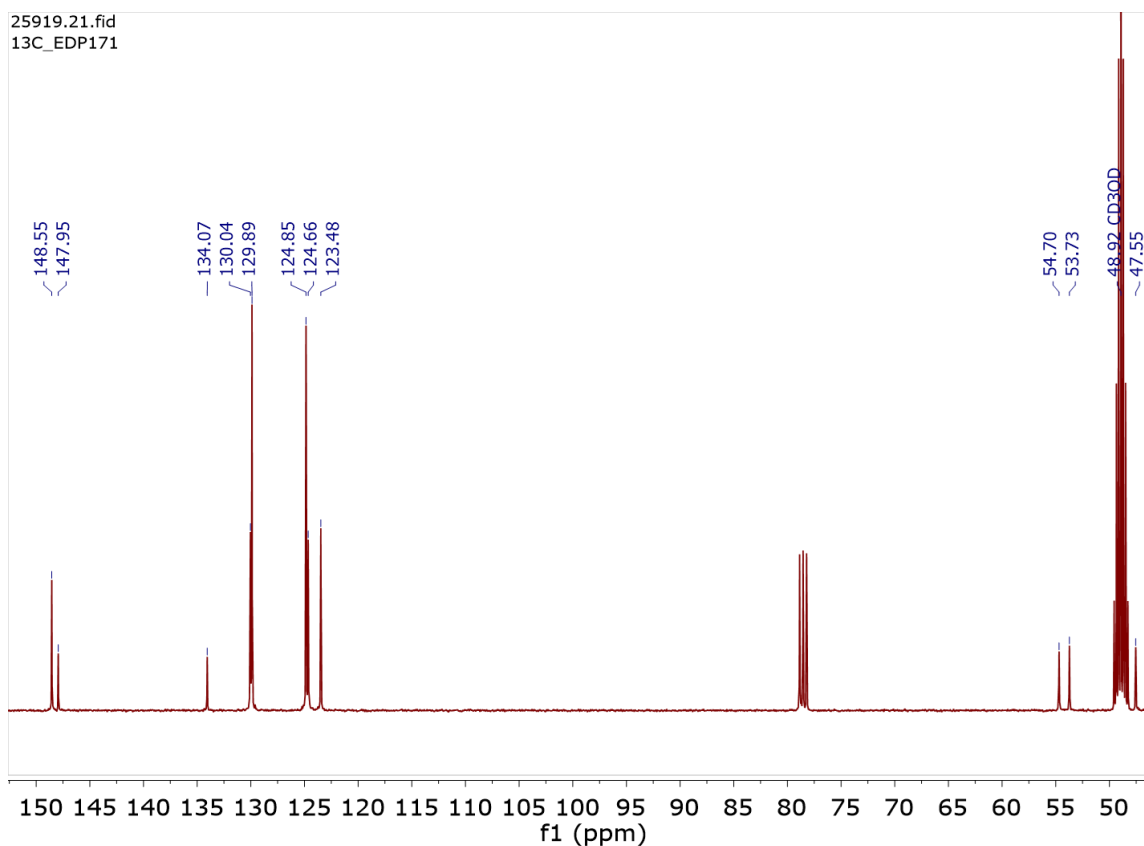


Figura 2.3: Espectro de RMN ^{13}C do Tren3TPA em CD_3OD .

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.10 (s), 148.57 (d, $J = 14.1$ Hz), 134.62 (s), 130.52 (d, $J = 14.8$ Hz), 125.64 (d, $J = 29.6$ Hz), 125.31 (d, $J = 19.9$ Hz), 124.03 (s), 79.61 – 78.93 (m), 78.76 (s), 55.24 (s), 54.27 (s), 50.01 (d, $J = 17.6$ Hz), 49.81 (d, $J = 16.2$ Hz), 49.61 (d, $J = 14.0$ Hz), 55 (d, $J = 19.9$ Hz).

O espectro de ^{13}C apresenta duas zonas bem distintas de desvio químicos. Temos a primeira zona por volta dos 50 ppm, correspondente a carbonos que apresentam um menor desvio, isto é, a carbonos de ligações C-C, C-N não aromáticos e C-H não aromáticos. A segunda zona a desvios químicos maiores (que compreende a região de 120 a 150 ppm) corresponde aos carbonos aromáticos¹.

2.1.3 RMN bidimensional:

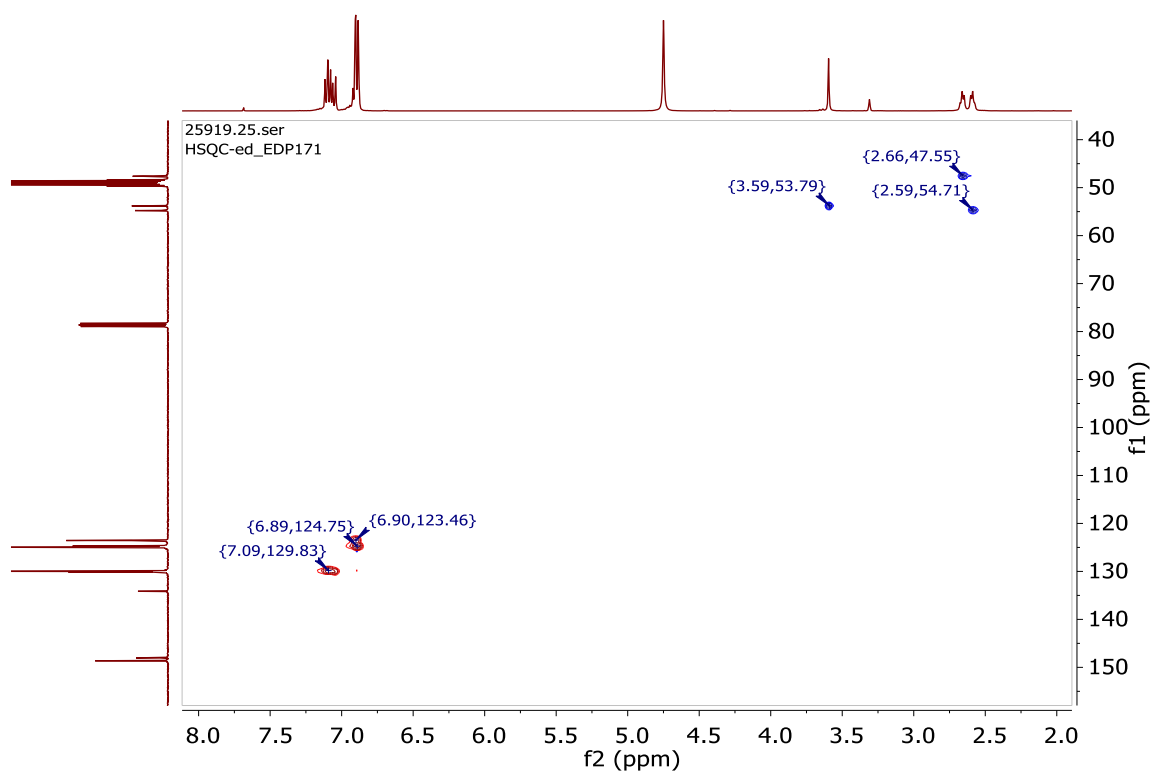


Figura 2.4: Espectro RMN bidimensional HSQC doTren3TPA em CD₃OD.

O espectro bidimensional HSQC permite-nos correlacionar os prótons com os respetivos carbonos. Como seria de esperar, os prótons aromáticos correlacionam-se com os carbonos com maiores desvios (C aromáticos). Por outro lado, os prótons mais blindados correspondem a carbonos presentes em ligações simples de alcanos. Os dois desvios a 2.59 e 2.66 são praticamente iguais uma vez que estes possuem praticamente a mesma composição. Um deles é um CH₂ em RN-CH₂-CH₂ e o outro é um CH₂ adjacente ao CH₂ prévio em CH₂-CH₂-NHR.

2.1.4 Espetrometria massa:

ESI-MS (m/z) Calculado for C₆₃H₆₅N₇ · C₃H₉N · 2KCl; 1124.45. Obtido: 563.55 [L + C₃H₉N + 2KCl + 2H]²⁺

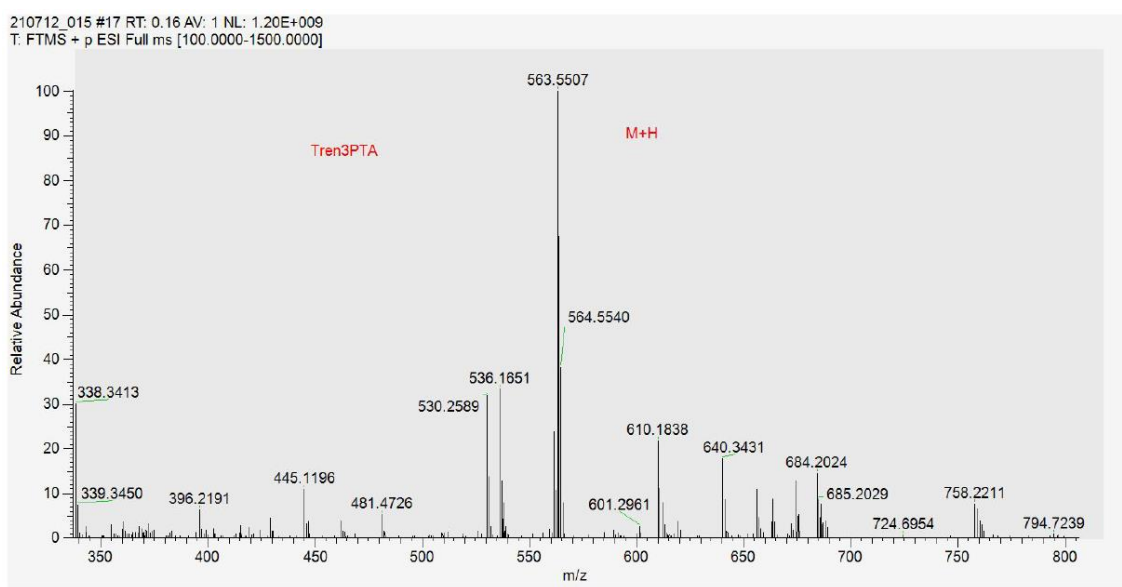
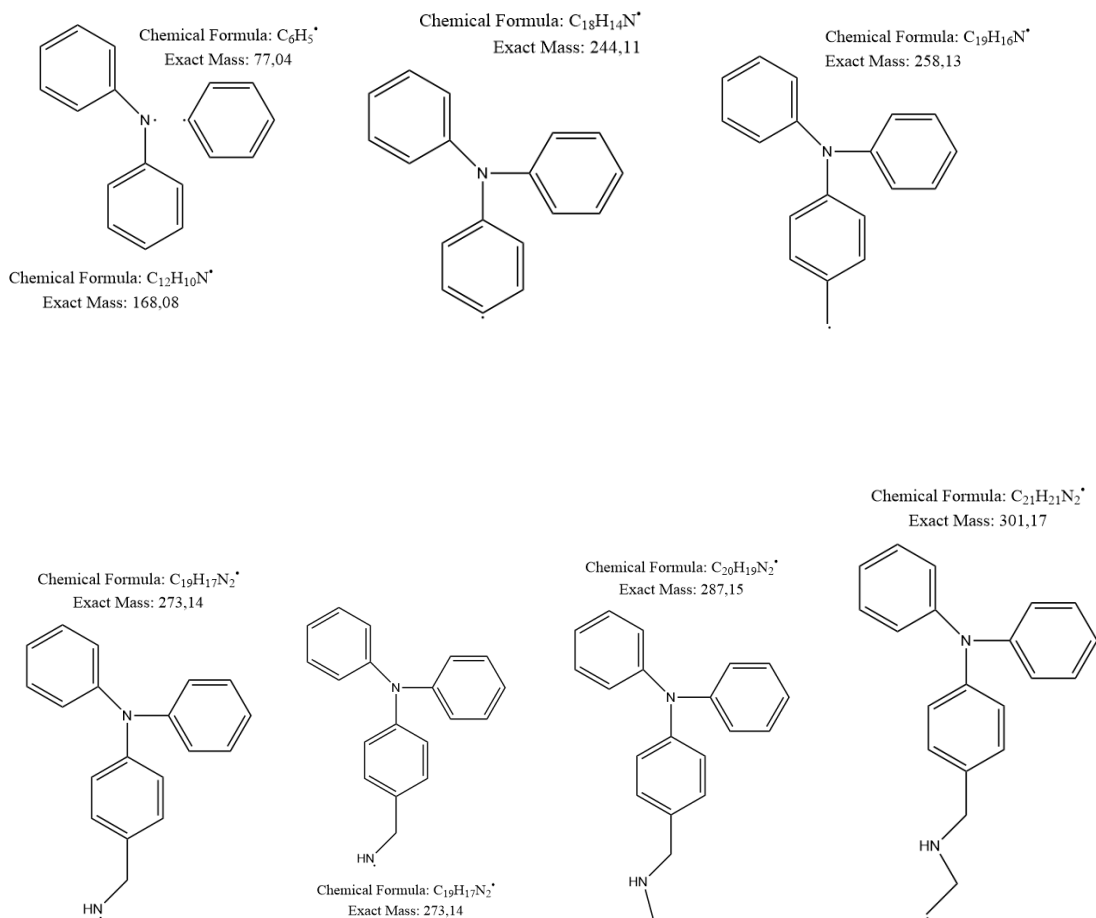


Figura 2.5: Espectro de massa do Tren3TPA.

O Tren3TPA é um ligando trissubstituído, com três ramificações iguais (três grupos TPA), onde cada uma das ramificações pode apresentar os seguintes fragmentos:



Estes fragmentos, se os retiramos ao valor da massa molecular do Tren3TPA, dão origem aos picos na ordem entre os 600-700 m/z. A retirada de outra ramificação faz com que os valores dos fragmentos anteriores dupliquem e correspondam aos picos na ordem dos 300-400 m/z. Os picos localizados entre 500-600 m/z provavelmente correspondem ao Tren3TPA sem uma das ramificações e com fragmentos específicos em outra das ramificações.

Referências

- 1) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, 29, 2176–2179.

Capítulo 3
Experimental

3.1 Materiais e equipamentos

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão / Carbono / Bidimensional.

Os espectros de RMN de protão, carbono e bidimensional foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker-AMX cuja frequência de operação é de 400 MHz (^1H) e 101 MHz (^{13}C).

Solventes

Os solventes foram usados sem tratamento prévio, tal como fornecidos pela marca.

Cromatografia Camada Fina

Sempre que se procedeu à monitorização das reações por TLC, foram utilizadas placas de gel de sílica 60 F254 em suporte de alumínio, fornecidas pela Merck e Fluka.

3.2 Síntese do Tren3TPA

A Tris(2aminoetil)amina e o 4-(Difenilamino)benzaldeído foram usados tais como recebidos pela respetiva marca, sem etapas adicionais.

Adicionou-se um excesso de 3 vezes do carboxaldeído apropriado 4-(Difenilamino)benzaldeído (0,4 g, 1,46 mmol) a tris(2- aminoetil)amina (0,065 g, 0,98 mmol) em uma mistura de EtOH seco : CH_2Cl_2 (50:50). A mistura resultante foi deixada em agitação durante um período de 12 h (à temperatura ambiente sob argon) e, em seguida, um excesso de 5 vezes de borohidreto de sódio, NaBH_4 (0,5 g 14,63 mmol), foi adicionado em diversas porções. Após cerca de 2 h, o solvente foi evaporado até o composto estar completamente seco. O resíduo foi tratado através de uma extração líquido-líquido com água e extraída repetidamente com CH_2Cl_2 (3 x 40 mL). A fase orgânica foi coletada e seca com sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 , e o solvente evaporado até desaparecer, dando origem a um óleo castanho-escuro. A purificação do produto foi realizada por cromatografia em coluna (sólido-líquido), recorrendo ao uso de alumina como fase. Para a fase móvel usou-se uma mistura de solventes na proporção de 98:2

CH₂Cl₂: MetOH. O composto final purificado foi obtido com um rendimento de 78%.

3.3 Espectroscopia

Materiais e solventes

Na análise espectroscópica e nas medidas fotofísicas os solventes de grau espectroscópico (Fisher e Aldrich), foram usados sem qualquer purificação adicional tal como recebidos pelo fornecedor. A água usada foi água ultra-pura com pH=5,4 purificada através do equipamento Direct Q3 da marca Merk Millipor.

Espectroscopia UV-VIS e Fluorescência de estado estacionário

Os espectros de absorção foram obtidos com recurso a um espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 e a células de quartzo de 1 centímetro (cm) de percurso ótico, definindo-se uma janela espectral (faixa de comprimentos de onda) compreendida entre os 225-530 nanómetros (nm). Posteriormente, foram obtidos os respetivos espectros de emissão de fluorescência, com o auxílio de um fluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluorlog 3-22. Os espectros de emissão foram colhidos excitando todas as soluções, independentemente do solvente, a 300 nm (comprimento de onda onde o composto apresenta uma banda de absorção bem definida, correspondente a uma transição S₀-S₁), definindo uma janela espectral de 290-550nm. Todas as soluções foram preparadas com uma absorção entre 0.06 e 0.1 (u.a, unidades arbitrárias), deixando em agitação de um dia para o outro, sem temperatura. No caso específico de solventes como Etanol e Metanol, o uso de parafilme foi necessário, por forma a manter a concentração da solução inalterada (por causa de eventual evaporação do solvente).

pH

Estudou-se a influência da variação do pH do Tren3TPA numa solução água/etanol (3:4), fazendo uso de um medidor de pH. Este contém um eléctrodo de vidro, sonda analítica extremamente sensível e previamente calibrada que permite a medição do potencial de hidrogénio de uma forma contínua da solução pretendida e todo um circuito que permite transformar o valor do potencial do eléctrodo em valores que podem ser facilmente interpretados. Visto tratar-se de um composto constituído essencialmente por aminas, que podem ser facilmente protonadas e desprotonadas, recorreu-se à criação de um ponto ácido, “neutro” e básico. O espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 e o fluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluorlog 3-22 permitiram a obtenção dos espectros de absorção e emissão pretendidos, fazendo uso de cuvettes de 1 cm de percurso ótico.

Decaimentos de Fluorescência

Outro parâmetro fotofísico a ser estudado foram os tempos de vida do Tren3TPA em solventes puros como EtOH, MeOH. Os dados foram obtidos através de uma montagem de contagem monofotão correlacionada temporalmente (aparelho TCSPC – contagem de fótons simples), que consiste num IBH PicoLED (com excitação a 395 nm) como fonte de luz de excitação, um monocromador de dupla subtracção Oriel Cornerstone 260 e um fotomultiplicador de placa de microcanais de Hamamatsu (R3809U-50). A resolução temporal usada foi na ordem dos picosegundos e as células usadas tinham 1 cm de percurso ótico, sendo que as soluções preparadas tinham absorvância máxima na ordem dos 0,1 (u.a) a 268nm, comprimento de onda ao qual a fonte estava calibrada.

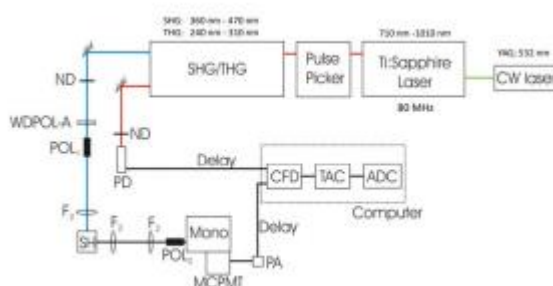


Figura 3.1: Configuração experimental típica de contagem de fóton único correlacionada no tempo: SHG / THG, segundo e terceiro gerador harmônico; ND, filtro de densidade neutra; WDPOL-A, despolarizador; PO1, polarizador alinhado verticalmente; PO2, polarizador em ângulo mágico; F2, lentes; PD,

fotodíodo; Mono, monocromador; MCPMT, microcanal fotomultiplicador de placa; PA, pré-amplificador; CFD, discriminador de fração constante; TAC, conversor de altura de tempo para pulso; ADC, conversor de sinal analógico para digital^a). a) J. S. Seixas de Melo, J. , F. B. Dias and A. L. Maçanita in *Experimental Techniques for Excited State Characterisation*, Eds.: R. C. Evans, P. Douglas and H. D. Burrow), Springer Netherlands, Dordrecht, **2013**, pp. 533-585.

Fração MeOH:H₂O

No âmbito das misturas binárias (bom solvente / mau solvente), introduziu-se o Tren3TPA numa mistura de metanol/água, respetivamente. Deste modo, fez-se variar a estequiometria de modo a verificar eventuais alterações nas propriedades do Tren3TPA. Foram preparadas 10 soluções, variando a proporção de água/metanol de 10 em 10%, começando com 0/100% de água/metanol até chegar à proporção de 90/10%. As soluções preparadas continham 40 µL de uma solução de Tren3TPA em MeOH, cuja absorvância a $\lambda=300$ nm era de 0.15 ($c = 3.19 \times 10^{-4}$ M) com incrementos de 296 µL de H₂O e diminuição de 296 µL de MeOH a cada solução. O volume total de cada solução era sempre fixo, 3 mL.

Fração MeOH:ACN

Fez-se variar a estequiometria de modo a verificar eventuais alterações nas propriedades do Tren3TPA. Foram preparadas 10 soluções, variando a proporção de acetonitrilo/metanol de 10 em 10%, começando com 0/100% de acetonitrilo/metanol até chegar à proporção de 90/10%. As soluções preparadas continham 70 µL de uma solução de Tren3TPA em MeOH, cuja absorvância a $\lambda=300$ nm era de 0.13 ($c = 2.77 \times 10^{-4}$ M) com incrementos de 293 µL de ACN e diminuição de 293 µL de MeOH a cada solução. O volume total de cada solução era sempre fixo, 3 mL.

Coefficiente extinção molar

Os espectros de absorção foram obtidos com recurso a um espectrofotómetro Shimadzu UV-2600. As células usadas tinham 1 cm de percurso ótico.

Rendimentos Quânticos de Fluorescência

Para os rendimentos quânticos de fluorescência, o fluorímetro fluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluorlog foi usado para a obtenção dos espectros de emissão e o espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 para os espectros de absorção, fazendo sempre uso de células de quartzo de 1cm de percurso ótico.

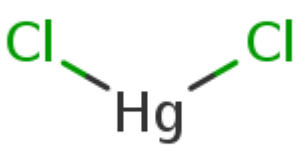
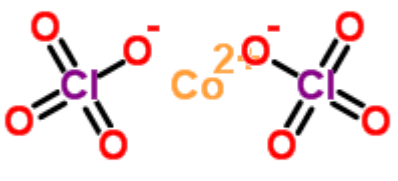
Titulações com metais

Neste procedimento, efetuaram-se titulações do Tren3TPA com determinados metais, nomeadamente Zinco (Zn^{2+}), Ferro (Fe^{2+}), Cobalto (Co^{2+}), Mercúrio (Hg^+ e Hg^{2+}) e Cobre (Cu^{2+}) em ambientes básicos, MeOH e EtOH.

Para tal foram usados os seguintes sais representados na tabela 5.1.

Tabela 3.1: Nome do sal e respetiva estrutura.

Sal	Estrutura
Triflato Cobre (II)	$\left[Cu^{2+} \right] \left[\begin{array}{c} O & O \\ // & // \\ O & -S- & CF_3 \\ \\ O^- \end{array} \right]_2$
Triflato Ferro (II)	$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ CF_3-S-O^- \\ \\ O \end{array} \right]_2 Fe^{2+}$

Triflato Zinco (II)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{F}_3\text{C} \quad \text{O}^- \end{array} \right]_2 \quad \left[\text{Zn}^{2+} \right]$
Cloreto Mercúrio (I)	Cl-Hg-Hg-Cl
Cloreto Mercúrio (II)	
Diperclorato Cobalto (II)	

Para cada uma das titulações preparou-se soluções-mãe do respectivo metal, cada uma de concentração 1mM, , dissolvendo o metal no respectivo solvente (EtOH/MeOH), da qual se iam retirando volumes específicos e adicionando a 10mL de solução de Tren3TPA, cujo absorção variava entre 0,06 e 0,1. À medida que se fazia cada adição do metal à solução do ligando, os respectivos espectros de absorção/emissão foram obtidos. O espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 e o fluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluorlog 3-22 permitiram a obtenção dos espectros de absorção e emissão pretendidos. Os espectros de emissão

foram obtidos com $\lambda = 316, 317$ nm (dependendo do sistema), um comprimento de onda onde os espectros representavam uma zona mais próxima a um comportamento de isoabsorptividade.

Capítulo 4

Caracterização Espectral e fotofísica do Tren3TPA e interação com cátions

4.1 Espectroscopia de absorção eletrónica e fluorescência

O estudo fotofísico iniciou-se com o estudo da solubilidade do Tren3TPA, numa gama de solventes (espectroscópicos) seletiva por forma a conhecer as suas propriedades fotofísicas em solventes com diferentes polaridades e se se trata de um composto com um comportamento solvatocrómico. Para tal, os respetivos espectros de absorção, emissão de fluorescência e excitação foram obtidos. Estes permitiram obter os dados espectrais, nomeadamente o máximo de absorção e emissão, sendo usado também como meio de atestar a pureza dos compostos usados (através da comparação do espectro de excitação com o de absorção).

Relativamente à espectroscopia de absorção, esta baseia-se no facto de que uma molécula no estado fundamental (S_0) pode ser excitada por um fóton e assim passar a um estado de energia mais elevado (estado eletronicamente excitado), isto se a energia do fóton for exatamente a mesma ou superior à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado dessa molécula (dado pela lei de Planck, $E=h\nu$).

O processo de absorção de luz por uma solução de moléculas absorventes, o cromóforo, rege-se pela lei de Lambert-Beer. Consoante as propriedades desse mesmo material verifica-se que nem toda a luz emitida pela fonte (lâmpada, laser, entre outras) chega ao detetor. Através da sua fórmula, do logaritmo entre a intensidade de luz que sai da fonte I_0 sem passar pela amostra e a intensidade de luz que chega ao detetor I após passar a amostra, obtém-se o valor da absorção.

$$A = \log_{10} (I_0/I)$$

A lei de Lambert-Beer também pode ser formulada de outra forma, estabelecendo que:

$$A = \varepsilon (\lambda) \cdot l \cdot c$$

onde c ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) é a concentração da amostra em estudo, l o comprimento do percurso ótico (em centímetros, cm) e $\varepsilon (\lambda)$ corresponde ao coeficiente de extinção molar dado em $\text{L}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

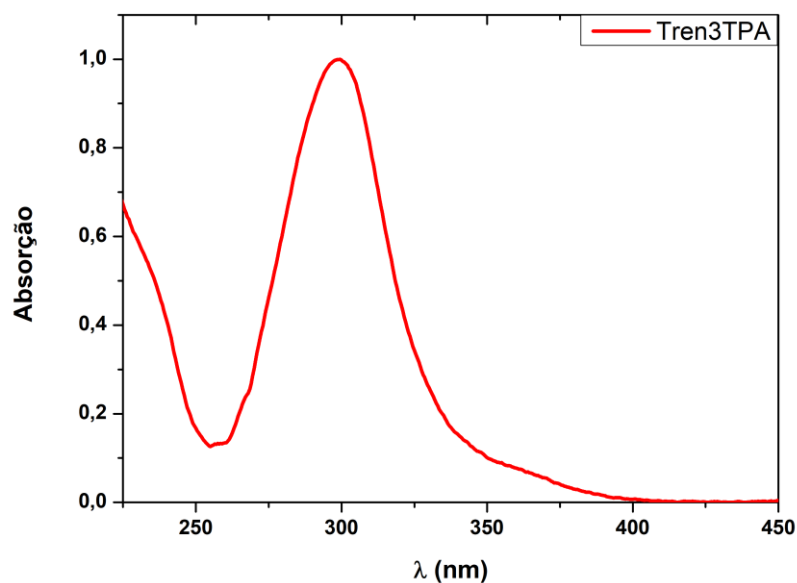


Figura 4.1: Espectro de absorção do Tren3TPA em EtOH.

Na figura 4.1 encontra-se representado o espectro de absorção do Tren3TPA em EtOH. Observa-se uma banda de absorção bem definida com um máximo a ~ 300 nm. Dado o valor de ϵ , esta transição corresponde a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo a nuvem eletrônica nos anéis aromáticos. A ~ 360 nm parece ocorrer, como veremos com melhor clareza em outros espectros adiante, a aparição de uma segunda banda menos intensa.

Verificou-se existir no geral uma boa sobreposição entre os espectros de absorção e de excitação de fluorescência.

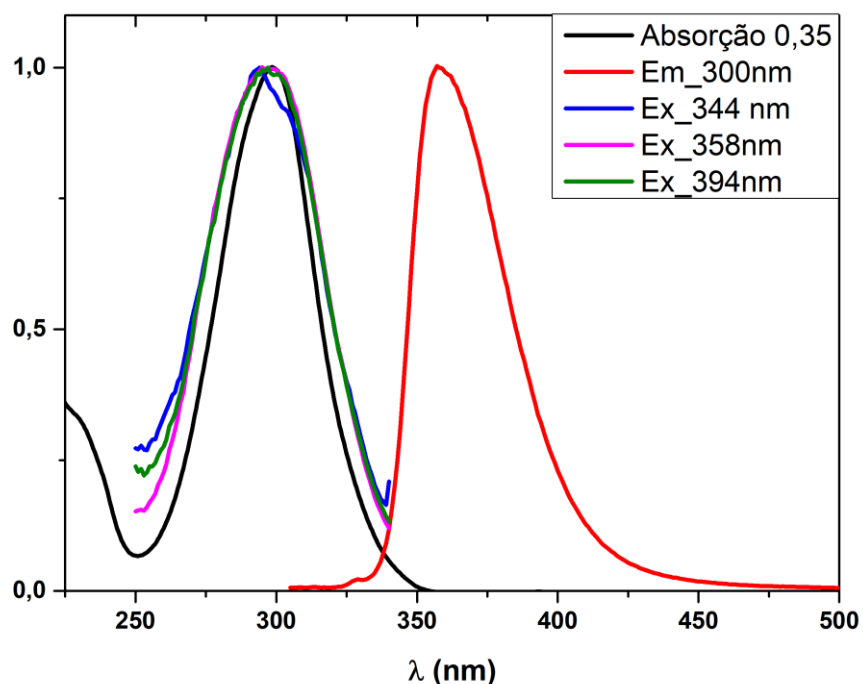


Figura 4.2: Espectros de absorção e fluorescência normalizados (emissão e excitação a vários λ) do Tren3TPA em EtOH a $T=293$ K.

Após excitação, com formação de estado excitado eletrônico excitado (S_1), a molécula desativa o seu estado excitado por via radiativa ou não radiativa. Nas transições não radiativas, o elétron passa um tempo finito no estado excitado e durante este tempo o fluoróforo sofre uma série de mudanças conformacionais e possíveis interações com o meio que o rodeia. Como consequência ocorre a relaxação por processos não radiativos até ao nível de menor energia do estado excitado S_1 de onde se originam os fenómenos de fluorescência.

No entanto pode desativar fracamente através de fluorescência pela ocorrência de processos competitivos como supressão (denominado “quenching”) através de colisões, conversão intersistemas resultando assim num despovoamento do nível S_1 sem que haja emissão de um fóton. Finalmente, a emissão de fluorescência ocorre quando um fóton é emitido pelo fluoróforo fazendo-o retornar ao estado fundamental de menor energia S_0 . Como ocorreu dissipação de energia do estado excitado a energia deste fóton será menor e, portanto, terá um comprimento de onda maior, uma vez que:

$$E = hf \quad (4.1)$$

e

$$\lambda = c f \quad (4.2)$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$), c a velocidade da luz no vácuo ($2,99 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) e f a frequência (em s^{-1}). A diferença de energia está relacionada com o desvio de Stokes, que é a diferença entre os máximos de absorção e emissão:

$$\Delta\lambda_{Stokes} = \lambda_{m\acute{a}x\ em.} - \lambda_{m\acute{a}x\ abs} \quad (4.3)$$

A solubilidade do Tren3TPA é limitada e, a tabela 3.1 resume uma gama de solventes testados em que é solúvel e não solúvel. Face à presença de bandas adicionais, possivelmente devido à formação de agregados, tanto nos espectros de absorção como de emissão do Tren3TPA em diversos solventes, dividiu-se a tabela em 3 categorias: solúvel, solúvel (com formação de agregados) e insolúvel.

Tabela 4.1: Solubilidade do Tren3TPA em diversos solventes.

Solvente	Solubilidade
Etanol, Metanol, THF, N-Hexadecano	Solúvel
DCM, CHCl ₃ , DMF, DMSO, ACN	Solúvel (formação agregados)
Glicerol	Insolúvel

Após determinada a solubilidade, verificou-se e procedeu-se ao estudo do Tren3TPA, adquirindo os respetivos espectros de absorção e emissão em diversos solventes, representados nas figuras 4.1 e 4.2, respetivamente. A tabela 4.2 compreende e resume os parâmetros fotofísicos: comprimentos de onda do máximo de absorção (λ_{abs}) e emissão (λ_{em}), desvio de Stokes (ΔSS), e polaridade dos solventes.

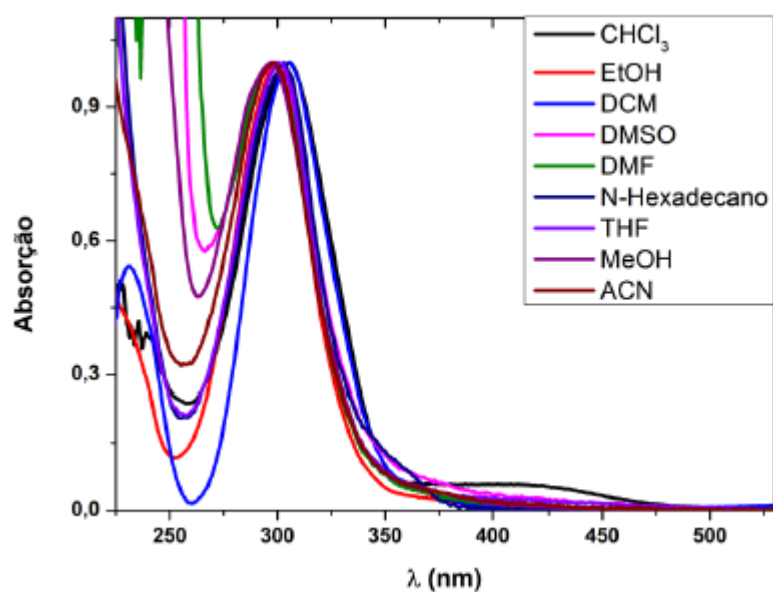


Figura 4.3: Espectros de absorção Tren3TPA em diversos solventes.

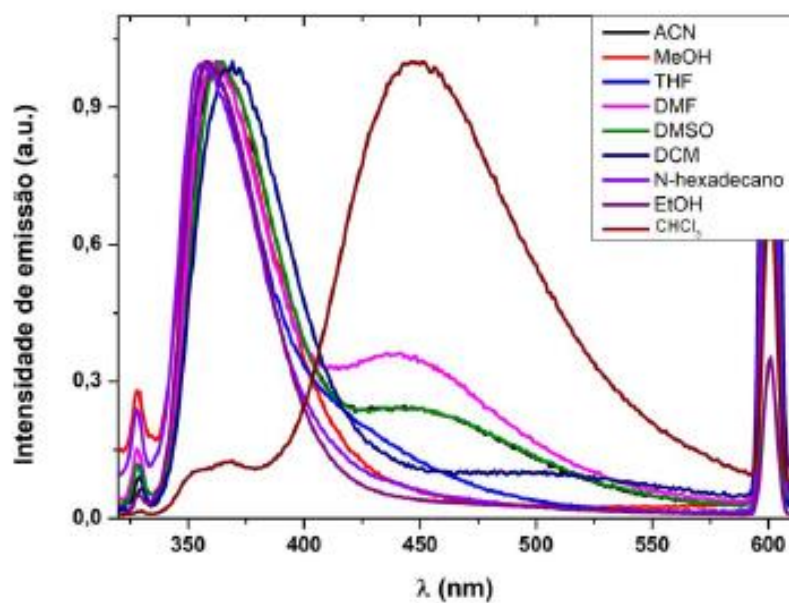


Figura 4.4 Espectros de emissão do Tren3TPA em diversos solventes.

Tabela 4.2: Valores dos máximos de absorção e emissão, do desvio de Stokes e dos rendimentos quânticos do Tren3TPA em diversos solventes.

Solvente	λ_{abs} (nm)	λ_{Em} (nm)	ΔSS (nm)	ΔSS (cm ⁻¹)	Índice de polaridade a)
MeOH	299.0	350	51.0	196078.43	5.1
EtOH	298.5	363	64.5	15503.88	4.3
ACN	298.5	362/455	63.5	15748.03	5.8
DMF	298.0	363/450	65.0	153846.15	6.4
DMSO	298.5	364/455	65.5	15267.18	7.2
DCM	303.5	369/520	65.5	15267.18	3.1
n-hexadecano	303.0	356	53.0	188679.25	0.1
CHCl ₃	305.0 / 425	447	142.0	70422.54	4.1
THF	300.5	358	57.5	17391.30	4.0

a) Obtido a partir da ref: Classification of the Solvent Properties of Common Liquids, L.R. Snyder., *Journal of Chromatography*, 92 (1978) 223-234.

Em solventes polares próticos (nomeadamente em Etanol, EtOH e Metanol, MeOH) observa-se somente a presença de uma banda de absorção bem definida por volta dos 300 nm, e sem a presença de bandas adicionais bem definidas e/ou intensas quando comparado com outros solventes. Esta ocorrência acaba por ser interessante do ponto de vista de que solventes polares geralmente podem estabelecer ligações por pontes de hidrogénio com o soluto, originando um complexo soluto-solvente e podendo dar origem a espetros ligeiramente diferentes dos observados em solventes pouco polares.

Em solventes com momento dipolar baixo tais como diclorometano, DCM, e clorofórmio, CHCl₃, observou-se a possível formação de agregados, representados através da presença de uma segunda banda no espetro de absorção do Tren3TPA em CHCl₃ com um máximo a cerca de 425 nm (Fig. 4.3). e de uma segunda banda no espetro de emissão do Tren3TPA em DCM, a cerca de 520 nm (Fig. 4.4). Este fenómeno foi representativo no caso de solventes polares apróticos como DMSO, DMF e ACN (indicativo de que não são os melhores solventes a serem utilizados). O uso do solvente THF, não conduziu a uma banda extra no espetro de emissão. Por último, destacou-se a solubilidade do Tren3TPA em solventes apolares relativamente viscosos como o n-Hexadecano.

Registaram-se desvios significativos do máximo de absorção no caso do Tren3TPA em solventes como DCM, N-hexadecano, CHCl_3 e THF (polaridades semelhantes). O máximo de absorção foi observado com comprimentos de onda semelhantes para os restantes solventes.

Por interpolação espectroscópica, verificou-se que os solventes que tinham o máximo de absorção semelhante no caso do DCM, CHCl_3 , THF e n-hexadecano apresentaram desvios significativos do máximo de emissão, especialmente no caso do DCM e CHCl_3 .

Um deslocamento de Stokes maior elimina a sobreposição espectral entre a absorção e a emissão e permite a deteção de fluorescência enquanto reduz a interferência, eliminando a extinção de fluorescência^{1,2}. A solução de Tren3TPA em MeOH é a que apresenta um menor desvio de Stokes (51 nm), sendo a solução em CHCl_3 a que apresenta o maior desvio (142nm).

4.2 Determinação do Coeficiente de Extinção Molar, ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)

O coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar, ϵ , é uma característica que determina o quão intensa é a absorção, de uma dada espécie, da luz/radiação absorvida a um determinado comprimento de onda. Por outro lado, é uma medida da probabilidade de uma transição eletrônica, isto é, quanto maior o coeficiente, mais provável é a ocorrência da transição eletrônica.

O coeficiente de extinção molar pode ser calculado, experimentalmente, através do declive da reta de um gráfico que correlacione a absorção (eixo yy) e a concentração (eixo xx). A obtenção desta propriedade é deveras útil pois possibilita a determinação da concentração de uma amostra em solução, desconhecida, através da absorção, mais especificamente, do quanto essa amostra absorve. De notar que é uma característica dependente de fatores como o meio em causa (solvente) e o comprimento de onda.

Fez-se uso de três soluções-mãe com concentrações diferentes para determinação do coeficiente de extinção molar, em etanol, calculado através da média dos três ensaios. Para cada ensaio 5 pontos foram calculados por forma a haver uma coerência no resultado final.

Tabela 4.3: Concentração das diversas soluções preparadas em etanol.

Solução	Concentração
1	1,13-5 M
2	1,22E-5 M
3	1,79E-5 M

Os espectros de absorção e respetiva reta de regressão linear de cada uma das soluções preparadas encontram-se abaixo.

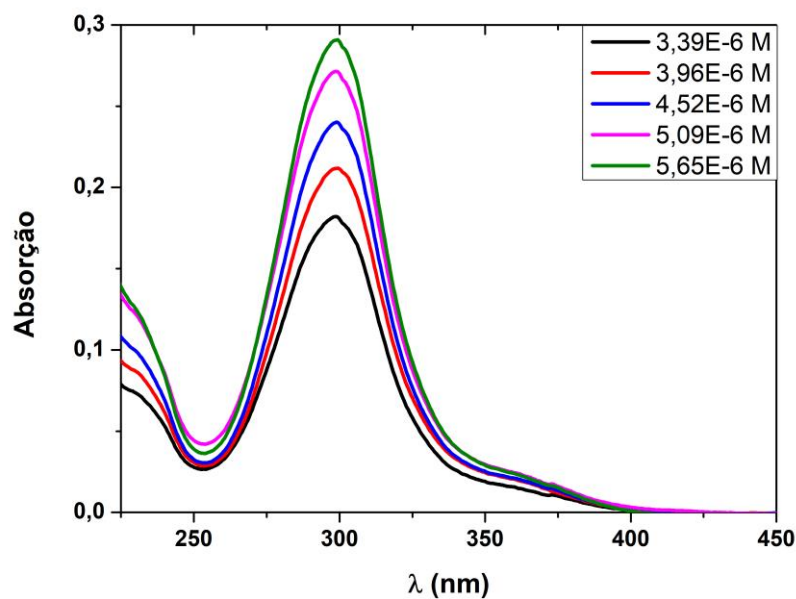


Figura 4.5: Espectro de absorção de diferentes volumes de solução mãe de concentração $1,22E-5M$ em etanol.

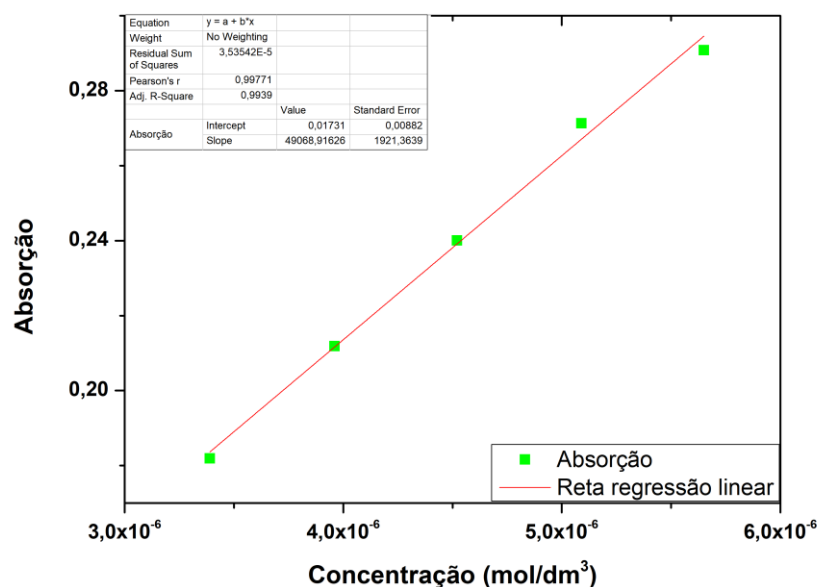


Figura 4.6: Retas de regressão linear para diferentes soluções (diluídas) de Tren3TPA a partir de uma solução mãe de $[Tren3TPA] =$ concentração $1,22E-5M$ em etanol.

As retas de regressão linear obtidas, com $R^2 \approx 1$ ($\approx 100\%$), indicativo de que estas apresentam o modelo de regressão que melhor se ajusta aos seus dados, foram descritas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Equações de regressão linear das diferentes soluções.

Solução	Equação reta
1	$Y = 4,9E4 + 0,017$
2	$Y = 4,5E4 + 0,017$
3	$Y = 4,6E4 + 0,013$

Pela média dos três ensaios podemos concluir o valor do coeficiente de extinção molar, do Tren3TPA em EtOH, tomando o valor de $4,7E4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.3 Efeito da concentração

De forma a observar se a concentração promove a formação de agregados, estudou-se a variação diferença da concentração do Tren3TPA e se esta influenciaria a forma dos espectros de absorção e/ou emissão e se registariam desvios significativos do máximo de absorção/emissão. O estudo foi efetuado num solvente prótico polar, onde se iriam posteriormente efetuar as titulações com metais, EtOH. A normalização dos espectros permite observar se houve alguma alteração na forma dos espectros.

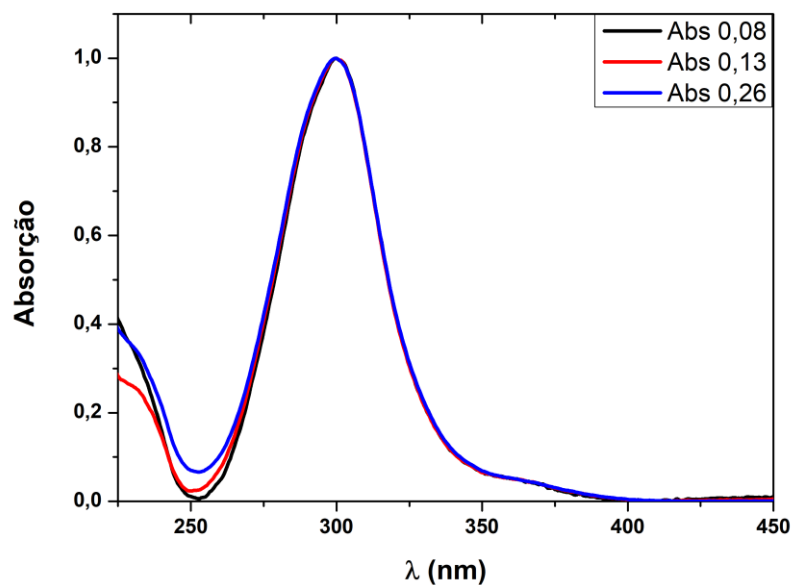


Figura 4.7: Espectros normalizados de absorção do Tren3TPA em EtOH a diferentes concentrações.

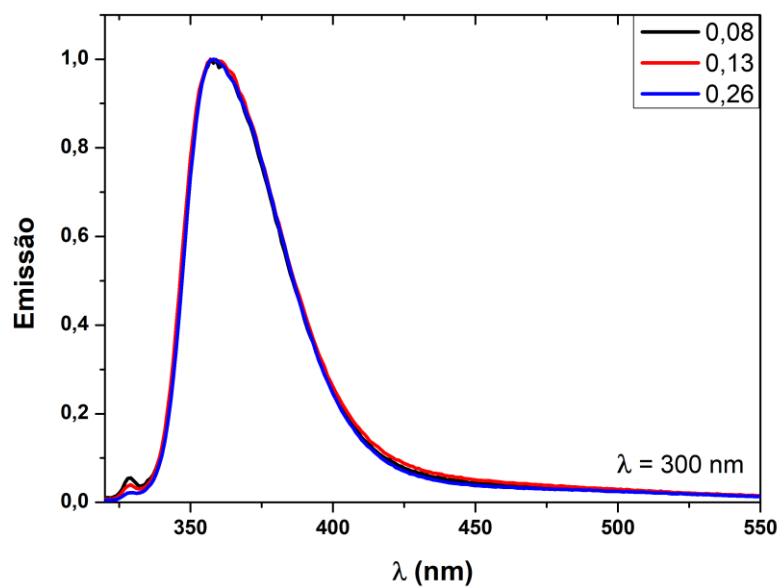


Figura 4.8: Espectros normalizados de emissão do Tren3TPA em EtOH a diferentes concentrações.

Tabela 4.5: Valores para o λ de absorção e emissão obtidos a diferentes concentrações de Tren3TPA em EtOH.

Absorção	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
0.26	299.5	357
0.13	299.5	358
0.08	299.5	358

Podemos concluir que o fator concentração não contribui com nenhum efeito adicional no espectro de absorção/emissão e portanto, independentemente da concentração da solução em estudo, teremos sempre o mesmo perfil para os espectros.

4.5 Efeito do pH

Face à constituição estrutural do Tren3TPA, isto é, ao facto de se tratar de uma molécula essencialmente constituída por aminas, que podem ser, de modo relativamente fácil, desprotonadas e protonadas, variou-se o pH do meio em que estas se encontravam para comprovar se o grau de protonação afetava as características fotofísicas do composto. Para tal, prepararam-se três soluções na proporção 7:3 (EtOH:H₂O) a diferentes pH. Os resultados obtidos encontram-se na figuras 4.9 e 4.10.

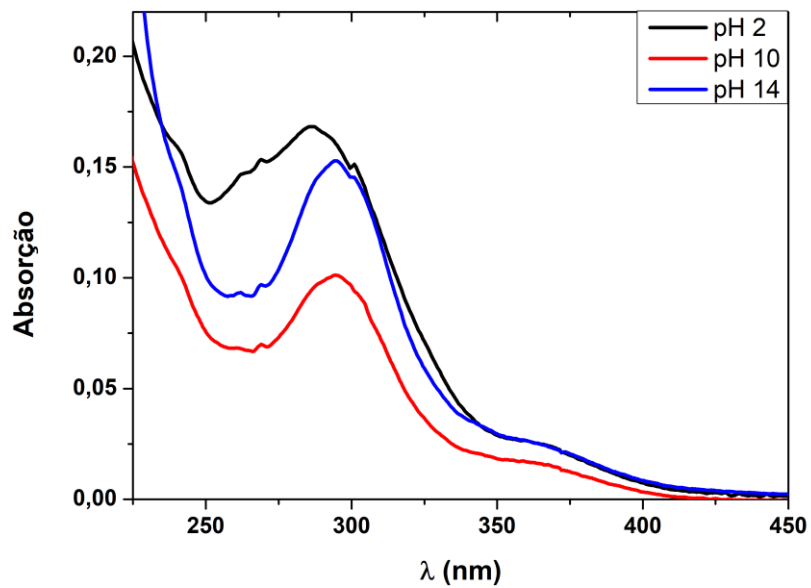


Figura 4.9: Espectros de absorção não normalizados de Tren3TPA a diferentes pH.

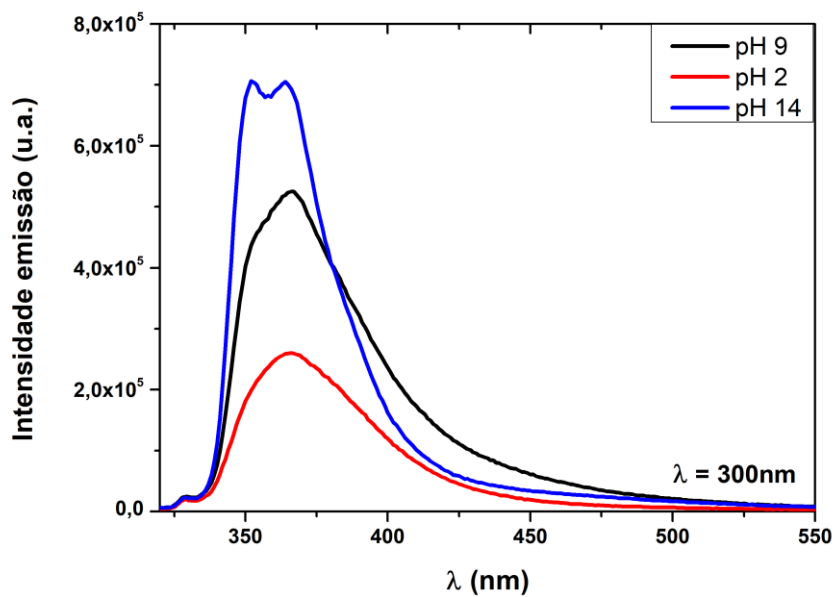


Figura 4.10: Espectros de emissão não normalizados de Tren3TPA a diferentes pH.

Tabela 4.6: λ de absorção e emissão Tren3TPA a diferentes pH.

pH	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
2	286,5	366
10	294,5	366
14	294,5	352

Evidenciou-se um aumento de absorção da solução com a adição de ácido (HClO_4) e base (NaOH). Registrou-se também um desvio significativo no máximo de absorção para 286,5nm a pH ácido. Evidentemente que a pH 10 e pH 14 as soluções tiveram o mesmo comportamento, com máximo a 294,5nm. Registrou-se a intensificação de uma segunda banda significativa, por volta dos 370 nm, a qual tínhamos referido previamente no início deste capítulo.

Relativamente aos espectros de emissão, verificou-se uma perda de resolução espectral para pH mais baixos. Observa-se uma diminuição da intensidade de fluorescência à medida que o pH diminui. A desprotonação das mesmas a alto pH favorece a formação de interações intermoleculares, induzindo uma possível agregação, que restringe a rotação intermolecular das moléculas de TPA, causando um comportamento AIE (“aggregation-induced emission”), emissão induzida por agregação, que se traduz num aumento de fluorescência³.

4.6 Fluorescência resolvida no tempo

Os tempos de vida de fluorescência dos compostos estudados foram também obtidos, com o recurso à técnica de contagem monofotão correlacionada temporalmente (Time-correlated Single Photon Counting). O estudo dos tempos de vida fornece informações sobre reações intermoleculares como a formação de agregados, dímeros, excímeros e transferência de energia. A natureza do decaimento de fluorescência pode revelar detalhes sobre o microambiente de determinado fluoróforo. A resolução temporal alcançada com o setup utilizado foi na ordem dos picosegundos.

Tabela 4.7: Valores obtidos (em ps) para os tempos de vida dos compostos estudados em diferentes solventes (com a contribuição associada quando aplicável) a T=273 K, sem desarejar as soluções. Apresentam-se os tempos de vida com maior contribuição para os ajustes biexponenciais.

Solvente	τ_i em ns e valores dos pre-exponenciais entre parêntesis
EtOH	1.99 (0.82) e 4.67 (0.18)

Tal como descrito na tabela 4.7, os decaimentos obtidos em EtOH a diferentes concentrações foram ajustados por uma equação biexponencial. Este facto dá-nos a indicação de que pode estar a ocorrer algum tipo de agregação coexistindo o agregado com a molécula isolada, monómero ou mudanças a nível conformacional (molécula possui uma grande liberdade de movimento), sendo que para saber com detalhe estudos adicionais seriam necessários. Por manifesta falta de tempo, não foi possível efetuar um estudo mais detalhado, nomeadamente noutros solventes e em função da concentração.

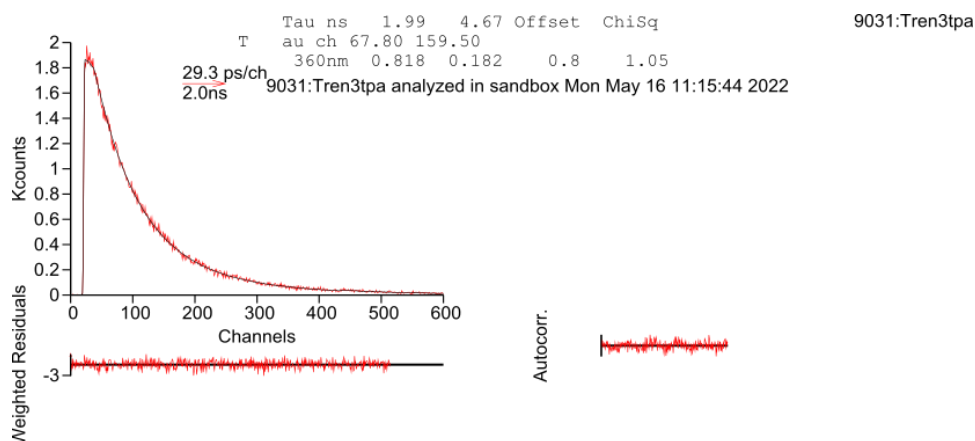


Figura 4.11: Decaimento de fluorescência do Tren3TPA em EtOH obtido com $\lambda_{exc} = 268$ nm. O decaimento é bi-exponencial, com a componente principal (indicada na tabela 3.7 corresponde a 82% da contribuição de fluorescência ao comprimento de onda selecionado). Na figura apresentam-se igualmente os resíduos pesados (“Weighted Residuals”), a função de auto-correlação (A.C.) e o valor do χ^2 , para uma melhor análise da justeza do ajuste.

4.7 Rendimentos quânticos fluorescência em diferentes solventes

O rendimento quântico de fluorescência de um composto (ϕ_F^{cp}) pode ser obtido pela comparação com um padrão cujo rendimento é conhecido (ϕ_F^{ref}). Os rendimentos quânticos de emissão desses compostos de referência devem ser independentes do comprimento de excitação e a gama de comprimentos de onda de absorção e emissão do composto (cp) e da referência (ref) devem coincidir o melhor possível. O rendimento é, então, determinado pela comparação entre o valor da integração das áreas dos espectros de emissão do composto ($\int I(\lambda)^{cp} d\lambda$) e da referência ($\int I(\lambda)^{ref} d\lambda$), para tal os valores de absorvância devem ser o mais baixos possível de forma a evitar efeitos de filtro interno. Assim nestas condições e usando o mesmo comprimento de onda de excitação o rendimento quântico desconhecido pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$\phi_F^{cp} = \frac{\int I(\lambda)^{cp} d\lambda}{\int I(\lambda)^{ref} d\lambda} \cdot \frac{Abs_{cp}}{Abs_{ref}} \cdot \frac{n_{cp}^2}{n_{ref}^2} \cdot \frac{f_{des}^{cp}}{f_{des}^{ref}} \cdot \phi_F^{ref} \quad (4.4)$$

onde n é o índice de refração dos solventes em que cada um dos compostos está dissolvido, f_{des} é o fator de desarejamento e Abs_x o valor da absorvância do composto e referência ao qual se fez a excitação. Porém por definição rendimento quântico de fluorescência é dado pela razão entre o número de quanta emitidos por fluorescência e o número de quanta absorvidos para um dado estado singuleto excitado:

$$\phi_F = \frac{n^\circ \text{ de quanta emitidos}}{n^\circ \text{ de quanta absorvido}} \quad (4.5)$$

Hoje em dia existem equipamentos através dos quais é possível determinar o valor do rendimento quântico absoluto sem ter de recorrer ao método comparativo. Inicialmente tentou-se medir os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência com recurso a um espectrofotómetro “Absolute PL Quantum Yield (Quantauros)” que dispõe de uma esfera integradora para o efeito. Verificando que tal não foi possível, foi necessário o uso do método comparativo. Tendo em conta que o nosso composto absorvia por volta dos 300 nm, utilizou-se como padrão o triptofano dissolvido em água ($\phi = 0.13 \pm 0.02$)⁴, que possui um

máximo de absorção por volta dos 280nm. Efetuaram-se três medições com absorções diferentes a três diferentes λ , e o valor final resultou da média aritmética destes 3 valores.

Tabela 4.8: Valores obtidos para os rendimentos quânticos de fluorescência do Tren3TPA em diferentes solventes a T=273 K, usando o método comparativo.

Solvente	Φ_F (293K)	Índice de polaridade
MeOH	0.071 (7.1%)	5.1
THF	0.10 (10%)	4.0
DCM	0.032 (3.2%)	3.1
CHCl ₃	0.071 (7.1%)	4.1

Todos os valores dos rendimentos quânticos de fluorescência, independentemente do solvente, são relativamente baixos o que comprova a baixa fotoluminescência do Tren3TPA, com a obtenção de valores de 0.071 (MeOH), 0.10 (THF), 0.032 (DCM) e 0.071 (CHCl₃), sumarizados na tabela 4.8. Baixos valores de ϕ_F indicam a desativação preferencialmente por via não-radiativa, como conversão interna e cruzamento intersistemas (ver Fig.1.5). O Tren3TPA em THF apresentou um maior valor de ϕ_F quando comparado com os restantes.

Podemos, de certo modo, afirmar que a presença de possíveis agregados no caso do DCM contribui para uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência (comportamento “ACQ”, agregação prova a diminuição de fluorescência).

4.9 Estudos em misturas MeOH:H₂O

Uma vez que é observável a formação de agregados decidiu-se realizar experiências em misturas de solventes, por forma a verificar se o efeito de “Aggregation Induced Emission” (AIE) poderia estar presente. Foram preparadas várias soluções com diferentes frações MeOH:H₂O (bom solvente/mau solvente) e obtidos os espectros de absorção e emissão (Fig. 4.12 e 4.13).

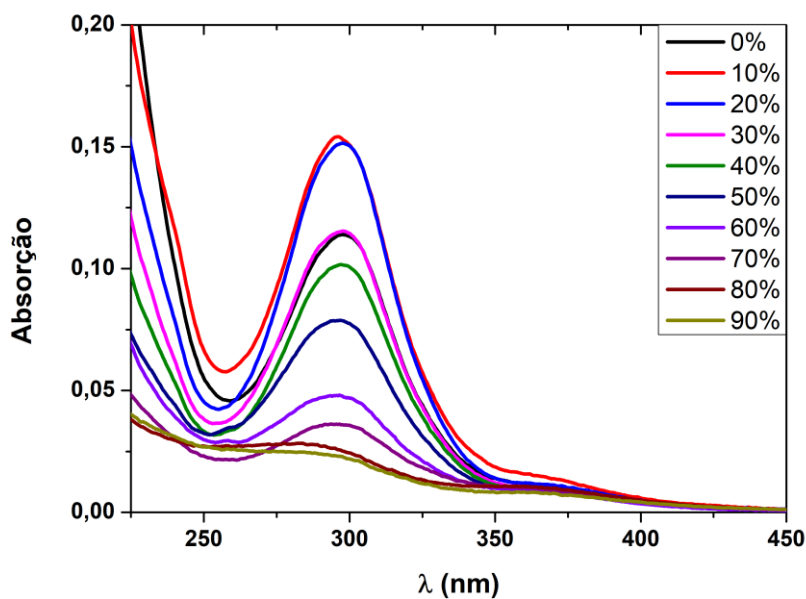


Figura 4.12: Representação dos espectros de absorção não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de H₂O, numa mistura MeOH/H₂O.

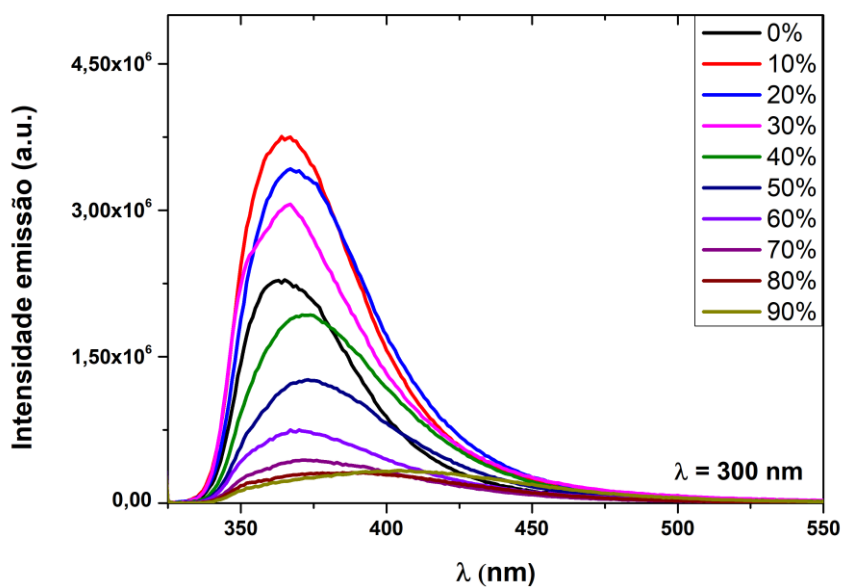


Figura 4.13: Representação dos espectros de emissão não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de H₂O, numa mistura MeOH/H₂O, com $\lambda=300\text{nm}$ e com $T= 273\text{ K}$.

A figura 4.12 revela uma clara variação do valor de absorção e dos máximos de absorção dos espectros do Tren3TPA nas diferentes misturas MeOH/H₂O. Dado que nestas misturas a absorvância não se mantém constante, o efeito de AIE não pode ser considerado como estando presente.

Pelos espectros de emissão verificamos uma diminuição da banda de emissão de fluorescência à medida que aumenta a fração de H₂O (até um máximo de 90%) na mistura.

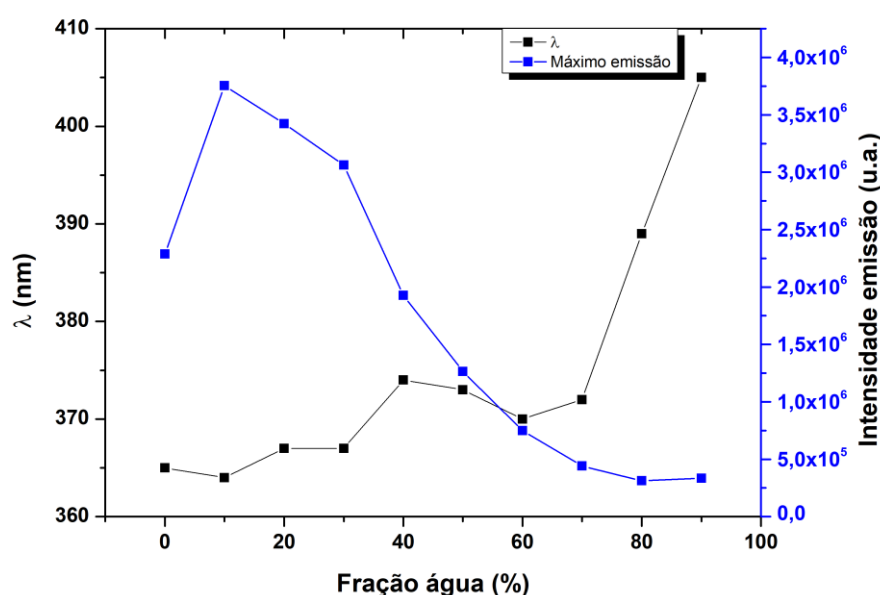


Figura 4.14: Correlação entre a fração de H₂O, máximo de emissão e λ a que ocorre.

De facto, com base nos dados anteriores, podemos concluir que, de um modo geral, a emissão diminui com o aumento da quantidade de H₂O na mistura, o que sugere que a agregação induz uma supressão, ou seja o comportamento de um composto com ACQ (“aggregation-caused quenching”), isto é, a formação de agregados traduz-se numa diminuição da fluorescência do Tren3TPA. No entanto, uma vez que a absorvância também varia, o efeito de diminuição de emissão pode igualmente também traduzir um menor valor de absorvância.

4.10 Comportamento em misturas MeOH:ACN

Foram preparadas várias soluções com diferentes frações MeOH:ACN (dois solventes onde o Tren3TPA era solúvel, um sem a formação de agregados e outro com a potencial formação de agregados). Os respectivos espectros de absorção e emissão encontram-se representados nas figura 4.15 e 4.16, respetivamente.

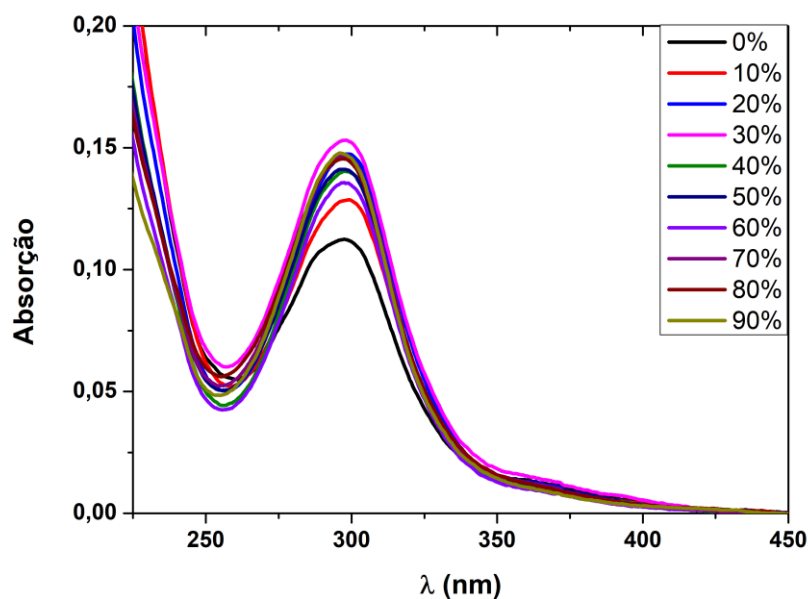


Figura 4.15: Representação dos espectros de absorção não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de ACN, numa mistura MeOH/ACN, a 273 K.

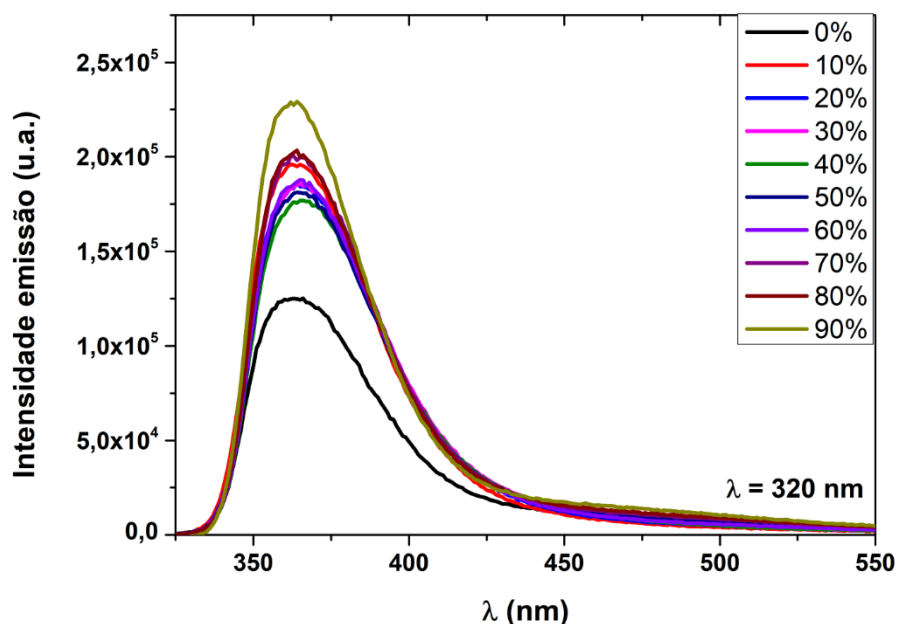


Figura 4.16: Representação dos espectros de emissão não normalizados do Tren3TPA em soluções com diferentes proporções de ACN, numa mistura MeOH/ACN, com $\lambda=320\text{nm}$ e com $T= 273\text{ K}$.

Dos espectros de absorção da figura 4.17, observa-se, para todas misturas, um máximo de absorção a 300 nm (típico do Tren3TPA). Note-se que ao contrário do comportamento observado em misturas MeOH:H₂O (Fig 3.15) os espectros de absorção em misturas MeOH:ACN apresentam valores de absorção que não variam significativamente (com talvez a exceção da mistura de MeOH) o que permite selecionar um $\lambda= 320\text{ nm}$ com valor de absorvância idêntico que permite depois comparar o valor obtido para o espectro de emissão diretamente com a sua eficiência de emissão.

Apesar disso, a absorvância não apresenta uma tendência com a fração de água na mistura: a proporção de 30/70% ACN/MeOH apresenta um maior valor de absorvância.

Face aos espectros de emissão, estes demonstram apenas uma banda por volta dos 360nm para todas as composições. Em termos de intensidade, temos que a mistura de 0/100% ACN/MeOH é a que possui uma menor intensidade de fluorescência e a mistura 90/10% ACN/MeOH a que apresenta uma maior

intensidade de fluorescência. Estas podem ser melhor observadas no gráfico da figura 4.17, que correlaciona a fração de ACN com o máximo de emissão e o comprimento de onda a que ocorre.

Podemos retirar que, de um modo geral a área de emissão aumenta com o aumento da quantidade de ACN na mistura, registrando desvios insignificativos do λ do máximo de emissão (diferença de 4 nm). Tal pode ser indicativo da formação de agregados que produzem um comportamento AIE.

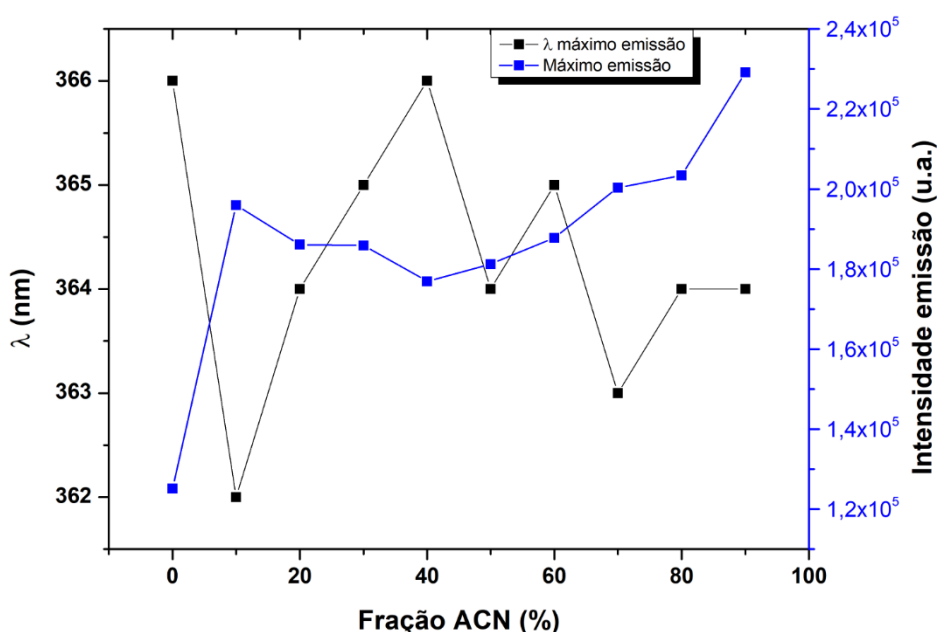


Figura 4.17: Correlação entre a fração de ACN, máximo de emissão e λ a que ocorre.

4.11 Titulações com metais

4.11.1 Tren3TPA:Cu(II)

Como já anteriormente mencionado, o Tren3TPA, incorporando um esqueleto tripodal, pode formar complexos de coordenação com metais. Neste projeto foram efetuadas titulações com diversos metais de transição, entre os

quais, Cu (II), Fe (II), Zn (II), Co (II) e Hg (I e II) em solventes polares, EtOH e MeOH.

Foram realizadas experiências com adições sucessivas de metal à solução com o ligando Tren3TPA. Os respectivos espectros de absorção e emissão após cada adição (e do ligando sem metal) apresentam-se nas figuras 4.18 e 4.19.

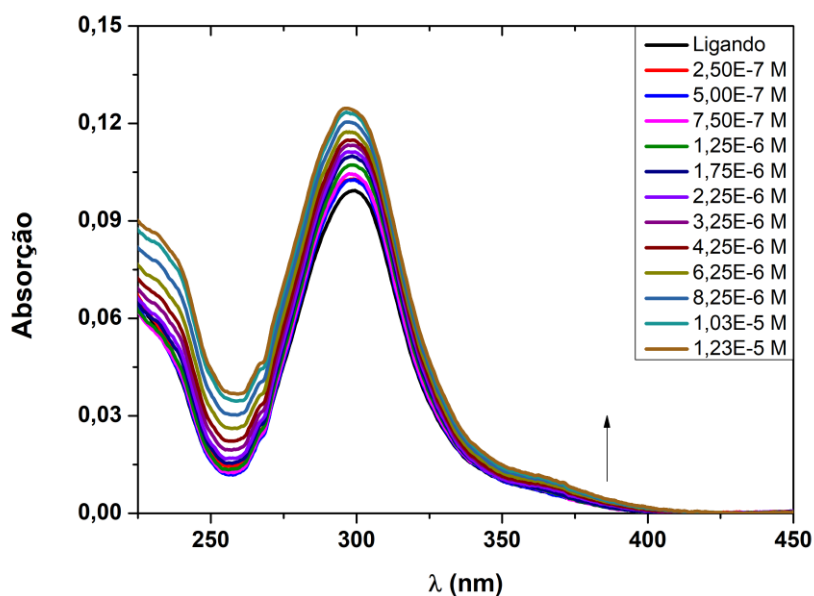


Figura 4.18: Espectros de absorção do Tren3TPA, [Tren3TPA]= 2.08E-6 M com adições sucessivas de Cu(II) em etanol.

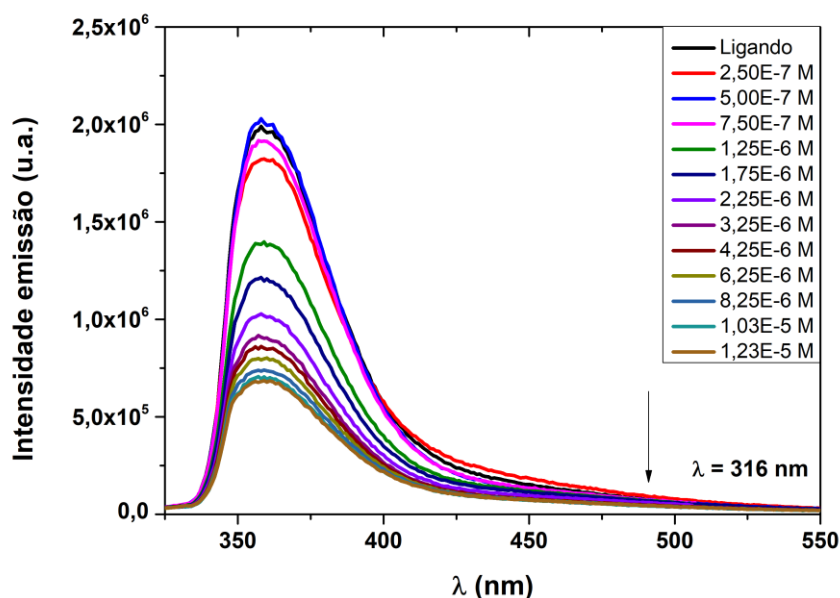


Figura 4.19: Espectros de emissão do Tren3TPA, $[\text{Tren3TPA}] = 2,08\text{E-}6 \text{ M}$ com adições sucessivas de Cu(II) em etanol.

Verifica-se que a absorção da solução de Tren3TPA, de concentração $2,08\text{E-}6 \text{ M}$, revelava um aumento da mesma à medida que diferentes quantidades de metal. Dado que, o cobre não absorve nesta região espectral de comprimentos de onda (verificar Fig. 6.15, anexos) a variação do espectro resulta da formação do complexo Tren3TPA:Cu(II). No entanto, não se registaram desvios significativos do valor de λ do máximo de absorção.

Relativamente aos espectros de emissão, observou-se claramente um “quenching” da fluorescência, isto é, uma diminuição da intensidade de fluorescência aquando da adição do metal à solução, que pode ser melhor observado nas figuras 4.20 e 4.21.

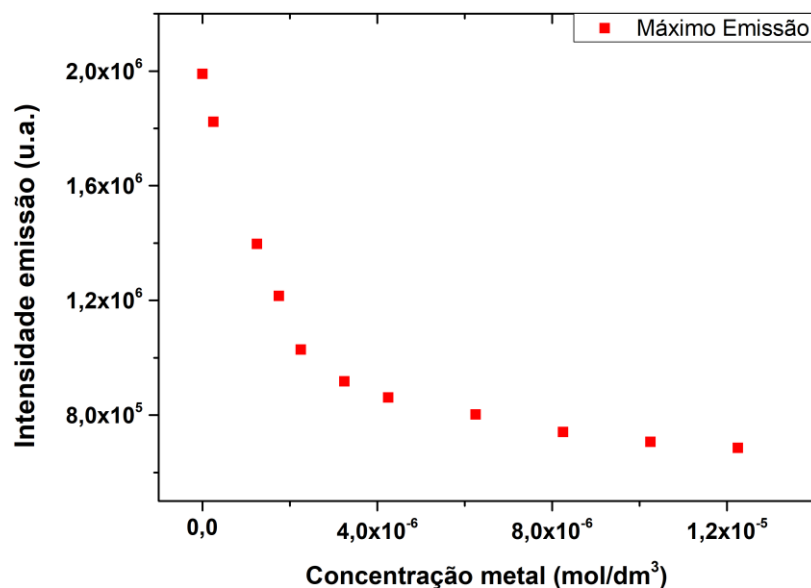


Figura 4.20: Correlação entre o máximo de emissão e a concentração de metal adicionada em etanol.

Como poderemos observar adiante, as constantes de formação dos diferentes complexos Tren3TPA:ião metálico são relativamente elevadas, tornando possível a determinação qualitativa da estequiometria de formação do complexo através da razão entre o metal/ligando em função da intensidade de emissão (Fig. 4.21) e quantitativa através da representação do método de Job.

No caso do ligando “tren” e da química de coordenação dos metais estudados, uma estequiometria 1:1 (metal : ligando) é a esperada. Esta hipótese confirma-se uma vez que a completa desativação da emissão de fluorescência ocorre precisamente ao alcançar a relação 1:1 entre o metal e o ligando (ver Fig. 4.21), mas para ter a completa certeza, “Job plot” ou RMN no caso de metais diamagnéticos seria preciso.

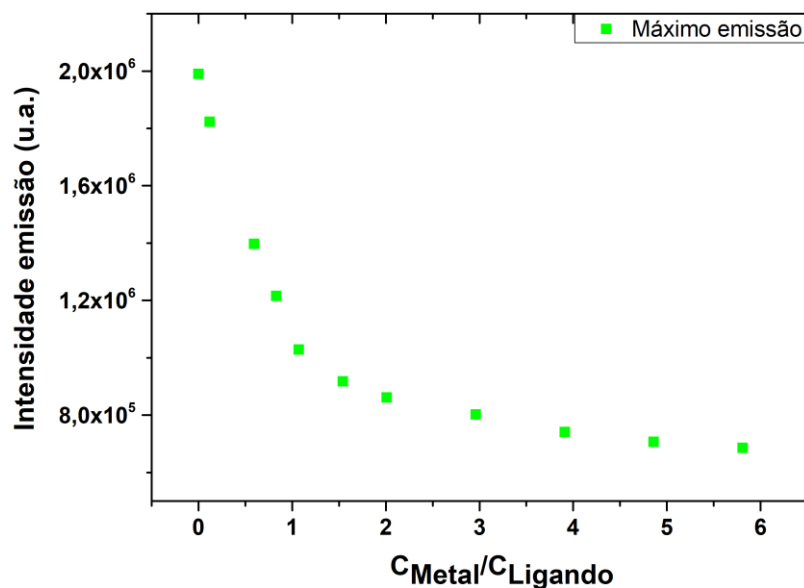


Figura 4.21: Representação da intensidade máximo de emissão com a razão metal/ligando em etanol.

Podemos retirar que, quando a relação metal/ligando é de 1:1, já ocorreu um “quenching” significativo de fluorescência, sendo que para proporções superiores (2:1, 3:1, etc) a diminuição que ocorre não é significativa em termos de valores de intensidade quando comparada à de 1:1, possivelmente devido a uma saturação da solução de ligando.

O exemplo do sistema Tren3TPA:Cu(II) é representativo de um sensor “turn-off” onde a adição do metal diminui a fluorescência do fluoróforo. Este fenómeno pode ser explicado pelo mecanismo CHEQ^{5,6} (do inglês “Chelation Enhancement Quenching effect”), onde os pares de elétrons não-ligantes nos heteroátomos (grupos amino) possuem uma energia mais alta que a HOMO (do inglês “Highest occupied molecular orbital”), isto é, a orbital molecular de maior energia ocupada do fluoróforo. Após excitação de um elétron da HOMO para a LUMO (do inglês “Lowest unoccupied molecular orbital”), isto é, orbital molecular de menor energia não ocupada, os elétrons decaem para a HOMO, que se encontrava parcialmente vazia, o que impede o elétron excitado de retornar a essa orbital, traduzindo-se numa extinção da desativação de fluorescência.

4.11.2 Tren3TPA:Fe(II)

A adição de Fe(II) à solução com ligando, conduz aos espectros de absorção e emissão após cada adição (e do ligando sem metal) foram obtidos apresentados nas figuras 4.22 e 4.23.

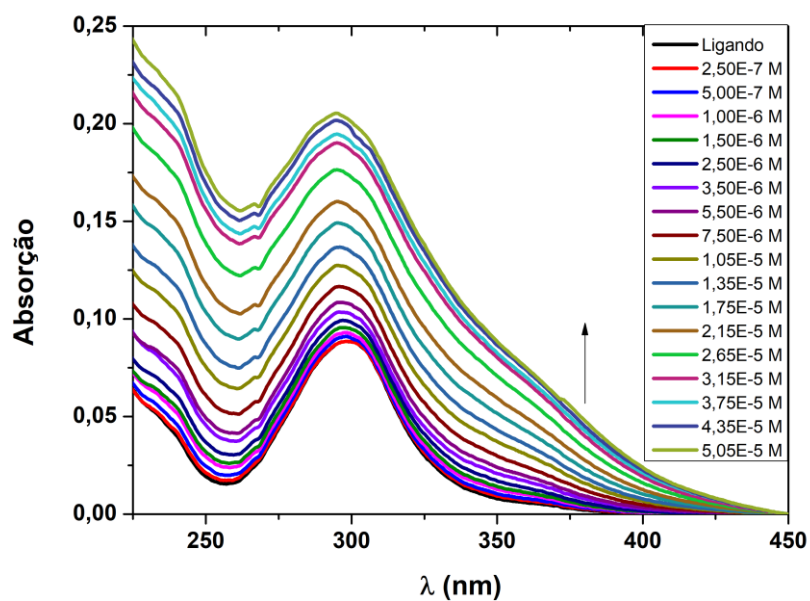


Figura 4.22: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Fe(II) em etanol.

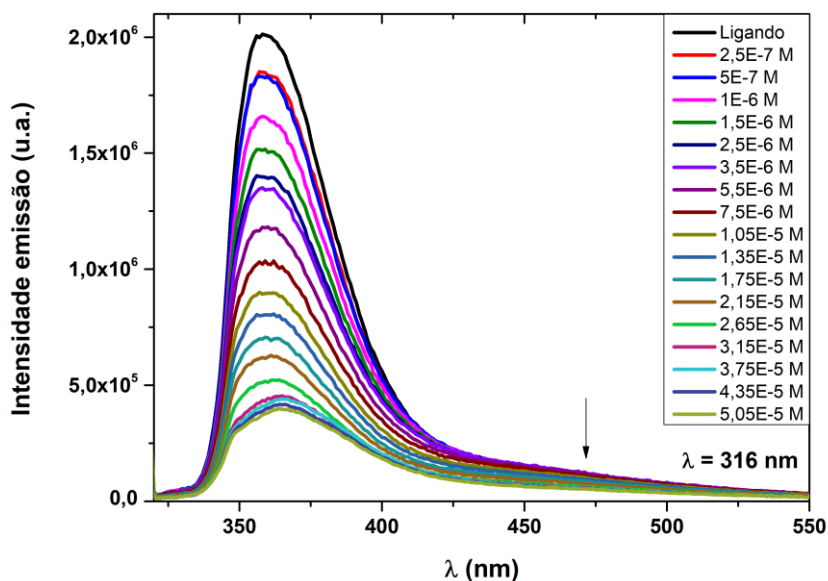


Figura 4.23: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren₃TPA:Fe(II).

Verificou-se que a absorção da solução de Tren₃TPA, de concentração 1.88E-6 M, demonstrava um aumento da mesma à medida que adicionávamos uma certa quantidade de metal, o que é indicativo da existência de interação ligando:metal. Não se registaram desvios significativos do valor de λ do máximo de absorção.

Relativamente aos espectros de emissão, observou-se claramente uma diminuição da intensidade de fluorescência aquando da adição do metal à solução, que pode ser melhor observado na figura 4.23. Face à discrepância entre a absorção a 317 nm sem adição de metal e a absorção a 317 nm com uma concentração de metal de 5.05E-5 M, é de esperar que se registem desvios do máximo de emissão, como observado.

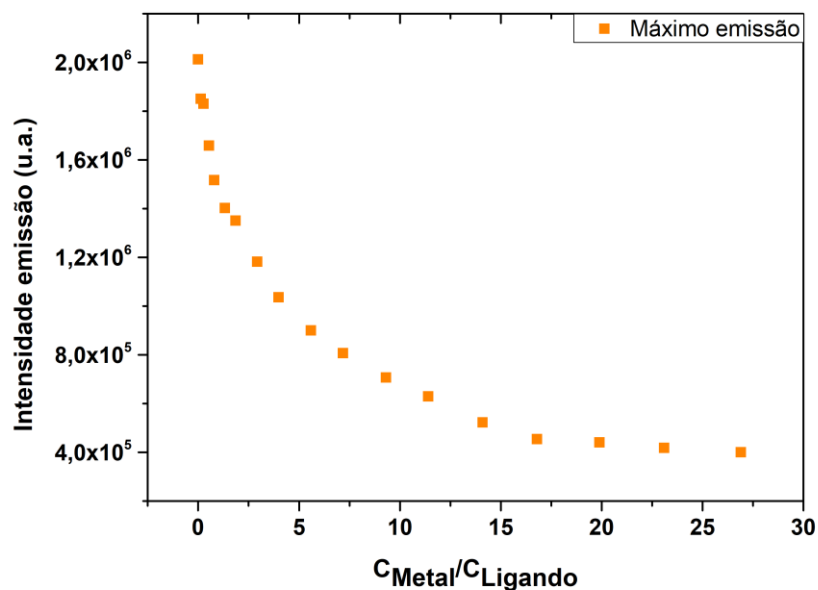


Figura 4.24: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Pela figura 4.24 observamos claramente uma tendência da diminuição da intensidade de emissão com a adição de metal, sugerindo que um mecanismo CHEQ pode estar presente. No entanto, foi necessária uma grande quantidade de metal (proporção L:M de 1:15) até atingir um patamar de estabilidade e não existe uma zona em que a proporção L:M no complexo tenha um decaimento drástico como no caso do cobre. Uma hipótese explicativa pode ser a dificuldade da complexação do ferro com o tren3TPA, e a necessidade de uma maior quantidade de metal para conseguir essa coordenação. A ocorrência de uma distorção muito grande na geometria adotada pelo complexo Tren3TPA:Fe(II) pode ser outra explicação, mas para tal, cálculos computacionais referente à geometria destes complexos deveriam ser efetuados.

3.11.3: Sistema Tren3TPA:Zn(II)

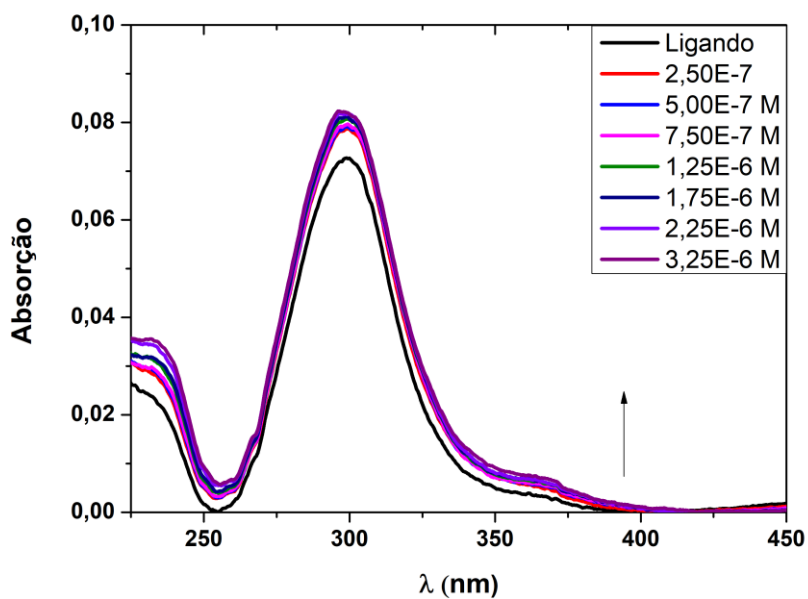


Figura 4.25: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Zn(II) em etanol.

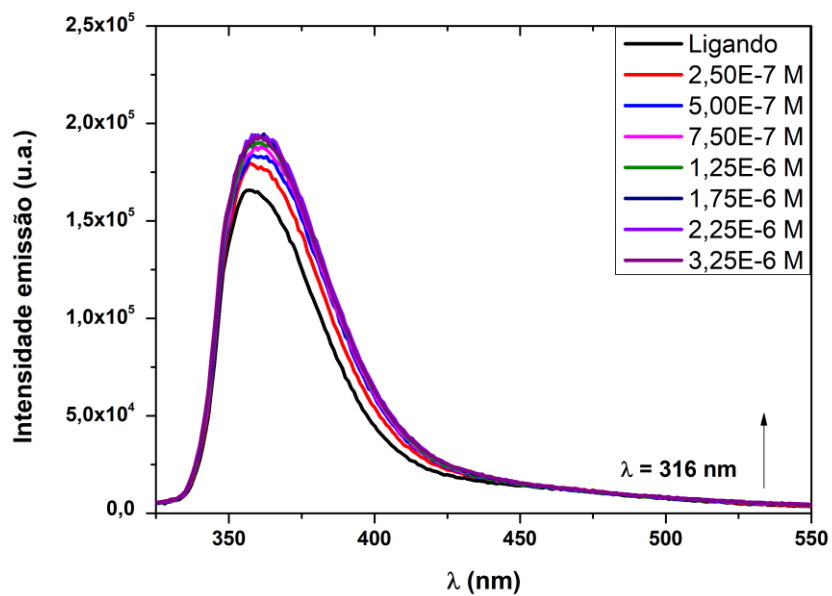


Figura 4.26: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Zn(II).

Verificou-se, mais uma vez, que a absorção da solução de Tren3TPA, de concentração 1.49×10^{-6} M, demonstrava um aumento da mesma à medida que adicionávamos uma certa quantidade de metal.

Relativamente aos espectros de emissão observou-se claramente um comportamento contrário aos registados até agora, ou seja, em vez de ocorrer diminuição da intensidade de fluorescência, esta aumenta por adição do metal, que pode ser melhor observado na figura 4.27.

Pela figura 4.24 observamos claramente a tendência da diminuição da intensidade de emissão com a adição de metal, quase como um crescimento parabólico. O ião Zn(II) não só demonstrou um comportamento oposto aos outros metais estudados até agora bem como foi necessária uma pequena quantidade de metal, quando em comparação ao caso do ferro.

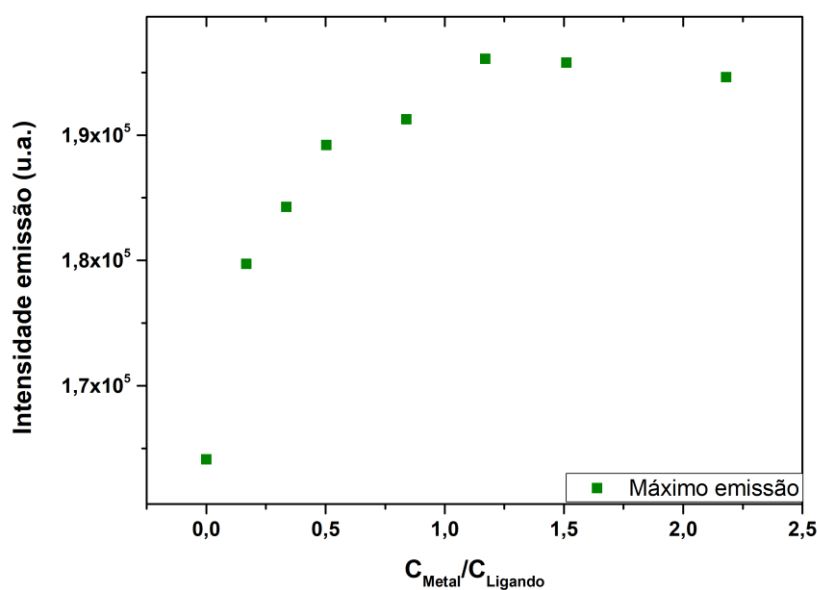


Figura 4.27: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Podemos retirar que, quando a proporção no complexo de coordenação de metal/ligando é de 1:1, já ocorreu um aumento significativo da fluorescência, sendo que para proporções superiores (2:1) os valores estabilizam num patamar por volta dos 1.95×10^5 , indicativo de uma saturação da solução de ligando.

O complexo Tren3TPA:Zn(II) é representativo de um sensor “turn-on”, onde a adição do metal aumenta a fluorescência não-existente ou de baixa intensidade do fluoróforo. Pode ser explicado pelo mecanismo inverso do CHEQ, o CHEF^{5,6} (do inglês “chelation enhanced fluorescence”), onde a coordenação de íons metálicos com os pares não ligantes dos grupos amino previne a supressão fluorescência pelos elétrons não-ligantes das aminas (CHEF).

4.11.4: Sistema Tren3TPA:Hg(II)

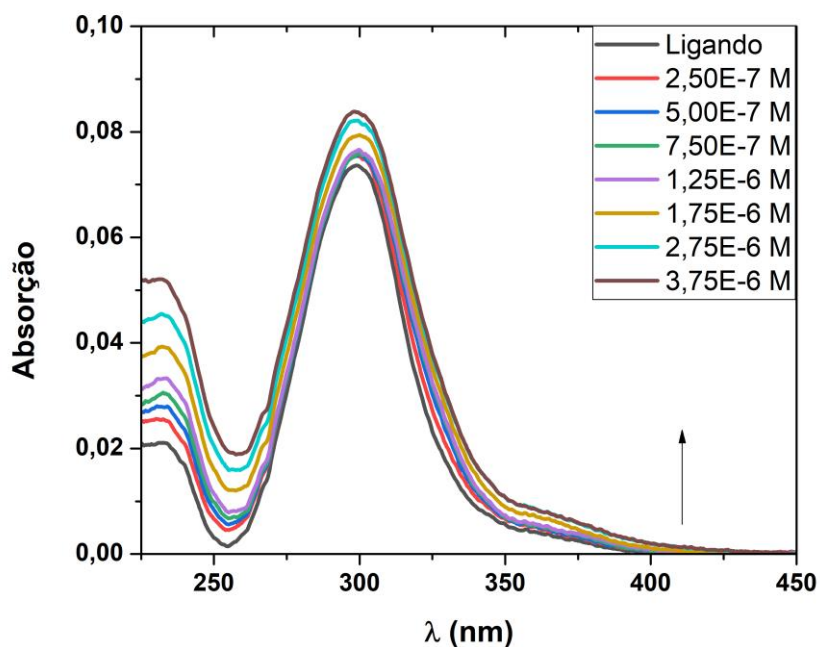


Figura 4.28: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(II) em etanol.

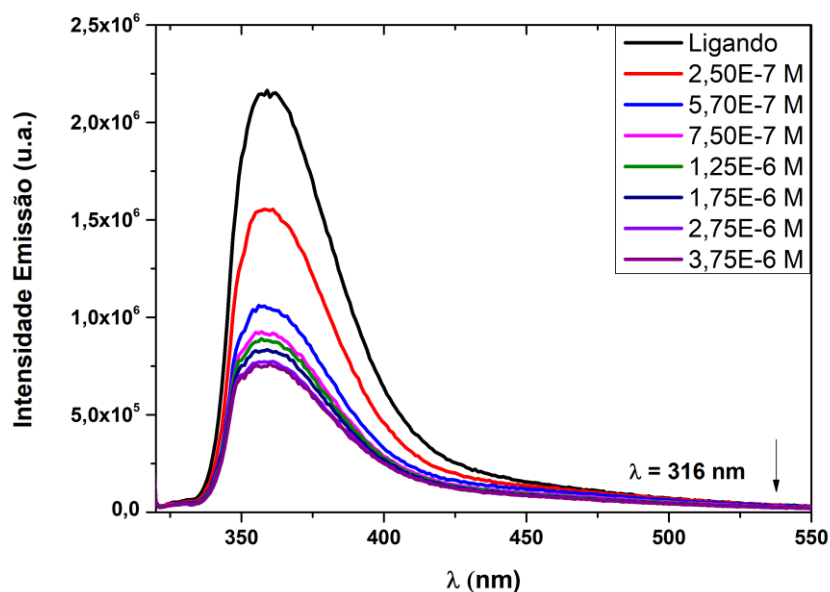


Figura 4.29: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(II).

O sistema Tren3TPA:Hg(II) demonstrou um comportamento semelhante ao do Tren3TPA:Cu(II). Os espectros de absorção, apresentam um aumento da mesma com a adição de metal (solução de concentração $1.55E-6$ M).

Relativamente aos espectros de emissão, observou-se uma diminuição da intensidade de fluorescência, ver figura 4.30, consistente com um mecanismo de CHEQ.

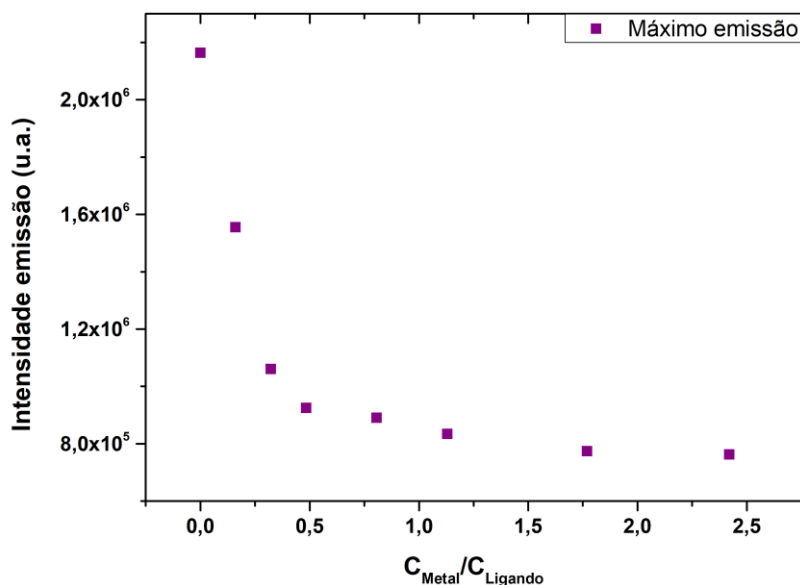


Figura 4.30: Correlação entre a razão metal/ligante e o máximo de emissão.

Apesar de o Hg(II) adotar a mesma configuração eletrônica que o Zn(II), ambos com a camada d totalmente preenchida, sendo por isso a camada 6s (4s no caso do zinco) a ser preenchida com os elétrons doados pelas moléculas ligadas, este demonstra um comportamento semelhante a metais d^6 (cobre) e d^9 (ferro).

4.11.5: Sistema Tren₃TPA:Hg(I)

Além do Hg(II), estudou-se o sistema Tren₃TPA:Hg(I).

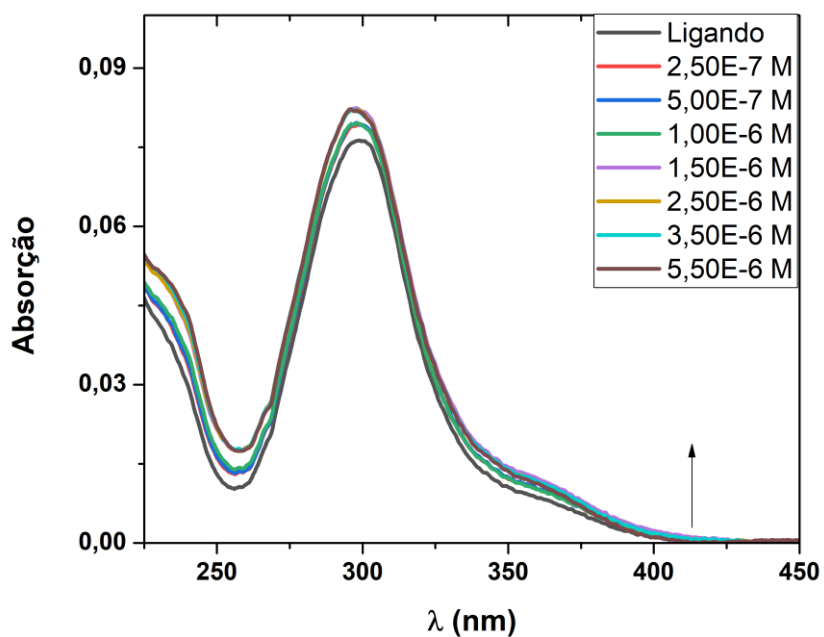


Figura 4.31: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I) em etanol.

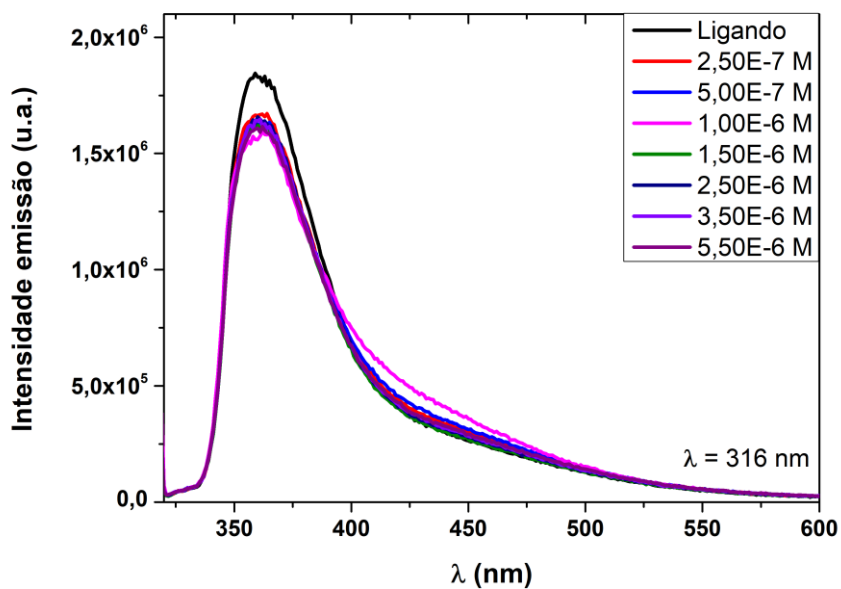


Figura 4.32: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I).

Este sistema demonstrou uma fraca dependência com a adição do metal. Apesar de registarmos o mesmo comportamento no espectro de absorção (solução de concentração 1.59×10^{-6} M), relativamente aos espectros de emissão observou-se uma diminuição da intensidade de fluorescência, seguido de um ligeiro aumento e um novo decréscimo, que pode ser melhor observado na figura 4.33.

Apesar de ser um metal d^9 , não demonstra o comportamento observado com os outros metais, no entanto a tendência geral é a diminuição de intensidade conforme observado nos outros casos (excetuando o zinco) e não necessita de uma grande quantidade de metal como o ferro.

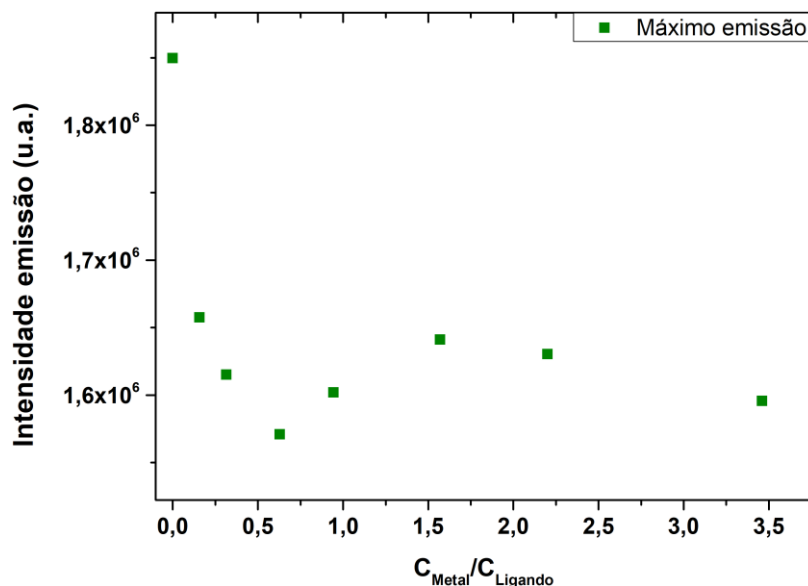


Figura 4.33: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

Evidencia-se, portanto, que o sistema Tren3TPA:Hg(I) não é uma boa sonda para deteção de Hg(I) .

4.11.6 Sistema Tren3TPA:Co(II)

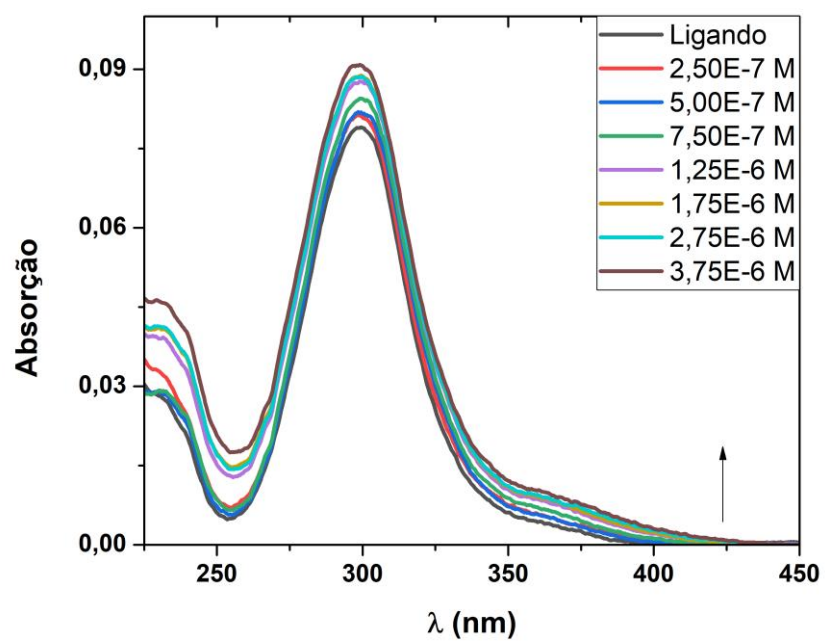


Figura 4.34: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Co(II) em etanol.

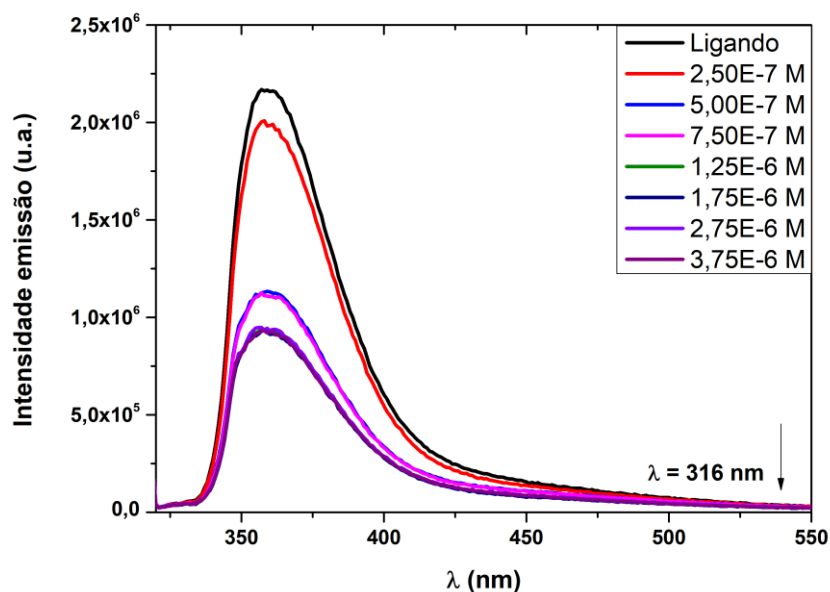


Figura 4.35: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Co(II).

No caso do sistema Tren3TPA:Co(II), com concentração $1.66E-6$ M, verifica-se um comportamento semelhante ao observado com Hg(II), típico de um mecanismo “CHEQ”. Apesar destes dois sistemas serem semelhantes ao do cobre, nota-se claramente a diferença na concentração de metal necessária para obter o mesmo resultado, o que é de estranhar. Apesar da constante de formação do complexo Tren3TPA:Hg(II) ser maior que a com Cu(II), necessitando de uma menor concentração de metal, a constante de formação para o sistema com cobalto é inferior à do cobre, o que deveria ser indicativo de necessidade de uma proporção superior à do cobre.

Relativamente aos espectros de emissão, observou-se uma diminuição da intensidade de fluorescência que pode ser melhor observado na figura 4.36. Ocorreu um decréscimo abrupto quando a concentração de metal na solução passou de $5E-7$ M para $7.5E-7$ M.

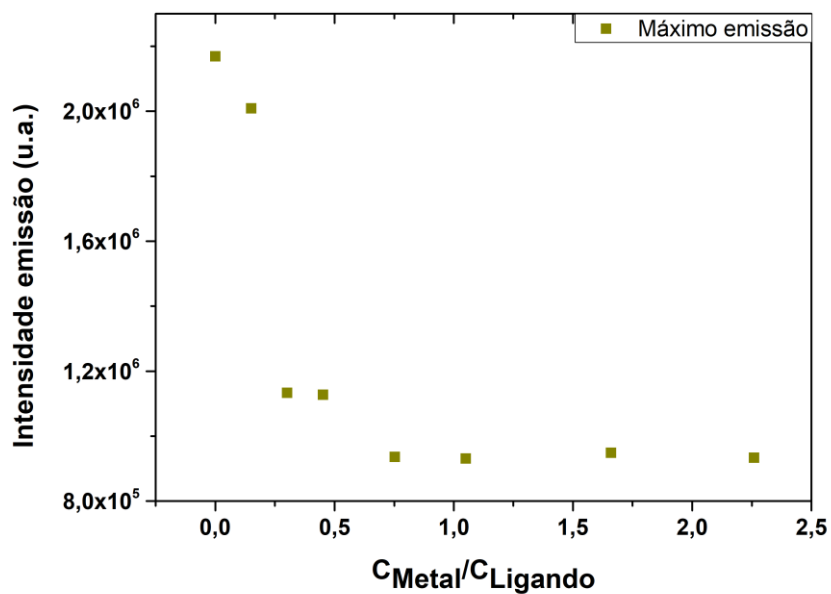


Figura 4.36: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

O comportamento de fluorescência do ligando sem metal e aquando da formação de um complexo ligando:metal com a estequiometria 1:1 foi estudado e comparado para todos os metais, como podemos observar pelo gráfico da figura 4.37, que demonstra a variação da fluorescência entre ambas as situações. Verificamos claramente a exceção do Zinco, como já mencionado previamente e que o sistema Tren3TPA:Hg(II) é o mais sensível à adição de metal.

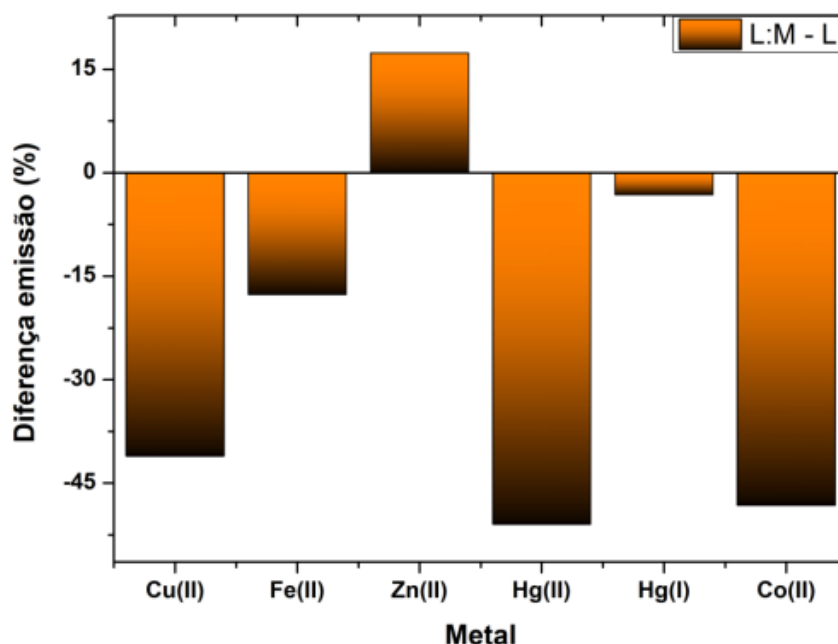


Figura 4.37: Diferença entre a resposta da intensidade de emissão do ligando e do complexo ligando:metal na proporção 1:1, em etanol.

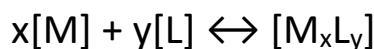
Da figura 4.37 parece que a maior diferença entre a resposta da intensidade de emissão do ligando e do ligando com metal (L+M) se observa para o íon Hg(II).

4. 12 Determinação das constantes de formação dos complexos Tren3TPA:Metal

As constantes de formação dos diversos complexos (Tren3TPA:Metal) apresentam-se na tabela 4.9. A constante de formação é a constante de equilíbrio para a formação de um complexo de coordenação a partir dos seus reagentes em solução. Esta pode ser dada por:

$$K_f = \frac{[M_x L_y]}{[M]^x [L]^y}$$

Para um dado equilíbrio metal: ligando, onde



Estas foram obtidas através do método de Benesi-Hildebrand⁷, um método matemático tipicamente aplicado a equilíbrios de reação que formam complexos na proporção 1:1. Para o caso do Cobre (mecanismo CHEQ), e neste sistema em específico, onde a adição de Cu^{2+} diminui a intensidade de fluorescência do Tren3TPA, a equação de Benesi-Hildebrand toma a forma representada pela equação 4.6, $1/(F_0-F) = 1/(K(F_{max}-F_0)[Q]^n) + 1/(F_{max}-F_0)$, onde F_0 e F são as intensidades de fluorescência na ausência e presença do metal, respectivamente, F_{max} é a intensidade de fluorescência máxima na presença de metal, Q corresponde ao metal em questão e K é a constante de formação que pode ser determinada pelo quociente entre a ordenada na origem e o declive da reta, b_0/m ⁸. A curva de ajuste da equação de Benesi-Hildebrand de $1/(F_0-F)$ vs $1/[Cu^{2+}]$ encontra-se representada na Figura 4.38, resultando num coeficiente de correlação linear de 0,99 (forte correlação linear). O resultado indica uma estequiometria de 1:1 ($n=1$) entre o Tren3TPA e Cu^{2+} , com um valor K de $4.48E5 M^{-1}$.

$$\frac{1}{F_0-F} = \frac{1}{(K(F_{max}-F_0)[Q]^n)} + \frac{1}{(F_{max}-F_0)} \quad (4.6)$$

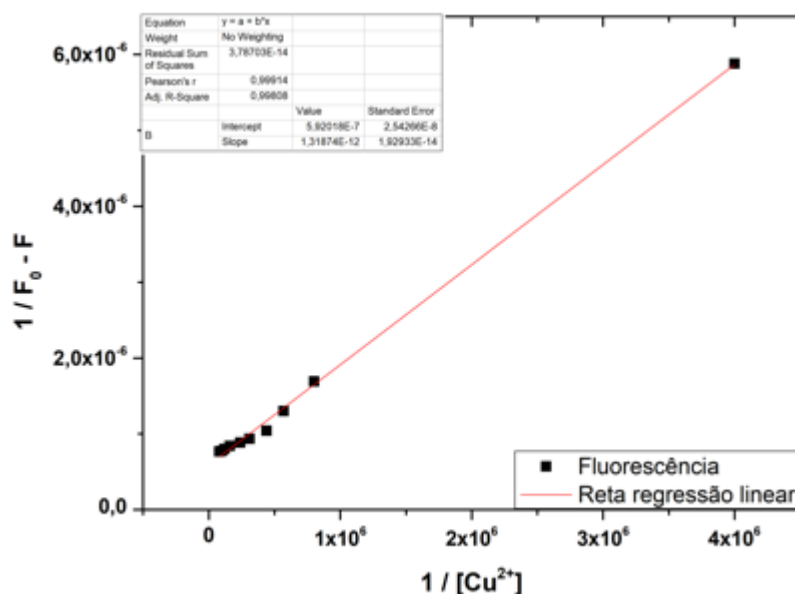


Figura 4.38: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Cu(II) de [Tren3TPA] = 2.08e-6 M.

Tabela 4.9: Valores das constantes de formação dos diferentes complexos.

Metal	K (M⁻¹)
Cu (II)	4.48E5
Fe(II)	5.66E5
Hg (I)	1.07E7
Hg (II)	6.24E6
Co (II)	7.25E6
Zn (II)	3.26E6

Para o caso específico do zinco, onde a intensidade de fluorescência do Tren3TPA aumenta com a adição de Zn²⁺ e portanto a fluorescência do ligando sem metal é inferior à fluorescência de ligando com qualquer quantidade de metal (mecanismo CHEF) a equação de Benesi-Hildebrand (equação 4.6) assume uma ligeira diferença no eixo dos yy, representado por 1/(F-F₀).

A curva de ajuste da equação de Benesi-Hildebrand de 1/(F-F₀) vs 1/[Zn²⁺] encontra-se representada na Figura 4.39.

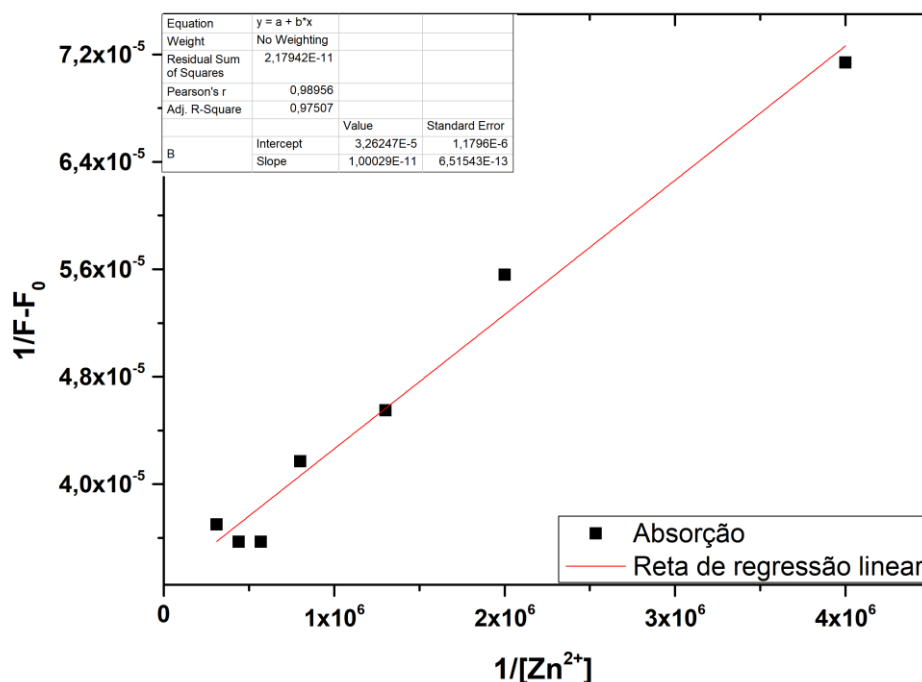


Figura 4.39: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Cu(II) de [Tren3TPA] = 1.49e-6 M.

Quanto maior o valor de K de um complexo, maior é a sua estabilidade. Podemos concluir que o complexo Tren3TPA:Hg(I) é o que possui uma maior constante de formação em comparação com os outros complexos em estudo. Por outro lado, o complexo de Tren3TPA:Cu(II) é o que indica um menor K, o que não seria de esperar. De acordo com a série de Irving-Williams¹⁰, que descreve a estabilidade relativa de complexos de coordenação gerados por metais de transição, esta diz que os complexos formados com metais do primeiro grupo do bloco de metais de transição apresentam uma maior estabilidade (e, conseqüentemente, um maior K) para o caso do cobre. Tal não se verifica com os valores obtidos na tabela 4.9.

Nesta gama de metais estudados, além das questões de geometria molecular, podemos evidenciar claramente a presença de mecanismos que podem ocorrer em metais-fluoróforos (CHEQ e CHEF).

4.13 Sistemas Tren3TPA : Co/Cu/Hg/Zn em MeOH

Repetiram-se as titulações do Tren3TPA com os mesmos metais dissolvidos em MeOH. Os espectros de absorção são ligeiramente diferentes. O conjunto destes encontra-se, bem como os espectros de emissão e espectros a correlacionar razão metal:ligando com o máximo de emissão, no capítulo 6 referente aos dados suplementares.

O comportamento de fluorescência do ligando sem metal e aquando da formação de um complexo ligando:metal com a estequiometria 1:1 foi estudado (tal como em EtOH) e comparado para todos os metais, como podemos observar pelo gráfico da figura 4.40. Verificamos claramente a exceção do Zn(II) e desta vez a do Hg(I), onde existe um ligeiro aumento da fluorescência por adição do catião. Porém esta diferença é mínima. Neste caso, o sistema Tren3TPA:Cu(II) é o mais afetado pela adição de metal, onde se observa uma supressão de fluorescência.

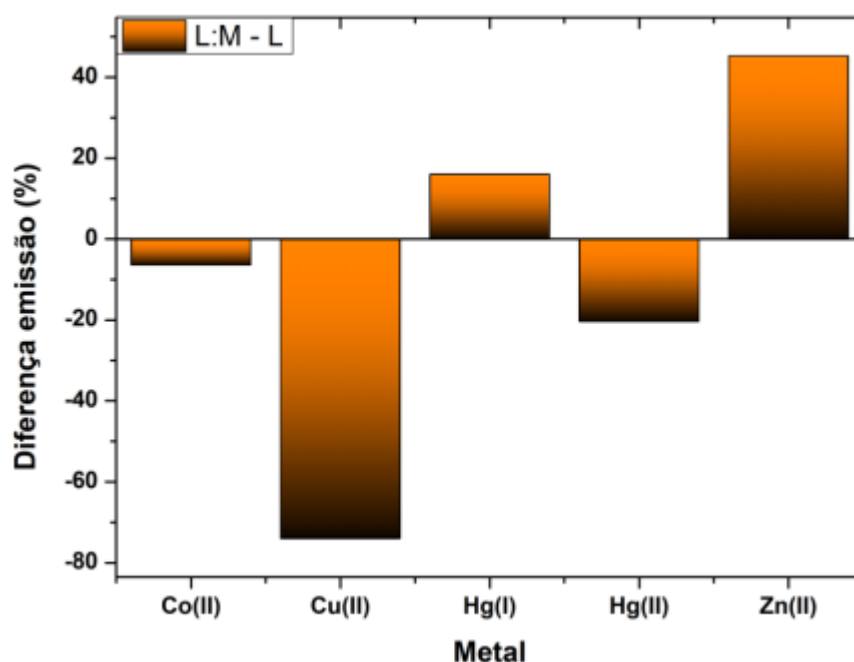


Figura 4.40: Diferença entre a resposta intensidade de emissão do ligando e do complexo ligando:metal na proporção 1:1, em metanol.

As constantes de formação dos diversos complexos (Tren3TPA:Metal) em MeOH foram obtidas. Os seus valores encontram-se representados na tabela 4.10. Os espetros para determinação de K_F encontram-se no capítulo dos anexos, ver Fig. 6.19 e 6.20.

Tabela 4.10: Valores das constantes de formação dos diferentes complexos.

Metal	K (M⁻¹)
Zn (II)	1.10E5
Cu (II)	5.99E6
Co (II)	4.19E5
Hg (I)	9.44E6
Hg (II)	1.97E5

Podemos concluir que, desta vez, o complexo Tren3TPA:Hg(I) volta a ser o que possui uma maior constante de formação, indicativo de uma maior estabilidade. No entanto, o complexo com cobre apresenta uma constante de formação da mesma ordem de grandeza. Por outro lado, o complexo de Tren3TPA:Zn(II) é o sistema que indica um menor K, reforçando o desfavorecimento na geometria que este adota. O sistema Tren3TPA:Co(II) demonstrou, desta vez, uma constante de formação inferior ao do cobre, o que não corrobora os seus espetros no que toca à quantidade de metal necessária para atuar como uma sonda “turn-off”.

Referências

- 1) M. M. Martin, J. T. Hynes, *Femtochemistry and Femtobiology*, Elsevier, **2004**.
- 2) S. Y. Fung, J. Duhamel, and P. Chen, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2006**, *110* (40), 11446-11454
- 3) I. Pont, Á. Martínez-Camarena, C. Galiana-Roselló, R. Tejero, M. T. Albelda, J. González-García, R. Vilar, E. García-España, *ChemBioChem*, **2020**, *21*, 1167.
- 4) R. F. Chen, Fluorescence Quantum Yields of Tryptophan and Tyrosine, *Analytical Letters*, **1967**, *1:1*, 35-42.
- 5) H. Lee, R. D. Hancock, and H. Lee, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, *117* (50), 13345-13355
- 6) A. Chatterjee, T.M. Suzuki, Y. Takahashi and D. A. P. Tanaka, *Chemistry – A European Journal*, **2003**, *9*: 3920-3929.
- 7) I. D. Kuntz Jr., F. P. Gasparro, M. D. Johnston Jr., and R. P. Taylor, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, *90* (18), 4778-4781.
- 8) Z. M. Saigl, W. Ahmad, G. I. Mohammed, H. Alwael, A. H. Al-Bagawi, , D. A. Al-Eryani and M. S El-Shahawi, *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 6498-6506.
- 9) Y. Wei, L. Xu, S. He, C. Li, Q. Wu, X. Zeng, H. Wang, K. Liu, *e-Polymers*, **2020**, *20*(1), 16-31.
- 10) A. Miličević, G. Branica, and N. Raos, *Molecules*, **2011**, *16*(2): 1103–1112.

Capítulo 5

Conclusão

Conclusão

Através da realização deste trabalho foi possível sintetizar um dos derivados aromáticos da Tris(2-aminoetil)amina, onde a triphenilamina foi utilizada, o Tren3TPA. Os dados fotofísicos estabelecem uma base detalhada sobre as propriedades dos compostos estudados, mostrando que a substituição nos terminais do esqueleto tripodal da tris(2-aminoetil)amina bem como o solvente modela as propriedades fotofísicas, aumentando assim a sua aplicabilidade. Comprovou-se também a possibilidade do uso de sistemas à base de Tren3TPA que atuem como sondas de fluorescência, neste caso, como sensores de metais, que, dependendo de qual se use, demonstram comportamentos claramente distintos.

Capítulo 6

Anexos

Este capítulo compreende todos os espectros referentes às titulações com metais em metanol e espectros de absorção de alguns dos metais.

Sistemas Tren3TPA : Co/Cu/Hg/Zn em MeOH

- Sistema Tren3TPA:Zn(II)

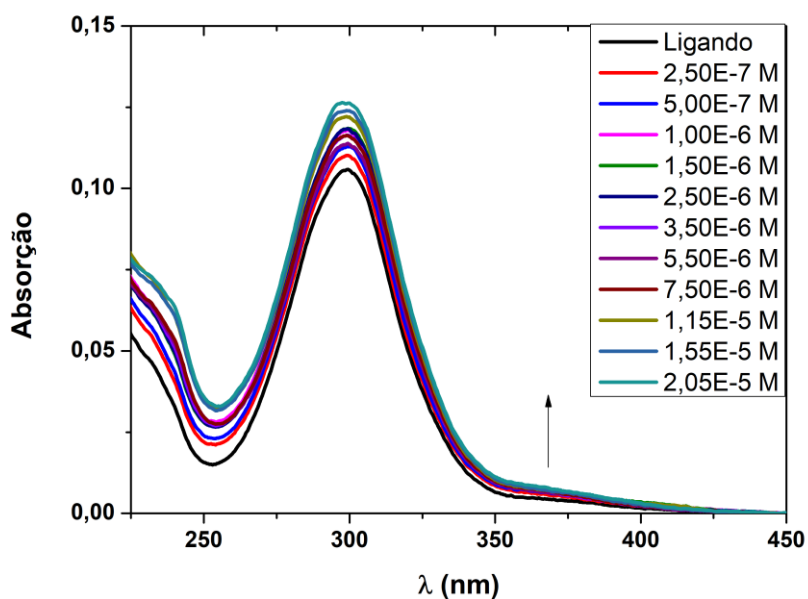


Figura 6.1: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Zn(II).

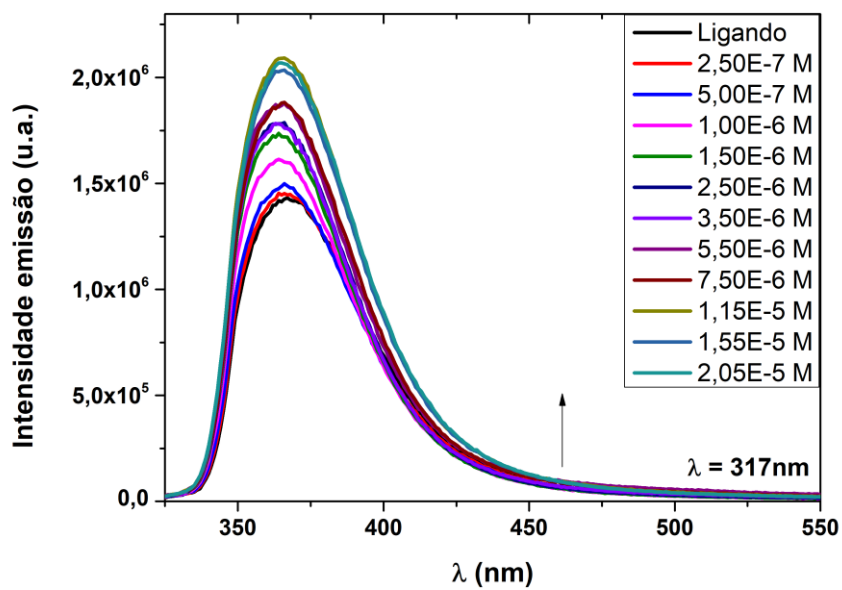


Figura 6.2: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Zn(II)

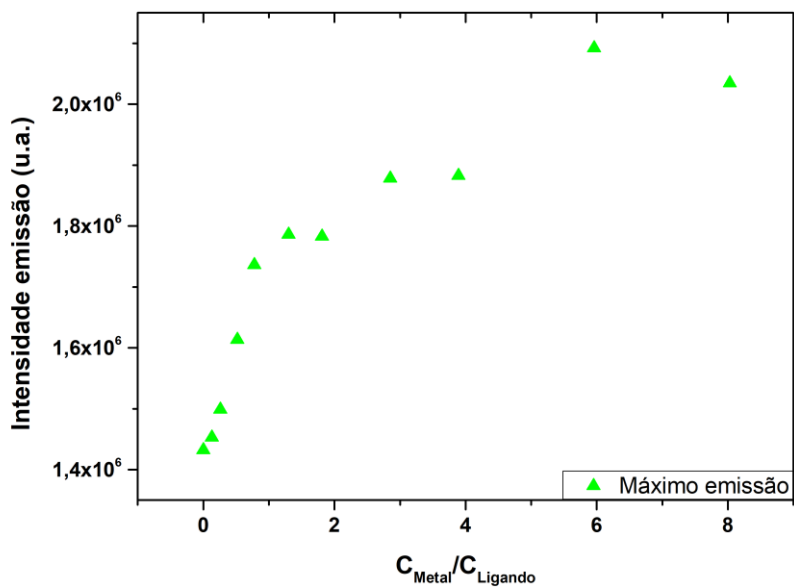


Figura 6.3: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão

- Sistema Tren3TPA:Hg(II)

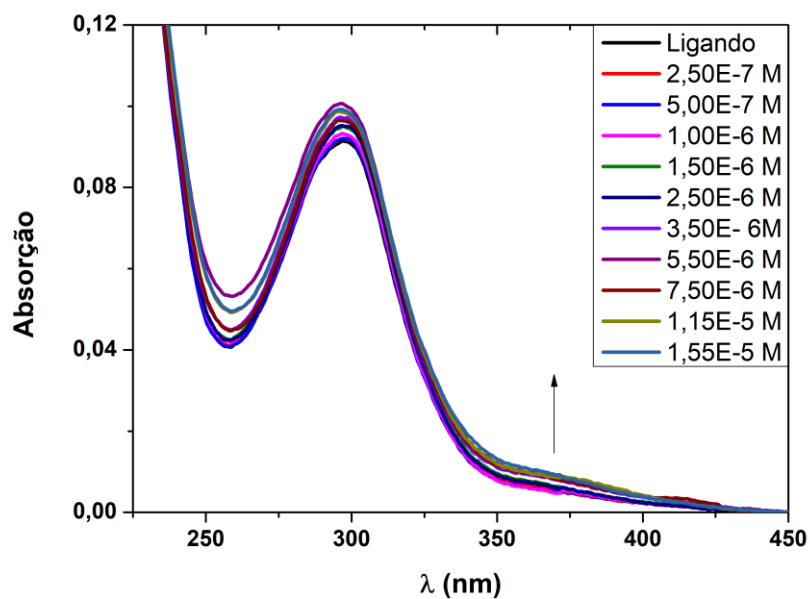


Figura 6.4: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(II).

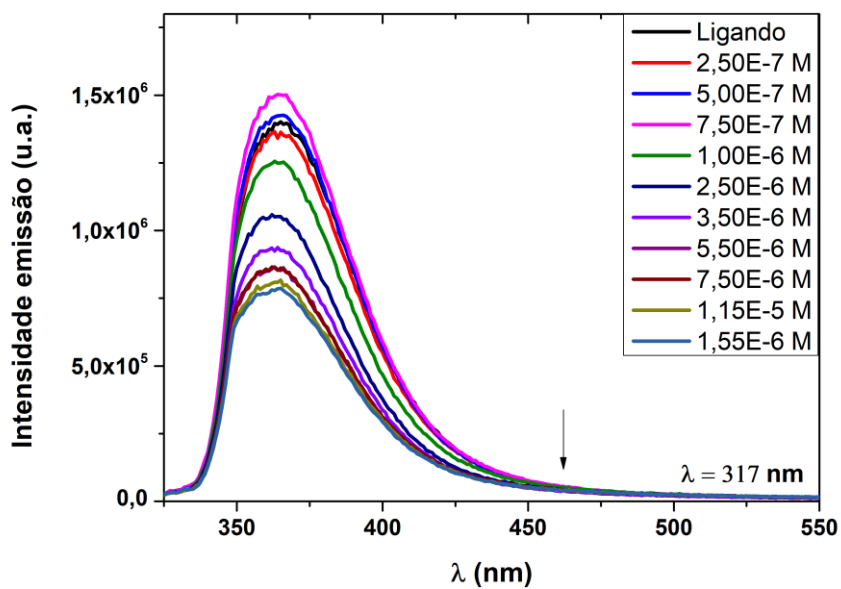


Figura 6.5: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(II).

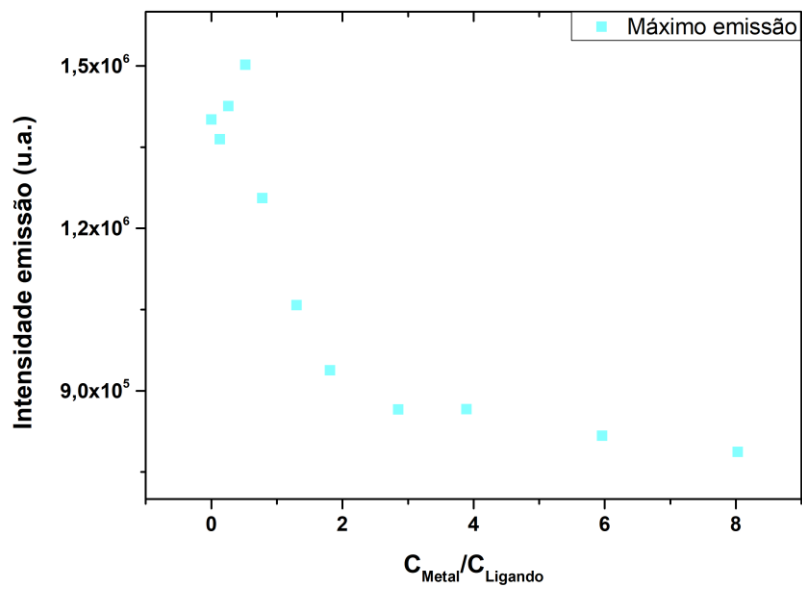


Figura 6.6: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

- Sistema Tren3TPA:Hg(I)

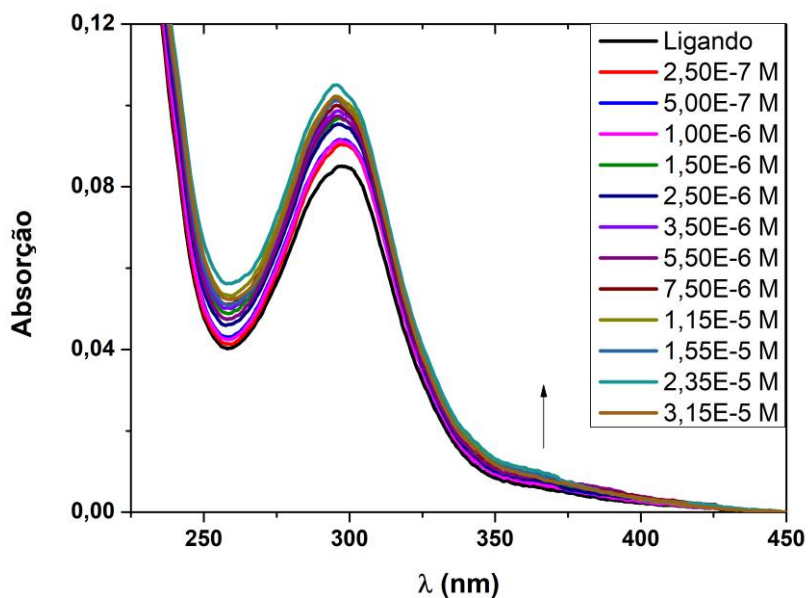


Figura 6.7: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I) em MeOH.

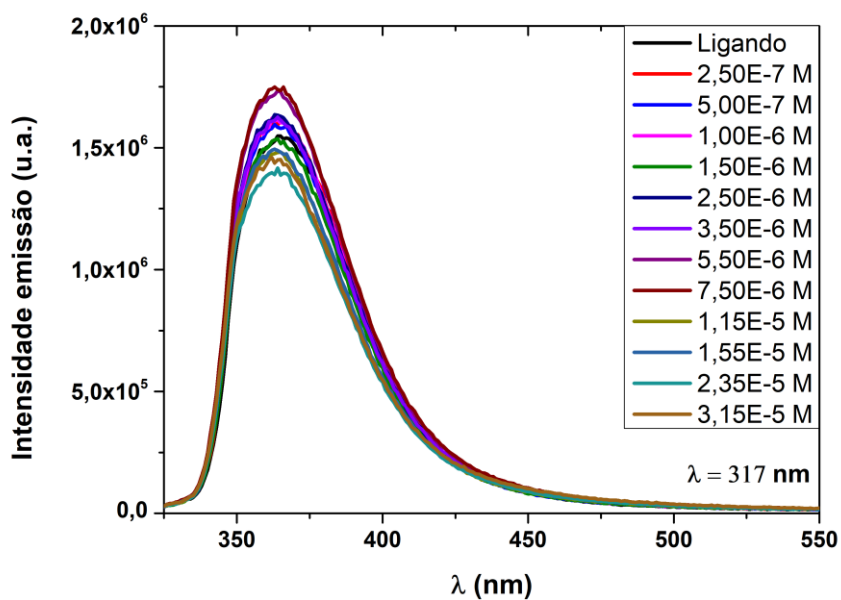


Figura 6.8: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I) em MeOH.

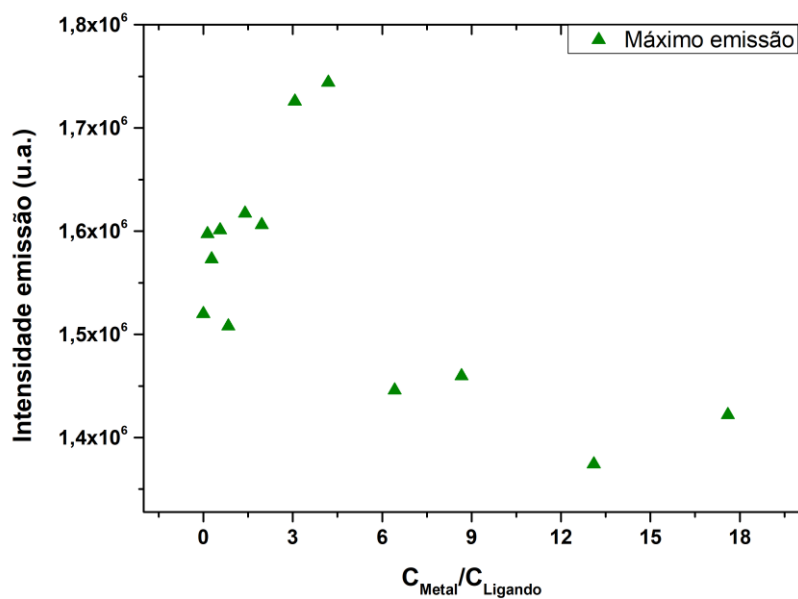


Figura 6.9: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

- **Sistema Tren3TPA:Co(II)**

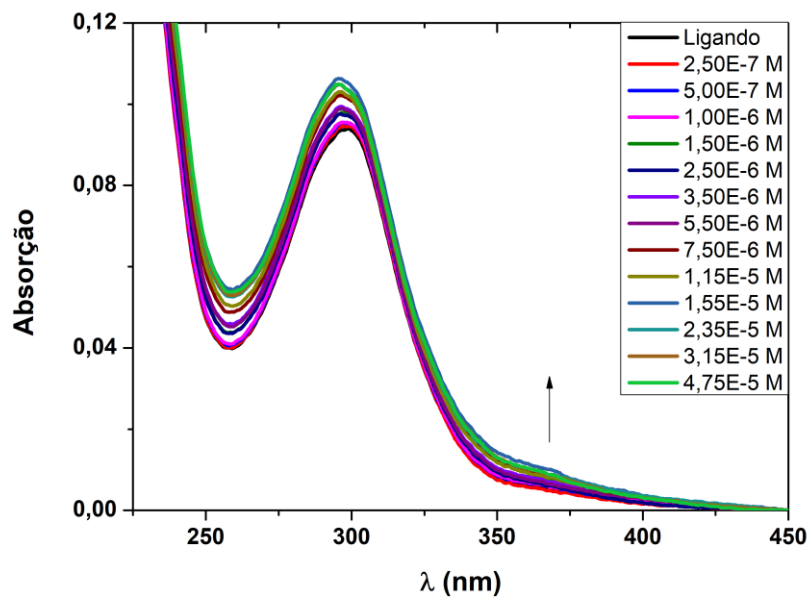


Figura 6.10: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I).

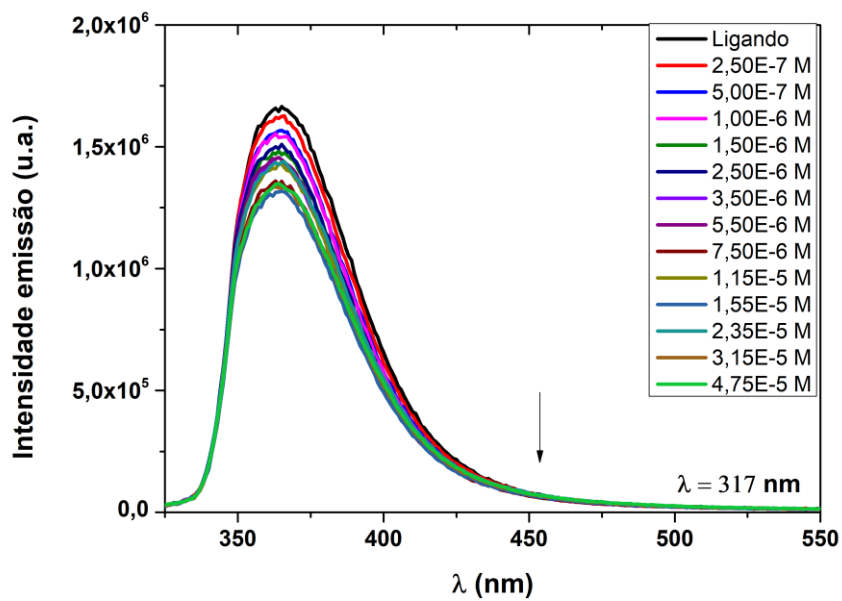


Figura 6.11: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Hg(I).

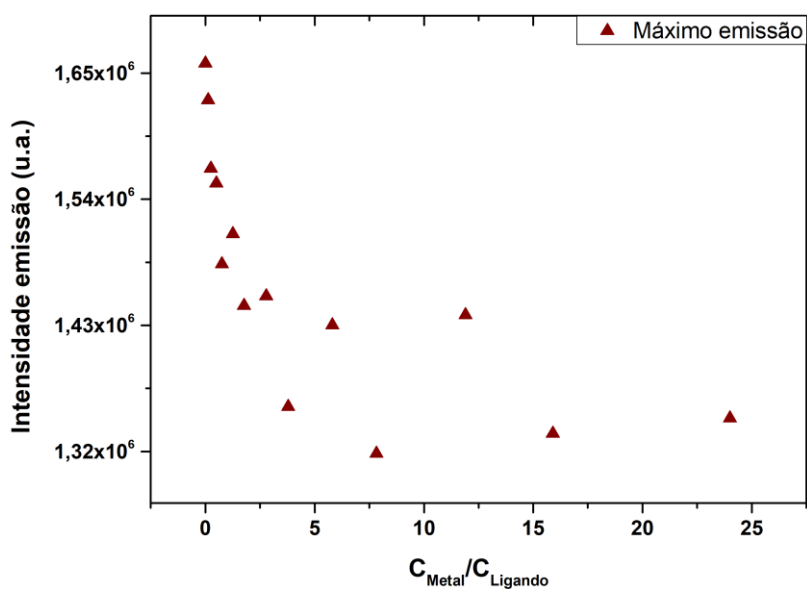


Figura 6.12: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

- Sistema Tren3TPA:Cu(II)

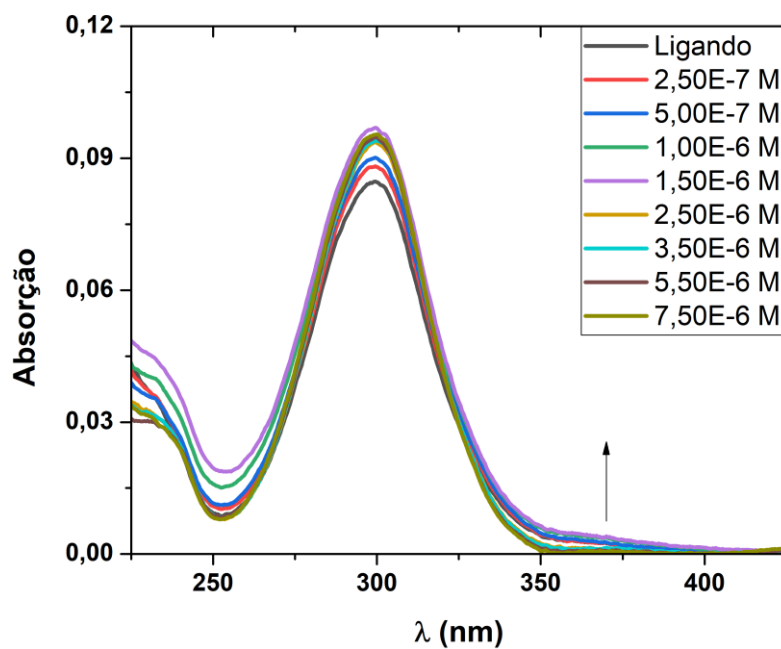


Figura 6.13: Espectros de absorção não normalizados do sistema Tren3TPA:Cu(II).

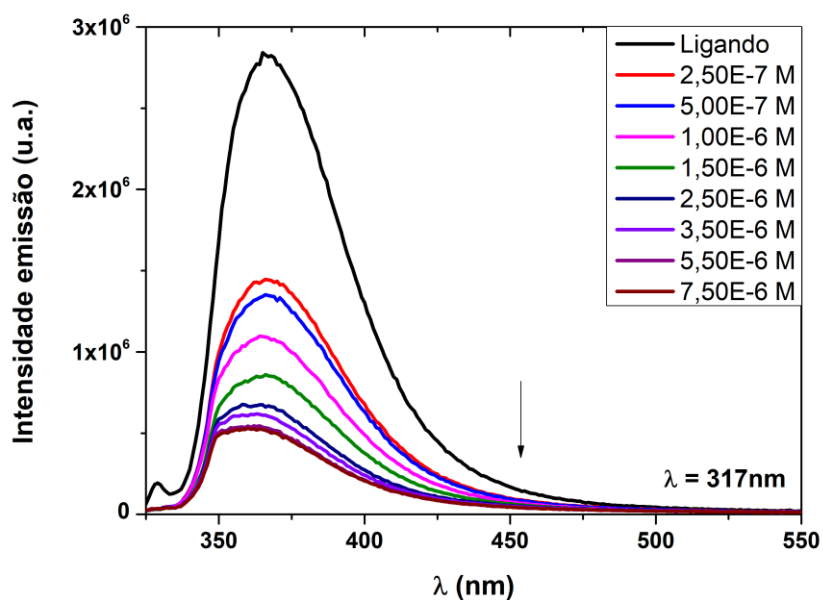


Figura 6.14: Espectros de emissão não normalizados do sistema Tren3TPA:Cu(II).

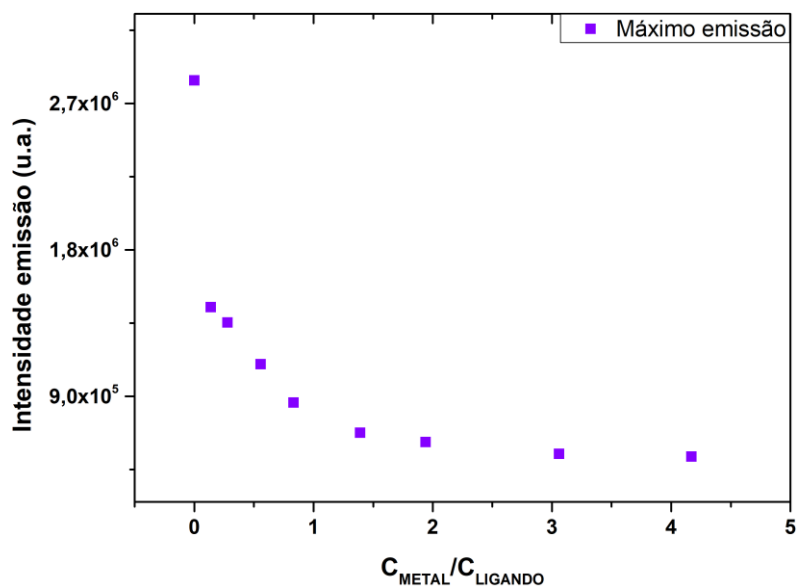


Figura 6.15: Correlação entre a razão metal/ligando e o máximo de emissão.

- **Espectro absorção Cobre, Cu(II):**

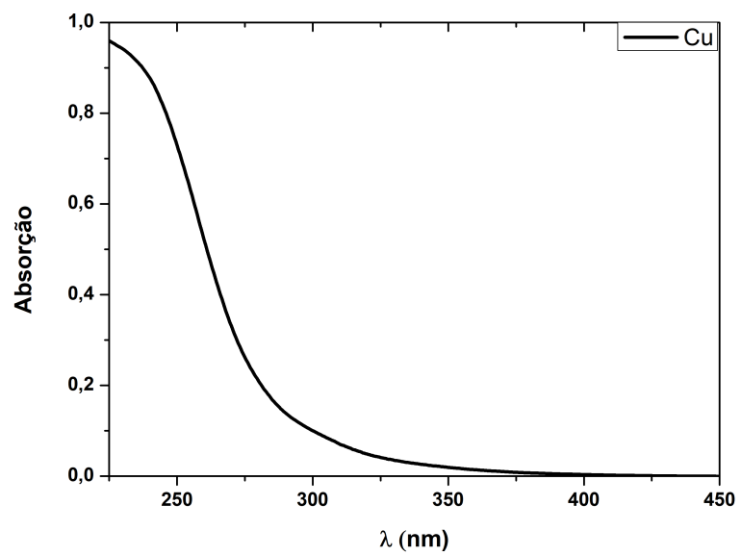


Figura 6.16: Espectro de absorção do Cobre(II).

- **Espetro absorção Cobalto, Co(II):**

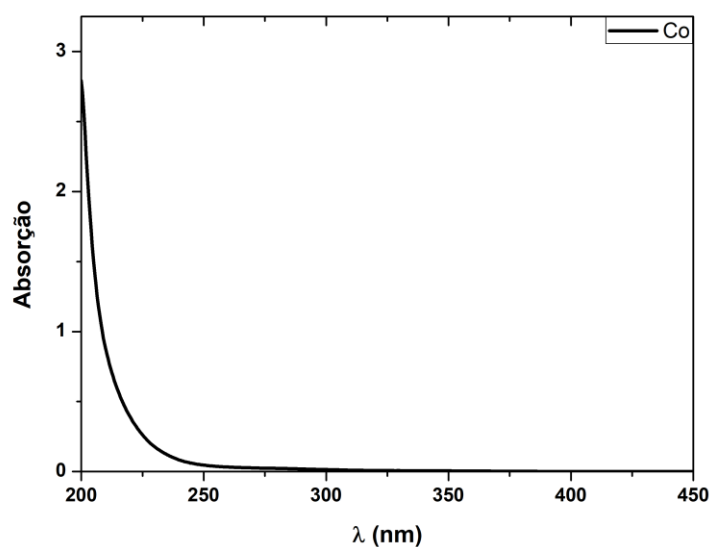


Figura 6.17: Espetro de absorção do Co(II).

- **Espetro absorção Mercúrio, Hg(II):**

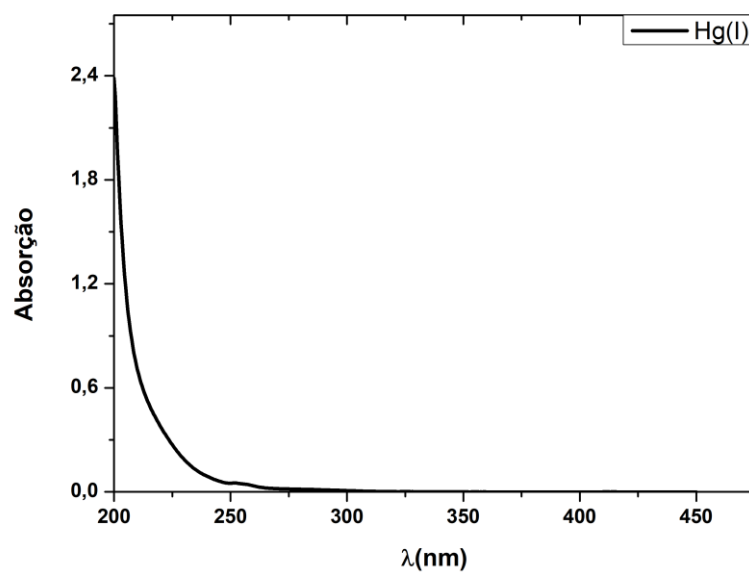


Figura 6.18: Espetro de absorção do Hg(II).

- Método Benesi-Hildebrand para determinação de K_F de uma solução Tren3TPA:Cu(II) em MeOH:

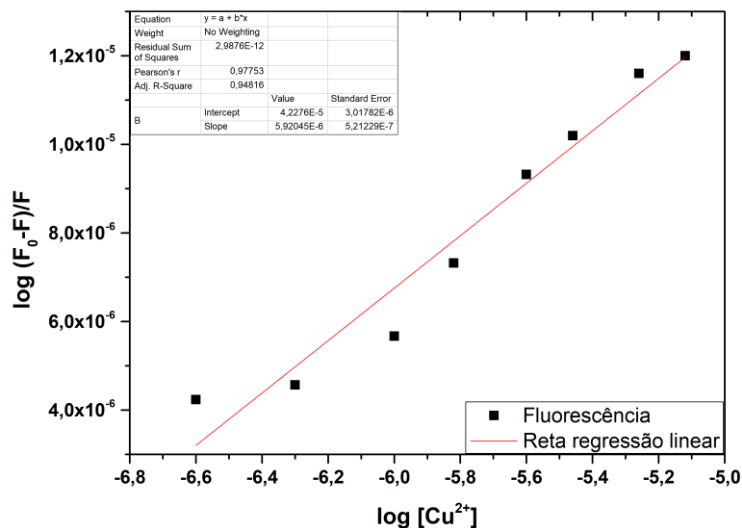


Figura 6.19: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Cu(II) de [Tren3TPA] = 2.11E-6 M.

- Método Benesi-Hildebrand para determinação de K_F de uma solução Tren3TPA:Zn(II) em MeOH:

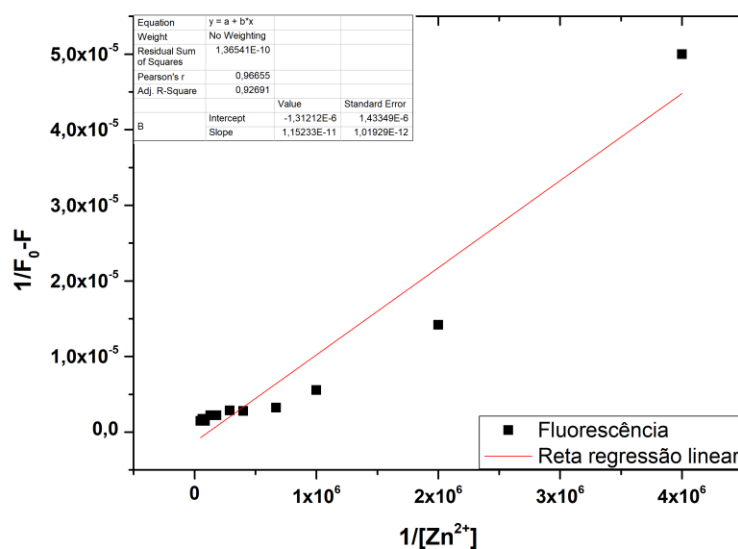


Figura 6.20: Método Benesi-Hildebrand para uma solução Tren3TPA:Cu(II) de [Tren3TPA] = 2.11E-6 M.