

Universidade de Coimbra

Departamento de Química - Faculdade de Ciências e Tecnologia

Estruturas Tripodais e Poliméricas Porfirínicas Supramoleculares

Sara Martinho Almeida Pinto

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, para a obtenção do Grau de Doutor em Química Macromolecular (Doutoramento Pré-Bolonha), realizada sob orientação científica do Prof. Dr. Hugh D. Burrows (Professor Catedrático) e da Prof. Dr.^a Mariette Pereira (Professora Associada com Agregação), do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Coimbra, 2012

“Querem que vos ensine o modo de chegar à ciência verdadeira? Aquilo que se sabe, saber que se sabe; aquilo que não se sabe, saber que não se sabe; na verdade é este o saber.”

Confúcio

Aos meus pais e ao Bruno

Agradecimentos

O percurso por mim trilhado ao longo destes quatro anos não seria possível se não fosse a presença de determinadas pessoas que ao longo destes anos, de uma maneira ou de outra me apoiaram, deram força e acima de tudo confiança para seguir em frente e lutar pelos meus objetivos.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores Prof. Doutor Hugh D. Burrows e Prof. Doutora Mariette Pereira pela disponibilidade, apoio incondicional e científico e acima de tudo confiança que me transmitiram e que me ajudou de forma decisiva a ultrapassar todos os obstáculos que ao longo da minha carreira científica foram surgindo.

Gostaria também de agradecer ao Doutor Ricardo Mallavia da *Universidad Miguel Hernández* de Elche, por me ter proporcionado a oportunidade de trabalhar no seu laboratório, de me abrir os horizontes a nível da síntese de polímeros e pela gentil cedência do polielectrólito catiónico HTMA-PFP.

Ao Doutor Mário Calvete por todo o apoio, confiança e força que me deu para seguir em frente, mesmo quando as coisas não funcionam.

Ao Grupo de Fotoquímica, em especial ao Doutor João Pina, Doutora Telma Costa e Doutor Carlos Serpa, pela ajuda na realização de algumas experiências. À Doutora Ana Teresa do grupo de Fotoquímica da Universidade de Coimbra pela gentil cedência do polielectrólito aniónico PBS-PFP.

Ao Doutor Mário Túlio Rosado do grupo de Termodinâmica da Universidade de Coimbra pela sua colaboração a nível dos cálculos teóricos.

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Química Fina, Andreia, Anita, Rui, César, Nuno, Gonçalo, Kamila, Juvêncio, Álvaro, Roberto e Artur pela boa disposição, companheirismo e amizade. Um agradecimento especial à Vanessa, Carlos e Mário, companheiros das aventuras e desventuras no mundo das porfirinas, pela correção desta dissertação e acima de tudo pela amizade e força que sempre transmitiram. À Ângela e à Mirtha, pelos cálculos teóricos efetuados e também pela amizade.

Aos meus pais que são o meu exemplo, o meu orgulho e que sempre estiveram do meu lado e que me ensinaram a ser a pessoa que hoje em dia sou. Ao meu pai pela perseverança, insistência e gosto pelo conhecimento. À minha mãe pela confiança,

palavras de incentivo e coragem de seguir em frente. Ao meu irmão pelos bons momentos que passamos e por todas as palavras de incentivo.

Ao Bruno, por ser a pessoa especial e única que é, por me chamar à razão quando necessário, pelo carinho e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos e me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos que ao longo destes quatro anos foram surgindo.

Um agradecimento especial à família Galamba, em especial, aos meus sogrinhos e cunhada por todo o apoio, carinho e incentivo. Um especial agradecimento à Beta pela correção da tese, apoio e incentivo.

A todos os meus amigos... em especial à Elsa, Ana Teresa, Jopa, Nascimento, André, Tó, Xté por todos os bons momentos que passamos e continuaremos a passar bem como a amizade.

Agradeço o apoio financeiro à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento e os subsídios atribuídos para a participação em congressos internacionais assim como para realizar o estágio em Elche-Espanha.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Nomenclatura	iii
Abreviaturas	v
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Reconhecimento Molecular	3
1.2 <i>Self-Assembly</i>	4
1.3 Coordenação Metálica em Sistemas Supramoleculares e Supermoléculas Envolvendo Porfirinas	5
1.3.1 Sensores Químicos	11
1.4 <i>Self-Assembly</i> Iônico Envolvendo Porfirinas	15
Referências	20
Capítulo 2 – Síntese e Caracterização de Tríades de Porfirinas e Metaloporfirinas	27
2.1 Síntese de 5,10,15,20-tetraarilporfirinas	28
2.2 Síntese de Tríades Porfirínicas	31
2.2.1 Síntese de Tríades Porfirínicas Mistas	37
2.3 Caracterização Fotofísica	39
2.3.1 Espectroscopia de Absorção e Emissão	40
2.3.2 Parâmetros Fotofísicos	49
2.3.3 Avaliação da Influência do pH no Espectro de Absorção e Emissão da Tríade de Base Livre	56
2.3.4 Avaliação do Efeito da Presença de O ₂ Molecular nos Espectros de Emissão de Fosforescência de Complexos de Pd(II) e Pt(II) de Tríade de Porfirinas	58

2.4 Complexos de Zinco (II) e Manganésio (III) de Tríade de Porfirinas como Sensores Óticos de Aminas	59
2.5 Conclusão	68
Referências	70
Capítulo 3 – Transferência de Energia entre Polielectrólitos Conjugados e Porfirinas	75
3.1 Transferência de Energia em Sistemas <i>Self-Assembly</i> Iônicos	76
3.1.1 Síntese de Aceitadores do Tipo Porfirina	76
3.1.2 Estudos de Transferência de Energia	79
3.1.3 Supressão de Fluorescência	87
3.2 Transferência de Energia em Sistemas Covalentes	95
3.2.1 Síntese de Monómeros Derivados de Carbazol e Fluoreno	95
3.2.2 Síntese de Polímeros e Oligómeros Carbazol-Porfirina e Fluoreno-Porfirina	97
3.2.3 Absorção e Emissão de Monómeros e Oligómeros Contendo Porfirinas na sua Estrutura	106
3.3 Conclusão	110
Referências	112
Capítulo 4 - Experimental	115
4.1 Instrumentação	115
4.2 Solventes e Reagentes	118
4.2.1 Purificação de Solventes	119
4.3 Secção experimental referente ao capítulo 2	121
4.3.1 Síntese de 5,10,15,20-tetraarilporfirinas	121
A) Método do Nitrobenzeno	121
B) Método de Adler	123

C) Método de Dois Passos	124
4.3.2 Síntese de Díades e Tríades de Porfirinas e Metaloporfirinas	125
A) Síntese das Pontes	125
B) Síntese de Díades e Tríades	127
C) Síntese de Complexos Metálicos	130
4.3.3 Caracterização Fotofísica e Fotoquímica	137
4.4 Secção Experimental referente ao Capítulo 3	141
4.4.1 Síntese de Porfirinas Sulfonadas <i>via</i> Hidrólise de Clorosulfonatos	141
4.4.2 Monómeros derivados de Carbazol e Fluoreno	143
4.4.3 Oligómeros derivados de Carbazol-Porfirina e Fluoreno-Porfirina	147
4.4.4 Caracterização Fotofísica e Fotoquímica	150
Referências	152
Anexo 1	155

Resumo

No trabalho apresentado nesta dissertação pretendeu-se utilizando os conceitos de reconhecimento molecular e *self-assembly* da Química Supramolecular, desenvolver arquiteturas porfirínicas e avaliar as suas potenciais aplicações como sensores de amins e em dispositivos eletroluminescentes.

No capítulo 1 desta dissertação são apresentados alguns dos conceitos fundamentais da Química Supramolecular nomeadamente, reconhecimento molecular e *self-assembly*. Apresenta-se também o estado de arte na área dos sensores químicos óticos e *self-assembly* iónico envolvendo porfirinas.

Por sua vez, no capítulo 2 são apresentados os resultados referentes à síntese de estruturas tripodais porfirínicas desenvolvidas neste trabalho, envolvendo como pontes o 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol e o ácido 2,2-bis(hidroximetil)propanóico. Neste capítulo descreve-se também a sua completa caracterização fotofísica e a sua potencial aplicação como sensores químicos óticos de amins. De notar, que a utilização de estruturas tripodais é mais promissora do que as porfirinas individuais uma vez que permite a criação de uma cavidade capaz de acomodar os substratos de forma mais eficiente com conseqüente melhoria na deteção da mudança das propriedades do recetor (sensor) de forma mais rápida e eficaz.

Os estudos efetuados a nível da aplicação em dispositivos electroluminescentes, envolveram a criação de por um lado, estruturas do tipo *self-assembly* iónico, modulado por diferentes iões, entre polielectrólitos e porfirinas hidrofílicas e por outro estruturas com unidades dadoras e aceitadoras ligadas covalentemente (capítulo 3). Os resultados obtidos são bastante promissores e indicam que nos sistemas *self-assembly* envolvendo o polielectrólito aniónico, o cálcio, e as porfirinas aniónicas se observa transferência de energia. Além disso, observou-se também a ocorrência de transferência de energia nos sistemas covalentes sintetizados (oligómeros), indicando é apenas necessária uma pequena percentagem deste tipo de oligómeros numa estrutura polimérica para observar este tipo de efeito.

Abstract

In the work described and discussed in this dissertation, it was intended to develop porphyrin architectures and evaluate their potential applicability as amine sensors and in electroluminescent devices, making use of molecular and self-assembly concepts from Supramolecular Chemistry.

On chapter 1 some of Supramolecular Chemistry's fundamental concepts are discussed, namely molecular recognition and self-assembly. The state of the art on the optical chemical sensing and porphyrin ionic self-assembly subjects is also presented. On the other hand, on chapter 2, synthetic results concerning porphyrinic tripodal structures developed in this work are presented, involving 2-hydroxymethyl-2-methylpropan-1,3-diol and 2-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropanoic acid as linkers. Their complete photophysical characterization is also described, as well as their application as optical chemical amine sensors. It should be noted that the utilization of tripodal structures is more promising, since it allows the generation of a suitable cavity capable to host substrates in a more efficient manner, with consequent detection improvement of the receptor properties.

Studies on the structural application as electroluminescent devices involved the generation both of ionic self-assembled structures, modulated by several ions between polyelectrolytes and hydrophilic porphyrins, and donor-acceptor covalently bound units (chapter 3). The obtained results are quite promising, pointing that whit anionic polyelectrolyte and anionic porphyrins, together with calcium, energy transfer is observed. Furthermore, energy transfer on synthesized covalent systems (oligomers) was also observed, indicating that a relatively low percentage of oligomers on a polymeric structure are sufficient to observe the desired effect.

Nomenclatura

Atualmente existem dois sistemas de nomenclatura que podem ser utilizados para classificar os macrociclos tetrapirrólicos: a nomenclatura de *Fischer*ⁱ e a nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). *Fischer*ⁱ atribui ao macrociclo tetrapirrólico conjugado com a estrutura A) o nome de porfirina e designou as posições periféricas por posições β e as pontes metileno interpirrólicas por posições *meso*. De acordo com este autor, as posições β pirrólicas são numeradas de 1 a 8, as posições *meso* designadas pelas letras gregas α , β , γ , δ e os anéis pirrólicos denominados de A, B, C e D. Por outro lado, de acordo com as recomendações da IUPAC para macrociclos tetrapirrólicosⁱⁱ, todos os carbonos são numerados de 1 a 20 e os azotos pirrólicos de 21 a 24 (ver Figura I - B), cujas recomendações foram aqui seguidas.

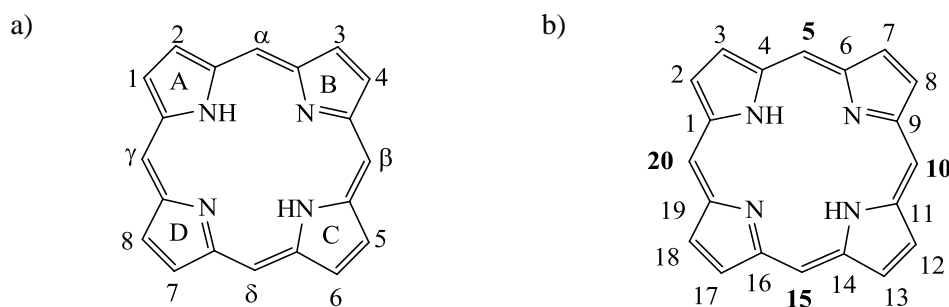


Figura I – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo: a) Fisher; b) IUPAC.

Relativamente à nomenclatura atribuída para tríades de porfirinas e seus complexos metálicos, as recomendações de nomenclatura sistemática da IUPAC foram sempre seguidasⁱⁱⁱ, excetuando o composto **2.12**, cujo nome foi atribuído segundo nomenclatura semi-sistemática da IUPAC.

Nos casos em que os compostos mencionados nesta dissertação envolveram unidades de carbazol e/ou fluoreno, a nomenclatura sistemática da IUPAC foi seguida.^{iv,v} De notar que nos compostos contendo unidades porfirínicas, estas foram

consideradas como grupos substituintes. Na Figura II apresenta-se a numeração utilizada para o carbazol e para o fluoreno.

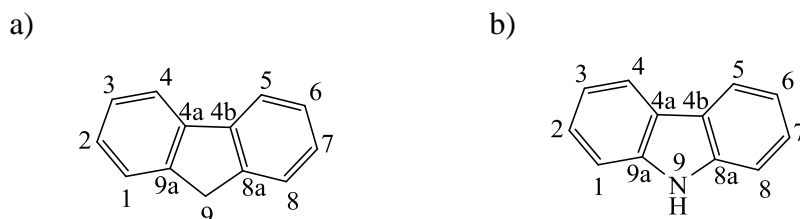


Figura II – Numeração da unidade: a) *9H*-fluoreno; b) *9H*-carbazol.

De referir ainda que na definição de algumas abreviaturas relativas a compostos apresentados no capítulo 1 desta dissertação, por uma questão de coerência, com os artigos originais, e simplicidade utilizaram-se os nomes genéricos.

ⁱ Fischer H., Orth H., *Die Chemie des Pyrrols*, **1934**, Akad. Verlagsges, Germany.

ⁱⁱ Moss G.P., *Pure & Appl. Chem.*, **1987**, 59, 779.

ⁱⁱⁱ Tomé A., *Introdução à Nomenclatura de Compostos Orgânicos*, **2010**, Escolar Editora, Portugal.

^{iv} Moss G.P., *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, 70, 143.

^v Leigh G.J., Favre H.A., Metanomski W.V., *Principles of Chemical Nomenclature – A Guide to IUPAC Recommendations*, **1998**, Blackwell Science, UK,

Abreviaturas

A	Aceitador no estado fundamental
A*	Aceitador no estado excitado
Ala-OMe	Éster metílico da alanina
Ar	Aromático
A _T	Aceitador no estado tripleto
Bu-NH ₂	Butilamina
ci	Conversão interna
cis	Conversão intersistemas
d	Dupleto
D	Dador no estado fundamental
D*	Dador no estado excitado
DABCO	1,4-Diazobiciclo [2,2,2]octano
DAD	Detetor de díodos (do inglês “ <i>Diode array detector</i> ”)
DCC	<i>N,N</i> -Diciclo-hexil-carbodiimida
DCTB	2-[(2 <i>E</i>)-3-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-metilprop-2-enilideno]malononitrilo
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
DME	1,2-Dimetoxietano
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
D _T	Dador no estado tripleto
ESI	Ionização por electrospray (do inglês “ <i>Electrospray ionization</i> ”)
FAB	Ionização por bombardeamento com átomos rápidos (do inglês “ <i>Fast atom bombardement</i> ”)
FF	Orientação frente-frente (do inglês “ <i>Front Face</i> ”)
GPC	Cromatografia de permeação em gel (do inglês “ <i>Gel Permeation Chromatography</i> ”)
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “ <i>High</i> ”)

	<i>performance liquid chromatography</i>
HRMS	Espectrometria de massa de alta resolução (do inglês “ <i>High resolution mass spectrometry</i> ”)
HTMA-PFP	Brometo de poli{9,9- <i>bis</i> [(6- <i>N,N,N</i> -trimetilamônio)hexil]-2,7-fluoreno- <i>alt</i> -1,4-fenileno}
IP	Índice de Polidispersão
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”)
LED	Dispositivo emissor de luz (do inglês “ <i>Light Emitting diodes</i> ”)
Leu-OMe	Éster metílico da leucina
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”)
m	Multiplete
MALDI	Ionização/Desorção de Matriz Assistida por laser (do inglês “ <i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization</i> ”)
MCM	do inglês “ <i>Mobil Crystalline Material</i> ”
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligando (do inglês “ <i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> ”)
Mn	Peso Molecular Médio pelo Número de Moléculas
MOF	do inglês “ <i>Metal organic frameworks</i> ”
MOPAC	do inglês “ <i>Molecular orbital package</i> ”
Mp	Peso Molecular Médio no Pico
MS	Espectrometria de Massa
Mw	Peso Molecular Médio pela Massa
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
PBS-PFP	Poli{1,4-fenileno[9,9- <i>bis</i> (fenoxibutilsulfonato)fluoreno-2,7-diil}
PhCH ₂ NH ₂	Benzilamina
PhCH ₂ CH ₂ NH ₂	Feniletilamina
PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Fenilpropilamina
PhGly-OMe	Éster metílico da fenilglicina
PM6	Parametrização com o método 6 (do inglês “ <i>Parameterization method 6</i> ”)
ppm	Partes por milhão

RMN ¹⁹ F	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de flúor
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
rv	Relaxação vibracional
s	Singuleto
sl	Singuleto largo
S	Estado eletrônico singuleto
SEM	Microscopia de varrimento eletrônico (do inglês “ <i>Scanning electron microscopy</i> ”)
t	Tripleto
Trp-OMe	Éster metílico do triptofano
t _{sobrepostos}	Tripletos sobrepostos
T	Estado eletrônico tripleto
TCSPC	Espectroscopia de contagem de monofotão
TFA	Ácido trifluoracético
THF	Tetra-hidrofurano
TLC	Cromatografia em camada fina (do inglês “ <i>Thin Layer Chromatography</i> ”)
TDCPP	5,10,15,20 – tetra(2,6-diclorofenil)porfirina
TDCPPS	5,10,15,20 – tetra(2,6-dicloro-5-sulfofenil)porfirina
TDFPP	5,10,15,20 – tetra(2,6-difluorofenil)porfirina
TDFPPS	5,10,15,20 – tetra(2,6-difluoro-5-sulfofenil)porfirina
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Espectrômetro de massa de tempo de voo (do inglês “ <i>Time-of-flight</i> ”)
Tosilato	Grupo <i>p</i> -Toluenosulfonilo
TPP	5,10,15,20-tetrafenilporfirina
TPPN	5-(4-piridil)-10,15,20-trifenilporfirina
TPPNCH ₃ ⁺	Iodeto de 5,10,15,20-tetra(4-metilpiridínio)porfirina
TPPS	5,10,15,20 – tetra(4-sulfofenil)porfirina
TPPOH _m	5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina
TPPOH _p	5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina

Triflato	Grupo trifluorometanosulfonilo
Tris	<i>Tris</i> (hidroximetil)aminometano
UV/Vis	Espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível

Capítulo 1

Introdução

Os primórdios da química supramolecular podem ser atribuídos a uma série de descobertas efetuadas na última década do século XIX. Se por um lado, *Ehrlich*¹ reconheceu que as moléculas só atuam quando estabelecem ligações, introduzindo o conceito de recetor, por outro lado, *Emil Fischer*², prémio Nobel da Química em 1902, sugeriu que esta ligação deve ser seletiva e baseada num ajuste estereoquímico do tipo chave-fechadura, implicando complementariedade geométrica. Além disso, a fixação seletiva de um substrato ao recetor requer interação o que está relacionado com a ideia de coordenação introduzida por *Werner*,³ em 1893.

O conceito de química supramolecular foi proposto pela primeira vez em 1978 por *J.M. Lehn*⁴, que definiu esta área afirmando que «*Tal como há um campo para a química molecular baseada na ligação covalente, há um campo na química supramolecular, a química das associações moleculares e das ligações intermoleculares*». Com a evolução da ciência, este conceito foi reformulado e considera-se que atualmente «*A química supramolecular pode ser definida como a química para além da molécula, dedicada às entidades organizadas de maior complexidade que resultam da associação de duas ou mais espécies químicas ligadas por forças intermoleculares*».⁵ Esta é uma área da química de extrema importância e que se encontra em constante evolução, desviando-se da investigação fundamental ao

conciliar diferentes campos como a química inorgânica, orgânica, teórica e física, no desenvolvimento de novos materiais.

A química supramolecular centra-se, essencialmente, na utilização de uma série de interações não covalentes incluindo pontes de hidrogénio, interações π - π , forças de *van der Waals*, coordenação metálica, interações hidrofóbicas e efeitos eletrostáticos para gerar a ligação entre moléculas. Estas são as mesmas forças que na natureza os sistemas biológicos, altamente específicos, utilizam para ligar associações moleculares.^{5,6} De facto, ao efetuar uma breve pesquisa bibliográfica verifica-se que a grande maioria dos trabalhos publicados pretende mimetizar os processos que ocorrem na natureza, observando-se nas últimas décadas uma evolução nesta área com o desenvolvimento de máquinas moleculares altamente sofisticadas e estruturas do tipo *self-assembly** complexas.⁷⁻¹⁰

As espécies supramoleculares podem ser definidas como sendo entidades que envolvem a presença de um recetor e um substrato que, através de ligações seletivas não covalentes, formam uma supermolécula envolvendo associações supramoleculares, através de um processo de reconhecimento molecular. O recetor possui na sua constituição locais específicos onde ocorre a ligação ao substrato, mas pode também conter grupos funcionais reativos que permitirão efetuar a transformação do substrato ligado, adquirindo a função de reagente ou catalisador supramolecular. De notar, que a entidade recetora do substrato pode também funcionar como transportador do substrato, sendo o reconhecimento molecular, a transformação e o transporte as funções básicas das espécies supramoleculares.⁵

Atualmente, as porfirinas são uma classe de compostos muito estudada para a construção deste tipo de estruturas supramoleculares. A presença de um sistema altamente conjugado facilita a ocorrência de interações π - π . Além disso, as porfirinas possuem uma estrutura bastante versátil para efetuar reações de substituição electrofílica, permitindo a introdução de grupos de forma a modular as respetivas propriedades físicas e químicas.¹¹

Nas secções 1.1 e 1.2 que se seguem, esclarecer-se-ão dois dos conceitos mais importantes no foro da química supramolecular, o reconhecimento molecular e o *self-assembly*.

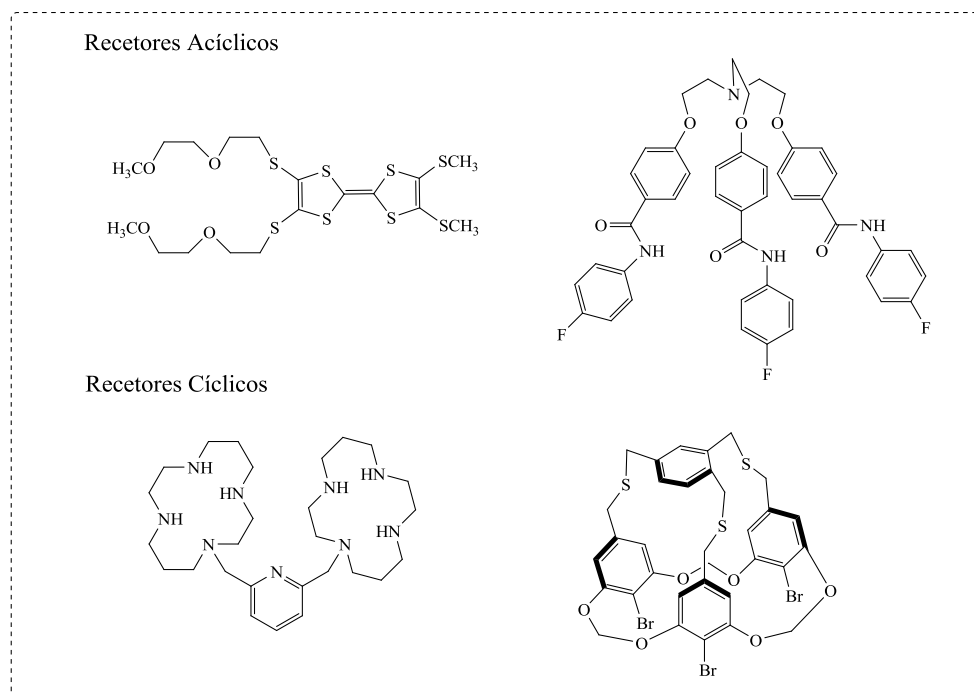
* Nesta dissertação e porque não existe em português nenhuma palavra ou tradução aceite que traduza corretamente *self-assembly*, irá utilizar-se o estrangeirismo.

1.1 Reconhecimento Molecular

De acordo com *Lehn*¹², reconhecimento molecular pode ser definido como sendo a energia e informação envolvidas na ligação/seleção, de um ou mais substratos por uma determinada molécula recetora, podendo envolver uma função específica.⁵

Este conceito envolve a dupla complementaridade a nível eletrónico e geométrico entre o substrato e o recetor, tal como no modelo de chave-fechadura referido anteriormente.⁵ O reconhecimento por parte de uma molécula recetora em relação a um substrato traduz-se numa grande diferença entre a energia livre de ligação desse substrato comparativamente a outros, sendo que para se alcançar grandes diferenças de afinidade é necessário conciliar uma série de fatores como, por exemplo, a complementaridade estereoquímica e de interação entre o substrato e o recetor e a existência de múltiplos locais de interação e extensas áreas de contacto entre as espécies interatuantes.⁵⁻¹⁵

Os recetores podem ser divididos, de acordo com a literatura, em duas classes principais: acíclicos e cíclicos (Esquema 1.1), onde se englobam os macrociclos, macrobiciclos ou macrotríclicos. Como principal diferença pode-se referir o facto de no caso dos acíclicos, os locais ativos de ligação se localizarem nas cadeias lineares ou ramificadas dos espaçadores, enquanto que nos cíclicos encontram-se dentro de um anel fechado. Esta diferença torna o complexo recetor-substrato, no segundo caso, mais estável. Além disso, o facto de o recetor possuir uma estrutura pré-organizada faz com que sejam necessárias menos mudanças conformacionais aquando da ligação, comparativamente ao que acontece nos sistemas acíclicos.¹⁶



Esquema 1.1 Adaptado de 17-20

1.2 *Self-Assembly*

De acordo com vários autores, *self-assembly* supramolecular resulta da associação espontânea dirigida por reconhecimento molecular de um número limitado e bem definido de moléculas, através do controlo intermolecular das interações não covalentes que as unem.^{5,16,21-23} Especificamente, o reconhecimento molecular e o *self-assembly*, em conjunto, direcionam a forma como as moléculas se reconhecem, associam e formam estruturas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.^{24,25}

Os sistemas *self-assembly* podem ser, de uma forma simplista, divididos em três grupos principais: rígido, irreversível e direcionado. No primeiro caso, o processo de formação da estrutura supramolecular é reversível, estável e toda a informação necessária para lhe dar origem está presente nas moléculas precursoras, não sendo necessário o fornecimento de energia para que ocorra a respetiva formação. Contrariamente, e tal como o próprio nome indica, o *self-assembly* irreversível refere-se a um processo onde as reações que originam a associação envolvem a formação de ligações irreversíveis. A principal diferença entre os dois tipos atrás referidos e o direcionado, é o facto de, neste caso, o processo ser controlado/influenciado por uma ou mais espécies adicionais, que participam na formação da estrutura supramolecular e não aparecem no produto final, desempenhando apenas um papel de

estabilizante/destabilizante na formação da associação de moléculas e/ou um papel cinético.²⁶⁻²⁸

Na literatura existe alguma controvérsia relativamente à distinção entre *self-assembly* e auto-organização. Contudo, muitos autores defendem que o *self-assembly* se refere a estruturas que geram sistemas químicos em equilíbrio enquanto que o termo auto-organização descreve sistemas dinâmicos multiestáveis. 5²⁹⁻³²

A química supramolecular centra-se assim na utilização de interações não covalentes para ligar o recetor ao substrato. No reconhecimento molecular/*self-assembly* é essencial que as ligações formadas sejam lábeis, ou seja, que se formem e quebrem facilmente, de modo a que um erro que ocorra durante o processo de reconhecimento seja facilmente colmatado. Por exemplo, a coordenação entre iões metálicos e átomos ricos em eletrões, apresenta as características ideais uma vez que permite o ajuste da força de interação e labilidade pela mudança, por exemplo, do ião metálico do recetor.^{13,33}

Seguidamente irá apresentar-se uma revisão bibliográfica mais detalhada relativa à coordenação metálica em sistemas supramoleculares e supermoléculas derivados de porfirinas (secção 1.3) e na secção 1.4 exemplificar-se-á *self-assembly* iónico envolvendo porfirinas, por serem estes os objetivos fulcrais do trabalho apresentado nesta dissertação.

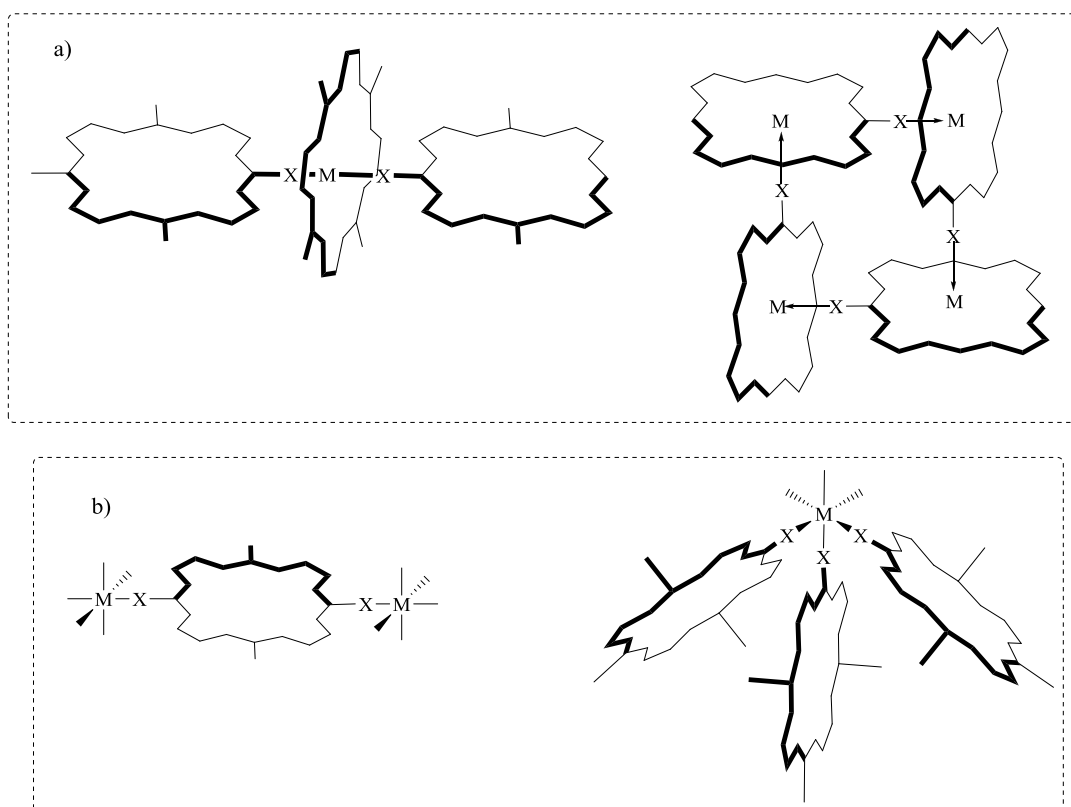
1.3 Coordenação Metálica em Sistemas Supramoleculares e Supermoléculas Envolvendo Porphirinas

Na última década tem-se verificado um interesse crescente pela síntese de novos sistemas multi-porfirínicos, com diferentes tamanhos e geometrias. Este tipo de estruturas tem sido extensamente estudada para as mais diversas aplicações como por exemplo, novos sensores de aminas^{34,35}, células fotovoltaicas^{36,37}, dispositivos emissores de luz³⁸, ótica não linear, terapia fotodinâmica³⁹ e também como antenas coletoras de luz, na mimetização dos sistemas fotossintéticos naturais.^{40,41}

A obtenção de estruturas supramoleculares, ou supermoléculas derivadas de porfirinas, é geralmente conseguida através da utilização de ligações covalentes e/ou interações não covalentes. A exclusiva utilização da *via* covalente não é, por vezes, vantajosa uma vez que requer vários passos sequenciais sintéticos e uma separação

cromatográfica bastante extensiva, resultando em rendimentos reacionais finais baixos. De forma a conseguir melhores rendimentos na produção de sistemas supramoleculares, nos últimos anos tem-se verificado a adoção de estratégias que combinam a metodologia covalente com não covalente.^{42,43}

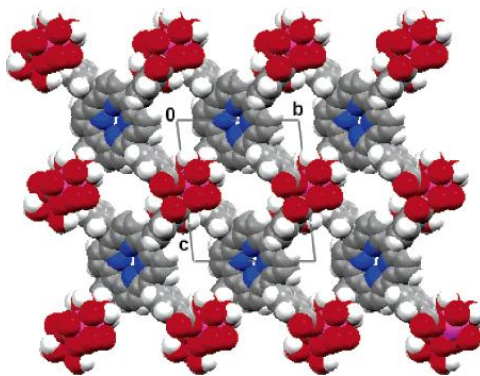
Da análise da literatura, verifica-se que a coordenação metálica é uma das interações intermoleculares mais utilizada na obtenção de estruturas porfirínicas supramoleculares. De facto, a utilização de complexos metálicos é bastante vantajosa uma vez que estes compostos possuem várias geometrias e números de coordenação, possibilitando a formação de supermoléculas, através de uma estratégia de automontagem e possuem elevada capacidade de auto-regeneração.¹³ De acordo com *Iengo et al.*^{43,44} existem duas estratégias distintas para a construção de arquiteturas supramoleculares porfirínicas: a) inserindo o metal no centro da porfirina, ocorrendo coordenação com outras porfirinas (Esquema 1.2 a)) e b) utilizando os complexos metálicos para efetuar coordenação externa com grupos periféricos ligados aos macrociclos tetrapirrólicos (Esquema 1.2 b)).



Esquema 1.2 Adaptado de 44

De acordo com a literatura, no caso da coordenação externa, os complexos metálicos mais utilizados são os de paládio, platina⁴⁵⁻⁴⁷, rênio^{42,46,48} e rutênio^{47,49,50} que coordenam facilmente com porfirinas contendo grupos dadores periféricos (por exemplo os heteroátomos N, S, O) no macrociclo. *Yamaguchi et al.*⁴⁵ em 2008, descreveu uma estrutura dimérica em que as duas porfirinas se encontram ligadas por coordenação de dois grupos piridilo, presentes nos dois macrociclos tetrapirrólicos numa das posições β -pirrólicas, com hexacloroplatinato (II) de tetrabutilamônio ($\text{PtCl}_6(\text{Bu}_4\text{N})_2$). De notar que o rendimento obtido foi de apenas 7%. No entanto este autor conseguiu efetuar a respetiva redução de Pt(IV) a Pt (II) utilizando 1-metil-hidrazina (CH_3NHNH_2), com um rendimento de 65%. Em ambos os casos, o autor verificou que os centros metálicos forçavam os macrociclos a adquirir uma geometria cofacial, ficando as porfirinas relativamente próximas.

Por outro lado, nos últimos anos, a utilização de iões da família dos lantanídeos para complexar externamente com porfirinas tem sido bastante estudada. Recentemente foram publicados vários estudos⁵¹⁻⁵³ que demonstram que estes metais coordenam com as 5,10,15,20-tetra(4-carboxifenil)porfirinas fazendo reagir a porfirina dissolvida em DMF com o sal lantanídeo, previamente dissolvido em HCl ou H_2SO_4 , num reator selado a 150°C durante 50 horas. De acordo com *Goldberg et al.*⁵² utilizando esta técnica é possível obter uma arquitetura 3D do tipo MOF (do inglês “*metal organic framework*”), tal como é exemplificado no Esquema 1.3.

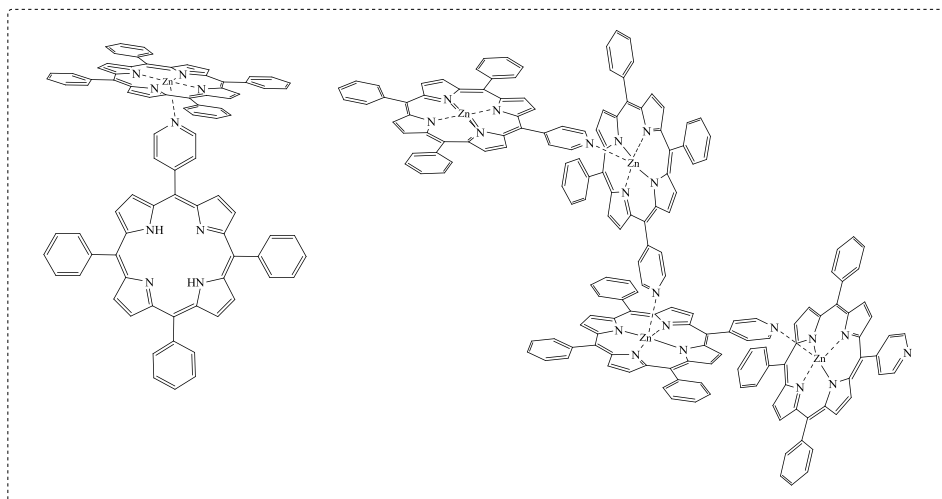


Esquema 1.3 Adaptado de 52

A segunda estratégia (Esquema 1.2 b)) para a obtenção de estruturas supramoleculares porfirínicas implica a inserção de um ião metálico na parte central do anel da porfirina. De acordo com a literatura⁵⁴, é possível obter complexos metálicos de

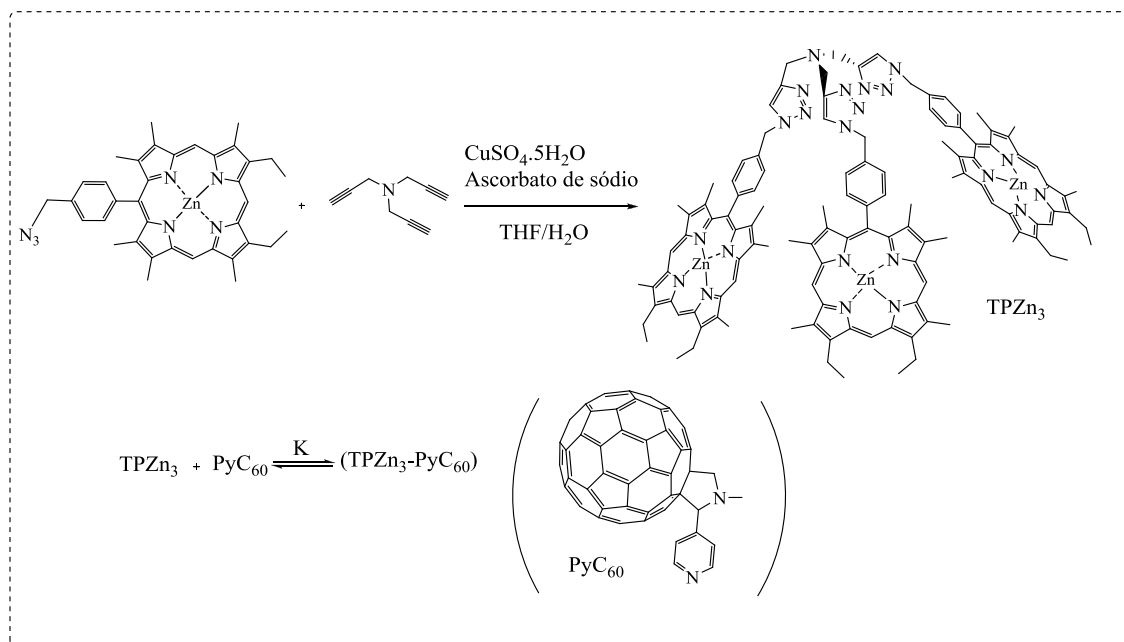
porfirinas com a maioria dos íons metálicos, utilizando estratégias sintéticas mais ou menos severas. Entre as estratégias mais utilizadas podem destacar-se as seguintes: a) metalação, em meio básico ou em meio ácido, com cloreto ou acetato metálico;^{55,56} b) complexação com um acetato metálico numa mistura saturada de clorofórmio/metanol;⁵⁵ c) inserção, utilizando como fornecedor do metal um acetylacetonato metálico;⁵⁷ d) complexação utilizando como solvente o benzonitrilo;^{55,58} e) metalação utilizando cloreto ou acetato metálico, em dimetilformamida, proposta por *Adler*⁵⁹, sendo este um dos métodos de complexação mais utilizados.

A nível de diversas aplicações, baseadas no conceito de reconhecimento molecular, a utilização de metaloporfirinas e mais especificamente, a coordenação de determinado substrato ao íon metálico presente no centro do macrociclo tem sido extensivamente estudada. A principal vantagem é o facto de diferentes íons metálicos coordenarem com substratos diferentes, tal como está patente em vários artigos, em que por exemplo é referido que complexos de estanho (IV) de porfirinas coordenam preferencialmente com grupos carboxilatos ou com grupos fenolato enquanto as porfirinas complexadas com zinco (II), manganésio (III), ruténio (II), ródio (II) coordenam preferencialmente com compostos com átomos de azoto na sua constituição.^{34,60-65} *Schachter et al.*^{66,67} apresentou entre 1988 e 1991, a síntese e completa caracterização de oligómeros baseados na coordenação axial entre o complexo de zinco (II) da 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) ou o da 5-(4-piridil)-10,15,20-(trifenil)porfirina (TPPN) e o azoto do anel da TPPN (Esquema 1.4). Utilizando cristalografia de raio X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (RMN ¹H), estes autores concluíram que o grupo periférico piridilo de uma porfirina coordenava com o complexo de zinco (II) da porfirina adjacente, criando um oligómero com uma conformação do tipo *zig-zag* (Esquema 1.4).



Esquema 1.4 Adaptado de 66,67

Recentemente surgiu também o interesse na obtenção de estruturas supramoleculares porfirínicas axialmente coordenadas com unidades de fulereno C_{60} . Este tipo de estruturas permite aumentar a solubilidade do C_{60} em solventes orgânicos e modular as suas propriedades fotoquímicas e eletroquímicas.⁶⁸⁻⁷²⁷³ Por exemplo, *Fukuzumi et al.*⁷⁴ reportou a síntese de uma tríade porfirínica com uma geometria tripodal, fazendo um estudo fotofísico da interação da tríade com fulereno (Esquema 1.5). O autor estabeleceu ainda comparações entre o grau de associação da tríade ($K_{\text{assoc}}=1,1 \times 10^4 M^{-1}$), da respetiva díade ($K_{\text{assoc}}=2,3 \times 10^3 M^{-1}$) e da forma monomérica ($K_{\text{assoc}}=9,4 \times 10^2 M^{-1}$) com o fulereno, calculando as constantes de associação. Verificou que o valor obtido para associação tríade-fulereno era bastante superior e que a captação do fulereno na cavidade da tríade era efetuada não só por coordenação metálica do grupo piridilo com o zinco, mas também através de interações π - π , entre as duas entidades.



Esquema 1.5 Adaptado de 74

Na última década surgiram na literatura diversos exemplos de aplicação de metaloporfirinas monoméricas⁷⁵⁻⁷⁹ e diméricas⁸⁰⁻⁸⁶ em sensores de diferentes substratos. *Corofiglio et al.*⁸⁵ publicou em 2009, um artigo onde apresenta a síntese de estruturas diméricas do tipo pinça (do inglês “tweezer”) obtidas pela reação de ácido cianúrico com a 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirina e a 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trimesitilporfirina. De notar que, após a obtenção da díade, efetuaram o acoplamento de piperidina ao átomo de cloro da ponte que não tinha reagido com as porfirinas. Seguidamente complexaram as porfirinas com acetato de zinco e efetuaram várias titulações com diaminas com diferentes tamanhos de cadeia e com uma monoamina. Verificaram que no caso das diaminas a constante de associação era relativamente superior, devido à coordenação simultânea dos dois grupos amina com os dois átomos de zinco presentes, favorecida pela geometria do tipo pinça.

Um dos objetivos principais do trabalho apresentado nesta dissertação é a síntese de estruturas porfirínicas com geometria tripodal, para posteriormente avaliar a sua potencialidade como sensores de aminas. Na revisão bibliográfica efetuada encontraram-se diversos exemplos de tríades porfirínicas^{69,74,87,88}, contudo não se encontrou nenhum exemplo envolvendo macrociclos tetrapirrólicos tripodais como recetores dos substratos referidos anteriormente. De acordo com a literatura, a utilização deste tipo de geometria pode melhorar a performance destes materiais como sensores

uma vez que permite a criação de uma cavidade capaz de coordenar seletivamente com os substratos.⁸⁹⁻⁹²

1.3.1 Sensores Químicos

Nas últimas décadas, tem-se observado um interesse crescente relativamente ao desenvolvimento de novos métodos para deteção de espécies químicas e bioquímicas, nomeadamente através da utilização de sensores químicos. De acordo com a IUPAC, sensores químicos podem ser definidos como sendo dispositivos capazes de transformar informação química em sinais mensuráveis⁹³ sendo o respetivo desempenho influenciado por diversos fatores como por exemplo, a natureza do agente sensibilizador utilizado para gerar o sinal químico através do reconhecimento de determinado substrato/analito e, também, pelo tipo de transdução utilizada.^{94,95} Na Figura 1.1 apresenta-se de forma esquemática o funcionamento de um sensor químico.

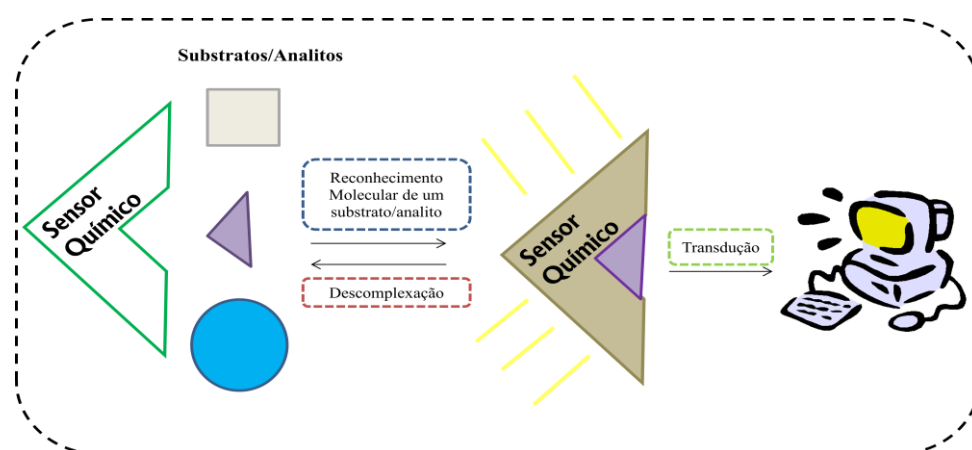


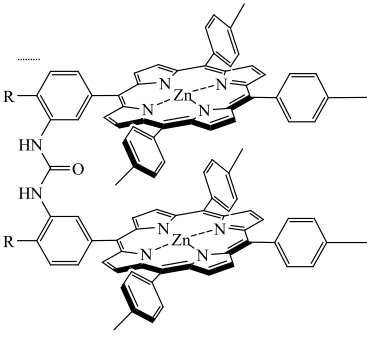
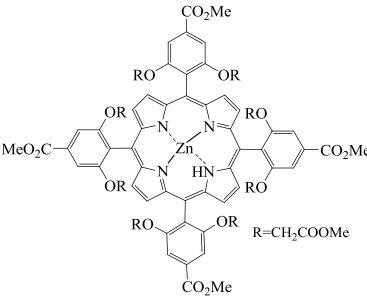
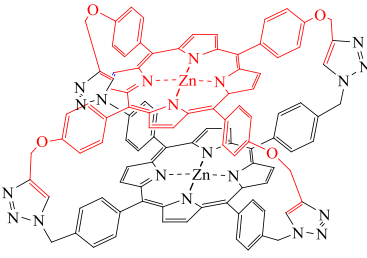
Figura 1.1 – Diagrama esquemático do funcionamento de um sensor químico.

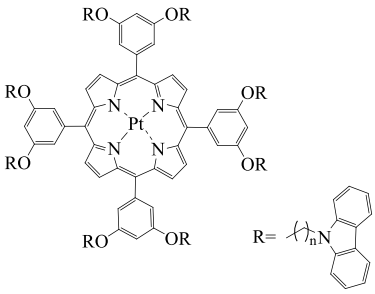
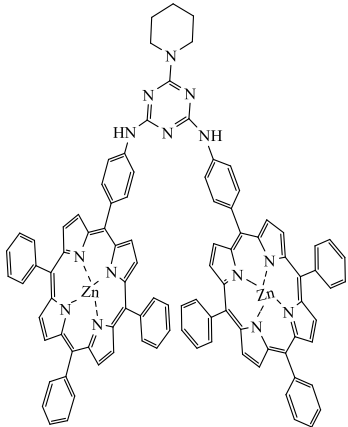
De acordo com a Figura 1.1 o recetor sensorial reconhece o substrato/analito através de um processo de reconhecimento molecular, ocorrendo uma alteração numa das suas propriedades químicas. Seguidamente, o transdutor reconhece essa modificação e transforma o sinal químico num sinal elétrico capaz de ser lido com recurso, por exemplo, a um computador. Na literatura encontram-se descritos diferentes tipos de transdução, sendo a eletroquímica, a ótica e a mássica as mais utilizadas.⁹⁶⁻⁹⁸ Devido ao objetivo do trabalho apresentado nesta dissertação apenas se irá dar ênfase aos sensores que utilizam transdução ótica.

Como sensores químicos óticos⁹³, definem-se os dispositivos que utilizam as propriedades óticas absorção e luminescência como meio de detecção de analitos. De notar, que quando se pretende efetuar o desenvolvimento de um sensor ótico, é de extrema importância ter em conta vários parâmetros: a) a ligação do analito ao recetor, que deve ser relativamente lábil uma vez que deverá ser reversível; b) a seletividade da ligação, que pode ser conseguida através da utilização do conceito de complementaridade recetor-substrato/analito; c) a escolha do cromóforo/fluoróforo recetor, cujo comprimento de onda de absorção/emissão deve ser compatível com as propriedades de absorção/emissão do meio, onde as medidas vão ser efetuadas, e com a fonte de luz; d) o mecanismo que envolve as mudanças nas propriedades óticas do cromóforo/fluoróforo e e) o método de imobilização do recetor.⁹⁸⁻¹⁰²

Atualmente, a química supramolecular é bastante utilizada no desenvolvimento de sensores, uma vez que permite conciliar todos os parâmetros referidos anteriormente de uma forma eficiente. Um dos primeiros sensores óticos supramolecular foi publicado em 1977 por *Sousa et al.*¹⁰³, e era baseado em derivados de naftaleno ligados a éteres de coroa. Estes autores observaram que com a adição de diferentes iões metálicos alcalinos (sódio, potássio, rubídio e cézio) alguns parâmetros fotofísicos sofriam alterações. Seguidamente, e porque um dos objetivos principais do trabalho apresentado nesta dissertação era a obtenção de novas estruturas porfirínicas para aplicação como sensores óticos, apresentam-se alguns exemplos relevantes de recetores sensoriais óticos baseados em porfirinas para detecção de diferentes analitos.

Tabela 1.1 – Exemplos de sensores químicos óticos.

Recetor	Substrato/Analito	Observação	Ref.
 <p>R = CH₃ ou H</p>	<p>1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano</p>	<p>Utilizando espectroscopia de UV/Vis, obtiveram K_{assoc} de $1,48 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ para o recetor com R=CH₃ e K_{assoc} de $3,59 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ para o recetor com R=H. Concluíram que ocorria interação excitónica entre as porfirinas e que a presença de grupos metilo, na ponte, forçava que a orientação adotada fosse do tipo cofacial.</p>	<p>87</p>
 <p>R=CH₂COOMe</p>	<p>Piridina n-BuNH₂ t-BuNH₂ PhCH₂NH₂ PhCH₂CH₂NH₂ PhCH₂CH₂CH₂NH₂ Ala-OMe Leu-OMe PhGly-OMe Trp-OMe</p>	<p>As K_{assoc} foram obtidas por titulação controlada por UV/Vis. Com as aminas verificaram a constante de associação era superior para as fenilaminas. No caso dos amino ésteres, a porfirina mostrou mais sensibilidade, com o Trp-OMe ($K_{\text{assoc}}=2,27 \times 10^4 \text{ M}$).</p>	<p>104</p>
	<p>Aniões Azida</p>	<p>Desvio para campos mais altos das ressonâncias no espectro de RMN ¹H com a adição de azida. No espectro de absorção de UV/Vis observou-se também um desvio batocrómico das bandas Q da porfirina, à medida que era adicionada a azida.</p>	<p>105</p>

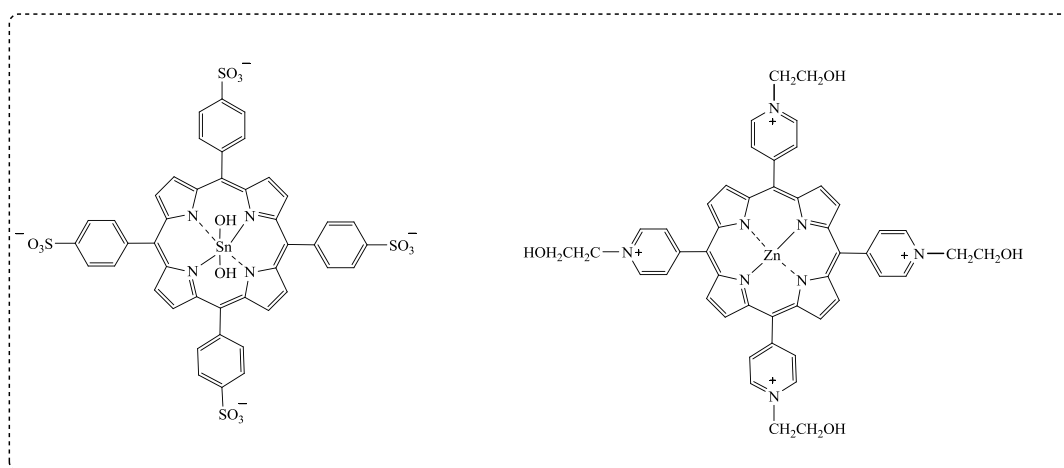
	O_2	O recetor foi imobilizado em MCM-48 e mostrou elevada sensibilidade para O_2 . Observou-se um elevado decréscimo da luminescência do recetor.	106
	1,5-diaminopentano (cadaverina)	A díade foi imobilizada por substituição do grupo piperidina por uma resina. Utilizando espectroscopia de UV/Vis observou-se que com a exposição da díade porfirínica à amina, ocorria um desvio para o vermelho.	84

Dos exemplos apresentados na Tabela 1.1 pode concluir-se que como sensores de aminas, a maioria dos exemplos envolve porfirinas de zinco^{84,87,104,107,108}. Tal facto pode atribuir-se não só à facilidade de formação dos complexos de zinco (II) mas também à sua elevada afinidade para coordenar com aminas, de acordo com a teoria ácido e base mole/duro proposta por *Pearson*¹⁰⁹ em 1963. Por outro lado no caso da sensibilização de O_2 , grande percentagem dos artigos encontrados envolvia macrociclos tetrapirrólicos de paládio e platina, visto que estes complexos metálicos apresentam fosforescência e o O_2 é um bom supressor deste tipo de luminescência. De notar que, no caso das aminas, as constantes de associação encontradas são da ordem dos 10^3 - 10^5 M e que a geometria e estrutura dos recetores é de extrema importância.

1.4 *Self-Assembly* Iônico Envolvendo Porfirinas

Tal como foi referido anteriormente o *self-assembly* iônico consiste no acoplamento estrutural de diferentes entidades químicas, através de interações eletrostáticas. Este apresenta como principais vantagens, a facilidade de síntese e o facto de ser uma interação moderadamente forte (50 a 250 kJ/mol), providenciando estabilidade suficiente ao complexo final mas sem criar ligações irreversíveis.^{16,110-112}

Com a pesquisa bibliográfica efetuada verificou-se que existem vários exemplos de associações iônicas envolvendo porfirinas.¹¹³⁻¹¹⁹ Recentemente, *Shelnutt et al.*¹²⁰, reportou a síntese de diversas estruturas em forma de folha envolvendo o *self-assembly* iônico entre a molécula catiónica 5,10,15,20-tetraquis(4-(*N*-(2-hidroxiethyl)piridinio)porfirinato de zinco (II) e a aniónica hidróxido de 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil) porfirinato de estanho (IV) (Esquema 1.6). Observaram que a morfologia em folha (Figura 1.2) se transformava à medida que a força iónica e a temperatura aumentavam, mas sem perder uma simetria do tipo C_4 . Concluíram ainda que, apesar do tamanho a forma e a respetiva estrutura cristalina não ser afetada pela mudança dos metais presentes nas duas porfirinas, as interações cooperativas entre os metais alteravam significativamente as respetivas propriedades eletrónicas e fotofísicas, como por exemplo as características de absorção e os potenciais de oxidação/redução.



Esquema 1.6¹²⁰



Figura 1.2 – Imagem obtida utilizando a técnica de SEM do *self-assembly* iônico entre o 5,10,15,20-tetra(4-(N-(2-hidroxietil)piridínio)porfirinato de zinco (II) e o hidróxido de 5,10,15,20-tetra(4-sulfonilfenil)porfirinato de estanho(IV).^{Adaptado de 120}

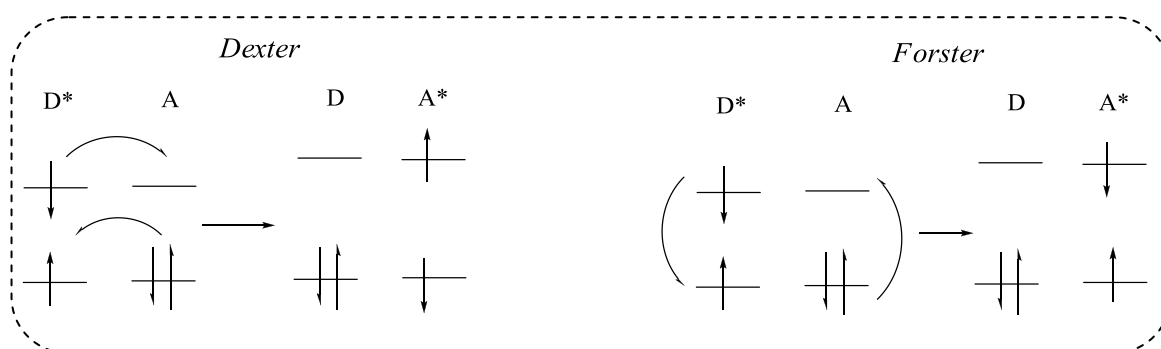
Em 2009, *Burrows et al.*¹²¹ descreveu um estudo que envolve o *self-assembly* entre um polieletrólito catiônico, o brometo de poli{9,9-*bis*[(6-*N,N,N*-trimetilamônio)hexil]-2,7-fluoreno-*alt*-1,4-fenileno} e diversas porfirinas aniônicas. Observou que misturando estas duas componentes com carga contrária, em solução, e excitando no comprimento de onda máximo de absorção do polieletrólito, ocorria transferência de energia para as porfirinas. Verificou ainda que, utilizando porfirinas com átomos de cloro na sua estrutura a transferência de energia era aparentemente incompleta, podendo este tipo de sistemas ser aplicado em dispositivos emissores de luz branca. Pelo contrário nos sistemas envolvendo porfirinas fluoradas a transferência de energia era completa, permitindo que estes sistemas possam ser potencialmente aplicados em LEDs emissores de luz vermelha.¹²²

De seguida, e porque um dos objetivos desta dissertação é a obtenção de novos sistemas dador-aceitador ligados entre si por ligações covalentes ou ligações eletrostáticas (*self-assembly*), e o concomitante estudo da possibilidade de existência de transferência de energia, apresentam-se os fundamentos teóricos relativos aos mecanismos de transferência de energia não radiativa.

Genericamente, a transferência de energia radiativa ocorre quando existe absorção de um fóton emitido por um dador (**D**) por parte de uma molécula aceitadora (**A**). Para que a transferência seja observada deve existir uma boa sobreposição espectral, não sendo necessário existir interação direta entre espécies. Contrariamente, a transferência não radiativa resulta de interações de curta e longa distância entre as moléculas.^{123,124}

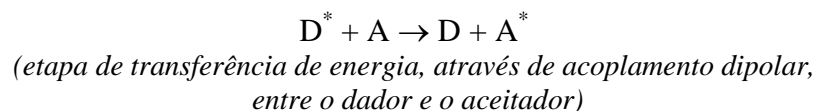
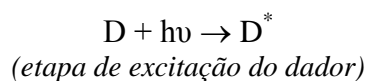
Na literatura existem descritos dois mecanismos para descrever o processo de transferência de energia não radiativa nomeadamente o mecanismo de *Förster*¹²⁵ e o

mecanismo de *Dexter*¹²⁶. Em ambos os processos os estados singuleto e tripleto podem estar envolvidos, mas enquanto no mecanismo proposto por *Dexter* envolve troca de elétrons do dador no estado excitado (**D**^{*}) para o aceitador no estado fundamental (**A**), necessitando de colisão ou aproximação entre as espécies envolvidas, o mecanismo de *Förster* não envolve a troca eletrônica, necessitando de interações do tipo dipolo-dipolo entre o dador e o aceitador de energia, o que permite a ocorrência de transferência de energia a distâncias maiores (Esquema 1.7). A teoria subjacente a estes dois mecanismos pressupõe que em ambos os casos a velocidade de transferência de energia seja expressa em função da sobreposição espectral.¹²⁷



Esquema 1.7

No mecanismo de *Förster*, considera-se que o processo de desativação de uma molécula, do estado singuleto excitado (dador **D**^{*}) para outra no estado eletrônico fundamental (aceitador **A**), ocorre de modo não radiativo de acordo com o seguinte esquema:



Esquema 1.8

Neste caso, como o elétron no estado excitado **D**^{*} sofre uma transição para a orbital molecular de energia mais baixa de **D**, ocorre uma mudança no momento de dipolo elétrico e conseqüentemente uma alteração no campo elétrico local. Este mecanismo, afirma que a transferência de energia é mais lenta do que a relaxação

vibracional do dador e do aceitador e considera apenas o termo dipolo-dipolo de interação entre ambos.¹²⁸

De acordo com o mecanismo de *Förster*, a velocidade de transferência de energia de um dador para um aceitador é dada por:

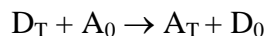
$$k_T = \frac{1}{\tau_d} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6$$

Equação 1.1

Onde τ_d é o tempo de vida do dador no estado excitado na ausência do aceitador, r a distância entre o dador e o aceitador e R_0 a distância de *Förster*, na qual a eficiência de transferência de energia é cerca de 50%.¹²⁹

Num processo não radiativo em que ocorre este tipo de mecanismo, normalmente as observações experimentais mensuráveis são a diminuição na intensidade total do espectro de emissão do dador, ou seja, quanto maior a eficiência do processo, maior a redução da intensidade de emissão e a redução do tempo de vida do decaimento de fluorescência do dador quando em presença do aceitador.¹²⁸

O mecanismo de *Dexter* ocorre quando \mathbf{D}^* e \mathbf{A} se encontram de tal forma próximos que as suas nuvens eletrônicas se sobrepõem. Na região de sobreposição os elétrons são indistinguíveis podendo aparecer um elétron de \mathbf{D}^* em \mathbf{A} ou de \mathbf{A} em \mathbf{D}^* , ou seja, ocorre uma transferência de energia por permuta. Neste mecanismo, a conservação do spin total é fundamental e muitas vezes é o mecanismo dominante envolvendo estados tripleto. A transferência de energia por este mecanismo envolvendo um estado tripleto pode ser representada de acordo com o Esquema 1.9, onde \mathbf{D}_T e \mathbf{A}_T representam os estados tripleto do dador e do aceitador, respectivamente, e \mathbf{A}_0 e \mathbf{D}_0 o estado fundamental.¹²⁹



Esquema 1.9

A velocidade de transferência de energia tripleto, via mecanismo de Dexter, é dada por:

$$k_D = k_D \exp \left[\gamma_{DA} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right) \right]$$

Equação 1.2

Onde k_{DA} é a velocidade de transferência de energia tripleto dador-aceitador, k_D o tempo de vida natural do dador, R a distância entre o dador e o aceitador e R_0 a distância na qual a transferência de energia compete de igual para igual com o decaimento radiativo. Nesta equação, o componente γ_{DA} quantifica o intervalo de excitação.¹³⁰

De acordo com o que foi exposto neste capítulo de pesquisa bibliográfica pode concluir-se que a utilização da química supramolecular, em determinadas aplicações nomeadamente como sensores químicos é bastante promissora. No capítulo 2 apresenta-se os resultados relativos à síntese e respetiva caracterização estrutural e fotofísica de tríades porfirínicas de base livre, mistas, e complexadas com diferentes metais seguida do estudo da potencialidade dos referidos compostos a nível da coordenação metálica com os substratos selecionados.

Finalmente, no capítulo 3 encontram-se os resultados referentes à: (i) obtenção de sistemas *self-assembly* entre polifluorenos carregados positivamente/negativamente e porfirinas catiónicas/aniónicas; (ii) síntese de sistemas dador-aceitador covalentes, envolvendo unidades dadoras de energia carbazole/fluoreno e unidades do tipo porfirina como aceitadoras de energia. De notar, que neste último capítulo também serão apresentados os estudos efetuados relativamente à possibilidade de ocorrência de transferência de energia nos sistemas obtidos.

Referências

-
- ¹ a) Ehrlich P., *Studies on Immunity*, **1906**, Wiley, New York; b) Prull C.-R., *Med. Hist.*, **2003**, 47, 332.
- ² Fisher E., *Nobel lectures – Chemistry*, **1966**, 1901.
- ³ a) Werner A., *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267; b) Kauffman G.B., *Platinum Metals Rev.*, **1997**, 41, 34.
- ⁴ Lehn J.M., *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
- ⁵ Tradução portuguesa de: Lehn J.M., *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, **1996**, Wiley-VCH Verlag. Gmbh Gmbh & Co. Kгаа, publicada por Calhorda M.J., Delgado R., Martins A.M., Machado V. G., Miranda N., *Química Supramolecular – Conceitos e Perspetivas*, IST Press – Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- ⁶ Bettle C.R., *Chem. Soc. Rev.*, **1984**, 13, 279.
- ⁷ Rostami A., Taylor M.S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, 33, 21.
- ⁸ Iengo E., Gatti T., Zangrando E., Indelli M.T., Scandola F., Alessio E., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1616.
- ⁹ Gong H.-Y., Rambo B.M., Nelson C.A., Cho W., Lynch V.M., Zhu X., Oh M., Sessler J.L., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1134.
- ¹⁰ Wiester M.J., Ulmann P.A., Mirkin C.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 114.
- ¹¹ Di Natale C., Monti D., Paolesse R., *Mater. Today*, **2010**, 13, 46.
- ¹² Lehn J.M., *Struct. Bond.*, **1973**, 16, 1.
- ¹³ Araki K., Toma H. R., *Quím. Nova*, **2002**, 6, 962.
- ¹⁴ Haiduc I., Edelmann F. T., *Supramolecular Organometallic Chemistry*, **1999**, Wiley – VCH, New York, USA.
- ¹⁵ Schneider H.-J., Yatsimirsky A.K., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 263.
- ¹⁶ Steed J.W., Turner D.R., Wallace J.J., *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, **2007**, John Wiley & Sons, Ltd, New York, USA.
- ¹⁷ Lyskawa J., Le Derf F., Levillain E., Mazari M., Sallé M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2322.
- ¹⁸ Singh A.S., Sun S.-S., *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 1880.
- ¹⁹ Pouessel J., Le Bris N., Bencini A., Giorgi C., Handel H., Tripier R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 6965.
- ²⁰ Lélías-Vanderperre A., Aubert E., Chambron J.-C., Espinosa E., *Eur. J. Org. Chem.*, **2010**, 2701.
- ²¹ Lindoy L.F., Atkinson I.M., “*Self-Assembly in Supramolecular Systems*”, **2000**, J.Fraser Stoddart, FRS, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

-
- ²² Simard M., Su D., Wuest J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
- ²³ Hof F., Rebek J., *PNAS*, **2002**, 99, 4775.
- ²⁴ Gazit E., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1263.
- ²⁵ Philp D., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1154.
- ²⁶ Whitesides G.M., Grzybowski B., *Science*, **2002**, 295, 2418.
- ²⁷ Lindsey J.S., *New J. Chem.*, **1991**, 15, 153.
- ²⁸ Palesko J.A., “*Self-Assembly – The Science of Things That Put Themselves Together*”, **2007**, Chapman & Hall/CRC – Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA.
- ²⁹ Maggini L., Bonifazi D., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 211.
- ³⁰ Northrop B.H., Zheng Y.-R., Chi K.-W., Stang P.J., *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1554.
- ³¹ Hamacek J., Borkovec M., Piguet C., *Chem. Eur.J.*, **2005**, 11, 5217.
- ³² Hamacek J., Borkovec M., Piguet C., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5227.
- ³³ Albrecht M., *Naturwissenschaften*, **2007**, 94, 951.
- ³⁴ Pinto S.M.A., Lourenço M.A.O., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Burrows H.D., Pereira M.M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7916.
- ³⁵ Huang X., Fujioka N., Pescitelli G., Koehn F. E., Williamson R. T., Nakanishi K., Berova N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10320.
- ³⁶ Liu Y., Lin H., Dy J. T., Tamaki K., Nakazaki J., Nakayama D., Uchida S., Kubo T., Segawa H., *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4010.
- ³⁷ Jiang L., Li Y., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, 11, 299.
- ³⁸ Ryan A., Gehrold A., Perusitti R., Pintea M., Fazekas M., Locos O. B., Blaikie F., Senge M. O., *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5817.
- ³⁹ Song J., Jang S. Y., Yamaguchi S., Sankar J., Hiroto S., Aratani N., Shin J.-Y., Easwaramoorthi S., Kim K. S., Kim D., Shinokubo H., Osuka A., *Angew. Chem.*, **2008**, 6093.
- ⁴⁰ Benites M. R., Johnson T. E., Weghorn S., Yu L., Rao P. D., Diers J. R., Yang S. I., Kirmaier C., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. S., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 65.
- ⁴¹ Wagner R. W., Johnson T. E., Lindsey J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11166.
- ⁴² Yedukondalu M., Ravikanth M., *J. Chem. Sci.*, **2011**, 123, 201.
- ⁴³ Iengo E., Zangrando E., Alessio E., *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 841.

-
- ⁴⁴ Tenco E., Zangrando E., Alessio E., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2371.
- ⁴⁵ Yamaguchi S., Katoh T., Shinokubo H., Osuka A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14440.
- ⁴⁶ Lee S. J., Hupp H.T., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1710.
- ⁴⁷ Imamura T., Fukushima K., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 198, 133.
- ⁴⁸ Graves C.R., Merlau M.L., Morris G.A., Nguyen S.T., Hupp J.T., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 2013.
- ⁴⁹ Gras M., Barry N.P.E., Therrien B., Suss-Fink G., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 371, 59.
- ⁵⁰ Schmitt F., Auzias M., Stpnicka P., Sei Y., Yamaguchi K., Suss-Fink G., Therrien B., Juillerat-Jeanneret L., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, 14, 693.
- ⁵¹ Muniappan S., Lipstman S., George S., Goldberg I., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5544.
- ⁵² Lipstman S., Muniappan S., George S., Goldberg I., *Dalton Trans.*, **2007**, 3273.
- ⁵³ George S., Lipstman S., Goldberg I., *Cryst. Growth & Des.*, **2006**, 12, 2651.
- ⁵⁴ Sanders J.K.M., Bampos N., Clyde-Watson Z., Darling S.L., Hawley J.C., Kim H.-J., Mak C.C., Webb S.J., "Axial Coordination Chemistry of Metalloporphyrins" in *The Porphyrin Handbook*, **1999**, Karl M. Kadish, Kevin M. Smith, Roger Guilard, Academic Press – Elsevier Science, USA.
- ⁵⁵ Wijesekera T., Dolphin D., "Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry" in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, **1994**, R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., USA.
- ⁵⁶ Alben J.O., Fuchsman W.H., Beaudreau C.A., Caughey W.S., *Biochemistry*, **1968**, 7, 624.
- ⁵⁷ Buchler J.W., "Static Coordination Chemistry of Metalloporphyrins" in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, **1975**, Kevin M. Smith - Elsevier Scientific Publishing Company, USA.
- ⁵⁸ Rumyantseva V.D., Ivanovskaya N.P., Konovalenko L.I., Tsukanov S.V., Mironov A. F., Osin N. S., *Russ. J. Bioorg. Chem.*, **2008**, 34, 239.
- ⁵⁹ Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443.
- ⁶⁰ Arnold D.P., Blok J., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 299.
- ⁶¹ Shetti V.S., Ravikanth M., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 2692.
- ⁶² Sliwa W., Mianowska B., *Transition Met. Chem.*, **2000**, 25, 491.
- ⁶³ Khan T.K., Ravikanth M., *Tetrahedron*, **2012**, 68, 830.
- ⁶⁴ Shetti V.S., Ravikanth M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 1713.
- ⁶⁵ Visser J., Katsonis N., Vicario J., Feringa B.L., *Langmuir*, **2009**, 25, 5980.
- ⁶⁶ Shachter A.M., Fleischer E.B., Haltiwanger R.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 960.

-
- ⁶⁷ Fleischer E.B., Shachter A.M., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3763.
- ⁶⁸ Tong L.H., Wietor J.-L., Clegg W., Raithby P.R., Pascu S.I., Sanders J.K.M., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3035.
- ⁶⁹ Kuramochi Y., Satake A., Itou M., Ogawa K., Araki Y., Ito O., Kobuke Y., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2827.
- ⁷⁰ Gil-Ramírez G., Karlen S.D., Shundo A., Porfyrakis K., Ito Y., Briggs A.D., Morton J.J.L., Anderson H.L., *Org. Lett.*, **2010**, 12, 3544.
- ⁷¹ Lyons D.M., Mohanraj J., Accorsi G., Armoroli N., Boyd P.D.W., *New J. Chem.*, **2011**, 35, 632.
- ⁷² Giguère J.-B., Morin J.-F., *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 1047.
- ⁷³ Pereira A.M.V.M., Hausmann A., Tomé J.P.C., Trukhina O., Urbani M., Neves M.G.P.M.S., Cavaleiro J.A.S., Guldi D.M., Torres T., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 3210.
- ⁷⁴ Takai A., Chkounda M., Eggenspiller A. Gros C.P., Lachkar M., Barbe J.-M., Fukuzumi S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 4477.
- ⁷⁵ Deviprasad G.R., D'Souza F., *Chem. Commun.*, **2000**, 1915.
- ⁷⁶ Lvova L., Paolesse R., Di Natale C., D'Amico A., *Sens. Actuators B*, **2006**, 118, 439.
- ⁷⁷ Prasad R., Kumar R., Prasad S., *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 646, 97.
- ⁷⁸ Mizutani T., Wada K., Kitagawa S., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6097.
- ⁷⁹ D'Amico A., Di Natale C., Paolesse R., Macagnano A., Mantini A., *Sens. Actuators B*, **2000**, 65, 209.
- ⁸⁰ Huang X., Fujioka N., Pescitelli G., Koehn F.E., Williamson R.T., Nakanishi K., Berova N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10320.
- ⁸¹ Chen Y., Petrovic A.G., Roje M., Pescitelli G., Kayser M.M., Yang Y., Berova N., Proni G., *Chirality*, **2010**, 22, 140.
- ⁸² Li X., Tanasova M., Vasileiou C., Borhan B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1885.
- ⁸³ Yang Q., Olmsted C., Borhan B., *Org. Lett.*, **2002**, 4, 3423.
- ⁸⁴ Lubian E., Baldini F., Giannetti A., Trono C., Carofiglio T., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3678.
- ⁸⁵ Carofiglio T., Lubian E., Menegazzo I., Saielli G., Varotto A., *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 9034.
- ⁸⁶ Beletskaya I., Tyurin V.S., Tsivadze A.Y., Guillard R., Stern C., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1659.
- ⁸⁷ Yagi S., Yonekura I., Awakura M., Exoe M., Takagishi T., *Chem. Commun.*, **2001**, 557.
- ⁸⁸ Tong L.H., Pascu S.I., Jarrosson T., Sanders J.K.M., *Chem. Commun.*, **2006**, 1085.
- ⁸⁹ Chung Y.M., Raman B., Ahn K.H., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 11645.

-
- ⁹⁰ Korsten S., Mohr G.J., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 969.
- ⁹¹ Kuswandi B., Verboom W., Reinhoudt D.N., *Sensors*, **2006**, 6, 978.
- ⁹² Gibson S.E., Castaldi M.P., *Chem. Commun.*, **2006**, 3045.
- ⁹³ Hulanicki A., Glab S., Ingman F., *Pure & Appl., Chem.*, **1991**, 63, 1247.
- ⁹⁴ Korposh S.O., Takahara N., Ramsden J.J., Lee S.-W., Kunitake T., *J. Biol. Phys. Chem.*, **2006**, 6, 125.
- ⁹⁵ Kruk M.M., Ivanova Y.B., Sheinin V.B., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I., *Macroheterocycles*, **2008**, 1, 50.
- ⁹⁶ Joo S., Brown R.B., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 638.
- ⁹⁷ Czarnik A.W., *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 302.
- ⁹⁸ Gupta N., Sharma S., Mir I., Kumar D., *J. Sci. & Ind. Res.*, **2006**, 65, 549.
- ⁹⁹ McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 400.
- ¹⁰⁰ Bell T.W., Hext N.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 589.
- ¹⁰¹ Lavigne J.J., Anslyn E.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3118.
- ¹⁰² Robertson A., Shinkai S., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 157.
- ¹⁰³ Sousa L.R., Larson J.M., *J.A m. Chem. Soc.*, **1977**, 99,307.
- ¹⁰⁴ Mizutani T., Wada K., Kitagawa S., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6097.
- ¹⁰⁵ Zhang J., Li Y., Yang W., Lai S.-W., Zhou C., Liu H., Che C.-M., Li Y., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3602.
- ¹⁰⁶ Huo C., Zhang H., Zhang H., Zhang H., Yang B., Zhang P., Wang Y., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4735.
- ¹⁰⁷ He C., He Q., Deng C., Shi L., Zhu D., Fu Y., Cao H., Cheng J., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7536.
- ¹⁰⁸ Brittle S.A., Richardson T.H., Varley L., Hunter C.A., *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2010**, 14, 1027.
- ¹⁰⁹ Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- ¹¹⁰ Grohn F., *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, 209, 2295.
- ¹¹¹ Willerich I., Li Y., Grohn F., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 15466.
- ¹¹² Faul C.F.J., Antonietti M., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 673.
- ¹¹³ Fiammengo R., Timmerman P., Huskens J., Versluis K., Heck A.J.R., Reinhoudt D.N., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 757.
- ¹¹⁴ Medforth C.J., Wang Z., Martin K.E., Song Y., Jacobsen J.L., Shelnutt J.A., *Chem. Commun.*, **2009**, 7261.

-
- ¹¹⁵ Wang Z., Ho K.J., Medforth C.J., Shelnutt J.A., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2557.
- ¹¹⁶ Ariga K., Hill J.P., Lee M.V., Vinu A., Charvet R., Acharya S., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2008**, 9, 1.
- ¹¹⁷ Ruthard C., Maskos M., Kolb U., Grohn F., *Macromolecules*, **2009**, 42, 830.
- ¹¹⁸ Ruthard C., Maskos M., Kolb U., Frohn F., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 5716.
- ¹¹⁹ Marques A.T., Pinto S.M.A., Monteiro C.J.P., Melo J.S.S., Burrows H.D., Scherf U., Calvete M.J.F., Pereira M.M., *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **2012**, 50, 1408.
- ¹²⁰ Martin K.E., Wang Z., Busani T., Garcia R.M., Chen Z., Jiang Y., Song Y., Jacobsen J.L., Vu T.T., Shore N.E., Swartzentruber B.S., Medforth C.J., Shelnutt J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8194.
- ¹²¹ Pinto S.M., Burrows H.D., Pereira M.M., Fonseca S.M., Dias F.B., Mallavia R., Tapia M.J., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 16093.
- ¹²² Pinto S.M.A., Tese de Mestrado – “*Estudos de Transferência de Energia entre um polieletrólito e porfirinas hidrofílicas em sistemas self-assembly*”, **2008**, Departamento de Química – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra.
- ¹²³ Turro N.J., *Pure Appl. Chem.*, **1977**, 49, 405.
- ¹²⁴ Valeur B., “*Molecular Fluorescence – Principles and Applications*”, **2001**, Wiley-VCH, Germany.
- ¹²⁵ Förster T., *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55.
- ¹²⁶ Dexter D.L., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836.
- ¹²⁷ Lin S.H., Xiao W.Z., *Phys. Rev. E*, **1993**, 47, 3698.
- ¹²⁸ Oliveira H.P.M., Cossiello R.F., Atvars T.D.Z., *Quím. Nova*, **2006**, 29, 277.
- ¹²⁹ Lakowicz J.R., “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”, **1993**, Plenum, USA.
- ¹³⁰ King S.M., Al-Attar H.A., Evans R.J., Congreve A., Beeby A., Monkman A.P., *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1043.

Capítulo 2

Síntese e Caracterização de Tríades de Porfirinas e Metaloporfirinas

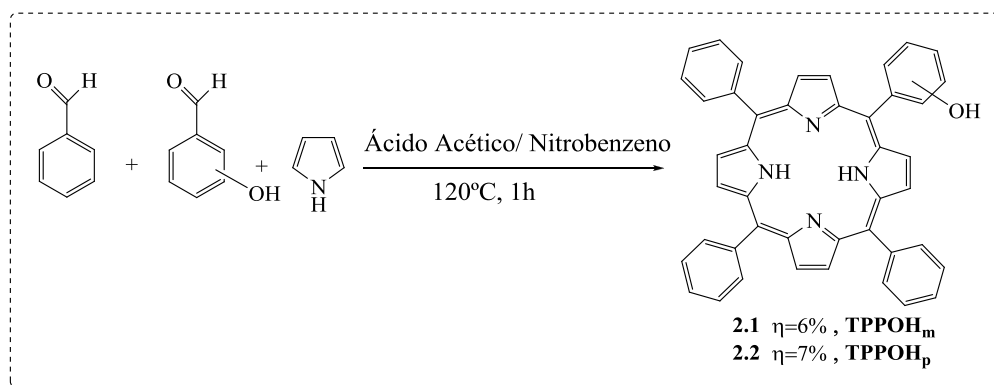
Tal como foi referido no capítulo 1 desta dissertação, quando se pretende efetuar o desenvolvimento de um novo agente sensibilizador para aplicação em sensores óticos é crucial ter em conta uma série de fatores: a) ser de fácil síntese, com recurso a matérias-primas acessíveis e com possibilidade de transposição da síntese da escala laboratorial para a de larga escala; b) através da modulação da sua estrutura permitir, que, quando em contacto com o analito, se crie uma ligação lábil e seletiva; c) ser estável; d) possuir características óticas bem definidas e e) o comprimento de onda de absorção deve ser compatível com as propriedades de absorção do meio, onde as medidas vão ser efetuadas, e com a fonte de luz utilizada.¹⁻⁴

As porfirinas e os seus derivados são compostos com elevadas potencialidades para a aplicação como sensores óticos, uma vez que apresentam excelentes propriedades óticas e estruturalmente são bastante versáteis porque permitem uma fácil modulação estrutural, com conseqüente alteração das respetivas propriedades físicas e químicas. Neste capítulo apresentar-se-á a síntese de estruturas tripodais porfirínicas, a sua respetiva caracterização fotofísica e os estudos efetuados para avaliar a sua potencialidade como sensores de amins. É de referir ainda que uma molécula com geometria tripodal apresenta à partida boas características para os objetivos pretendidos

uma vez que permite a criação de uma cavidade capaz de se ajustar especificamente a determinados analitos, permitindo assim uma seletiva detecção da mudança nas propriedades do agente sensibilizador de uma forma rápida e eficaz.

2.1 Síntese de 5,10,15,20-tetrarilporfirinas

O trabalho apresentado neste capítulo iniciou-se com a síntese das porfirinas não-simétricas 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH_m – **2.1**) e 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH_p – **2.2**). De acordo com a literatura, a síntese de porfirinas não-simétricas geralmente envolve uma de três estratégias: a) a condensação com uma mistura de aldeídos;⁵⁻⁹ b) condensação de MacDonalds do tipo [2+2] e a sua variante [3+1];¹⁰⁻¹³ e c) introdução de grupos funcionais em porfirinas simétricas^{14,15}. No presente caso, e por uma questão de simplicidade elegeu-se a condensação com uma mistura de aldeídos, recorrendo ao método do Nitrobenzeno¹⁶, como estratégia sintética uma vez que está referenciada na literatura como uma *via* adequada para a síntese deste tipo de porfirinas.⁵ Assim, colocaram-se os aldeídos (3-hidroxibenzaldeído ou 4-hidroxibenzaldeído) e benzaldeído, numa relação de 1:3, o pirrol e ácido acético/nitrobenzeno (2:1). A mistura permanece a 120°C durante 1 hora (Esquema 2.1). Ao contrário do que acontece com a maioria das porfirinas simétricas, após arrefecimento e adição de metanol, verificou-se que não ocorria precipitação da porfirina, sendo por isso necessária a evaporação do ácido acético e do nitrobenzeno, através de uma destilação a pressão reduzida ($P=10^{-1}$ - 10^{-2} bar). Seguidamente, redissolveu-se o precipitado obtido com CH₂Cl₂ e efetuou-se a respetiva purificação com recurso a uma coluna cromatográfica de gel de sílica, usando como eluente uma mistura 1:1 de *n*-hexano/CH₂Cl₂. Após a saída do primeiro produto (TPP – 5,10,15,20-tetrafenilporfirina) alterou-se o eluente para CH₂Cl₂, de forma a recolher os produtos **2.1** ou **2.2**, como segundas frações.



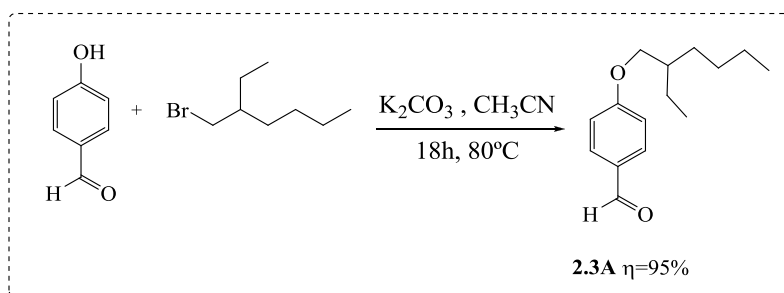
Esquema 2.1

A condensação de dois aldeídos com pirrol, estatisticamente, gera 6 porfirinas diferentes. Contudo, e porque o objetivo era a obtenção da porfirina contendo apenas um anel com um grupo hidroxilo, apenas se recolheu a primeira fração (TPP) e a segunda, que corresponde à porfirina pretendida (TPPOH_m – **2.1** ou TPPOH_p – **2.2**). De referir, que a purificação deste tipo de porfirinas mostrou ser um processo bastante laborioso, uma vez que para além da obtenção de diferentes porfirinas também ocorre a formação de polímeros. Além disso, mesmo efetuando a destilação a pressão reduzida verificou-se que no final ainda existiam resíduos de nitrobenzeno que aumentam a dificuldade de separação cromatográfica dos produtos sendo por isso necessário efetuar duas a três cromatografias, em coluna de gel de sílica, sucessivas. Após concluída a purificação, o rendimento obtido para a porfirina **2.1** foi de 6%, para a porfirina **2.2** foi de 7%, obtendo-se ainda a porfirina simétrica, TPP, com um rendimento de 5%. Os rendimentos obtidos estão em concordância com os previamente descritos na literatura.^{5,17}

Tendo em vista a modulação das propriedades de entidades supramoleculares, nomeadamente, a sua maior solubilidade em solventes orgânicos, idealizou-se também a síntese de uma porfirina contendo um grupo 4-hidroxifenílico e 3 grupos fenílicos contendo grupos alquílicos ramificados.

Com o intuito de inferir qual a melhor *via* sintética para a síntese deste tipo de porfirinas efetuou-se pesquisa bibliográfica, tendo-se verificado que nem a porfirina nem o aldeído utilizado para a construção da mesma, se encontravam descritos na literatura. Desta forma, optou-se por efetuar a respetiva síntese utilizando o método de um só passo, desenvolvido por *Adler*¹⁸ e o do Nitrobenzeno desenvolvido por *Gonsalves e Pereira*¹⁶, e o método de dois passos desenvolvido por *Gonsalves e Pereira*¹⁹ para a síntese de 5,10,15,20-tetraalquilporfirinas e posteriormente alargado por *Lindsey*²⁰ à

síntese das 5,10,15,20-tetrarilporfirinas. Estes estudos iniciaram-se com a modificação estrutural do 4-hidroxibenzaldeído, no sentido de lhe introduzir uma cadeia alquílica ramificada. Para a obtenção do aldeído **2.3A**, recorreu-se à clássica síntese de *Williamson*²¹. Ao 4-hidroxibenzaldeído, dissolvido em acetonitrilo, adicionou-se a base K_2CO_3 . Após 30 minutos foi adicionado o 1-bromo-2-etil-hexano (18h a 80°C). Esta reação mostrou ser bastante eficiente para a obtenção do aldeído pretendido, uma vez que após purificação por cromatografia obteve-se o aldeído **2.3A** com um rendimento de 95% (Esquema 2.2).



Esquema 2.2

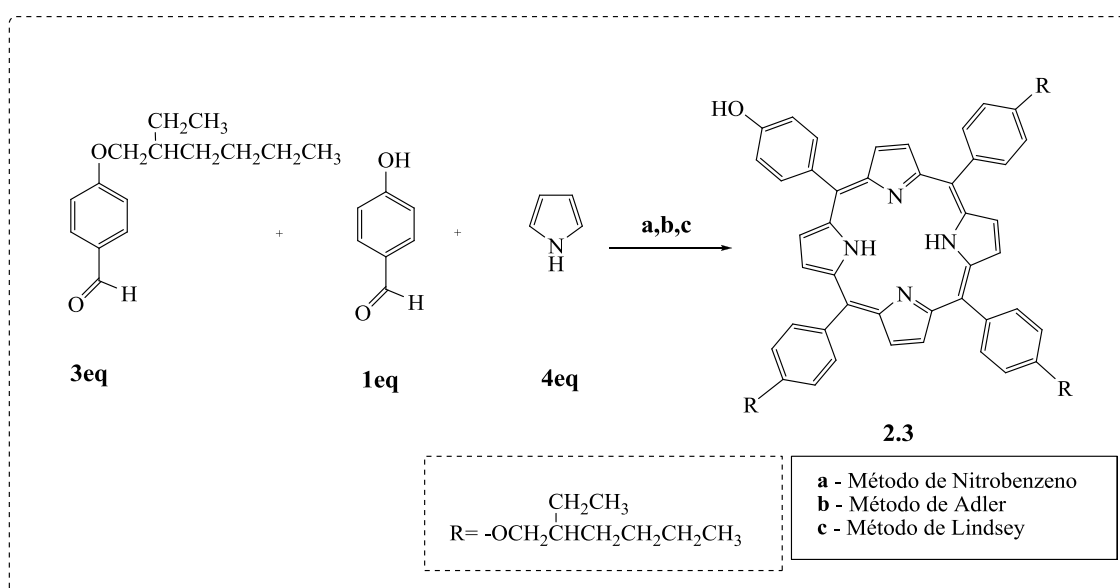
Após a obtenção do aldeído 4-(2-etil-hexiloxi)benzaldeído (**2.3A**), procedeu-se à síntese da 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina (**2.3**) utilizando os três métodos de síntese referidos anteriormente, cujas condições de reação e rendimento de porfirina isolada se encontram na Tabela 2.1 e Esquema 2.3.

Da análise dos resultados apresentados na tabela 2.1 pode concluir-se que o método do nitrobenzeno foi o que conduziu a piores resultados uma vez que se obteve apenas 2,5% da porfirina pretendida contra rendimentos superiores a 10% nos outros dois métodos. Interpretámos este resultado com base nas dificuldades encontradas na purificação final da porfirina **2.3** uma vez que não precipitou do meio e a separação cromatográfica dos produtos secundários foi difícil, possivelmente devido à presença de vestígios de nitrobenzeno. Os métodos de *Adler* e *Lindsey* conduziram a resultados semelhantes, o que está em concordância com o descrito na literatura para porfirinas não-simétricas com aldeídos com reatividades diferentes.²² Contudo, e porque o método de *Lindsey* implica a utilização de um elevado volume de um solvente clorado e um oxidante dispendioso, selecionou-se o método de *Adler* como o melhor para efetuar a síntese da 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina em maiores quantidades. Neste caso, após conclusão da reação de ciclização/oxidação, evaporou-se o ácido propiónico e o crude foi lavado com uma solução aquosa de bicarbonato de

sódio. A mistura foi purificada através de cromatografia de gel de sílica utilizando como eluente CH_2Cl_2 e *n*-hexano e, após evaporação e secagem da fração pretendida obteve-se a porfirina **2.3** com um rendimento de 11%.

Tabela 2.1 – Condições reacionais e rendimentos de porfirina isolada utilizando os diferentes métodos.

Método	Oxidante	Solvente	T _{reação}	η (%) 2.3	η (%) 2.3B
Nitrobenzeno ¹⁶	Nitrobenzeno	Ácido Acético/Nitrobenzeno	120°C	2,5	3,5
Adler ¹⁸	O ₂	Ácido Propiónico	140°C	11	12
Lindsey ²⁰	DDQ	Diclorometano	45°C	15	2



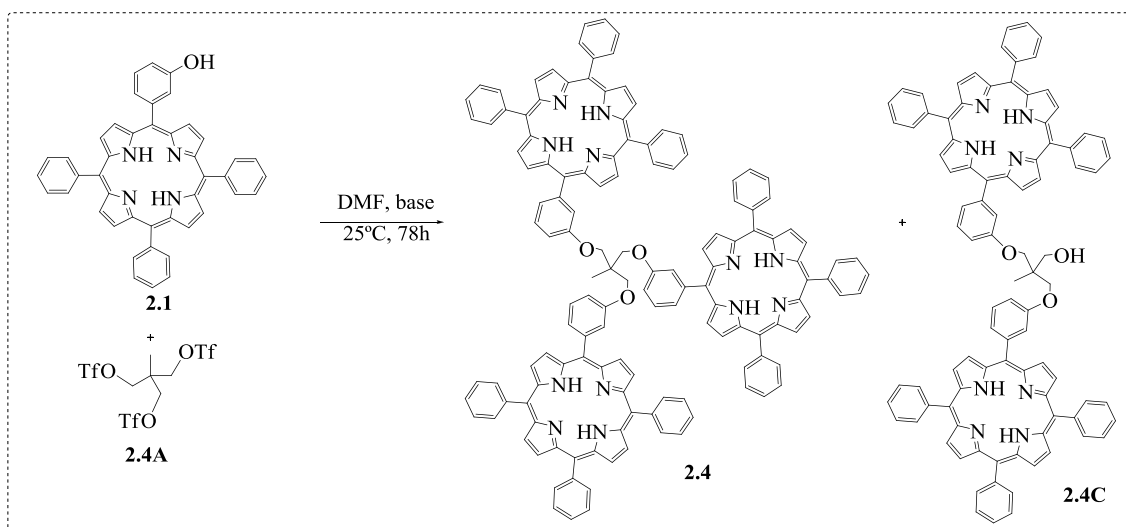
2.2 Síntese de Tríades Porfirínicas

Após obtenção das 5,10,15,20-tetrarilporfirinas não-simétricas, com as funcionalidades apropriadas, iniciou-se a otimização da síntese das tríades porfirínicas, que posteriormente foram alvo de estudo com vista à sua potencial utilização no desenvolvimento de sensores de aminas. Desta forma, optou-se por utilizar dois tipos de pontes diferentes: o 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol e o ácido 2,2-bis(hidroximetil)propanóico.

De notar, que em primeiro lugar se irá descrever a síntese efetuada utilizando o 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol derivatizado com grupos trifluorometanosulfonilo (triflato)²³ e *p*-toluenosulfonilo (tosilato). A caracterização

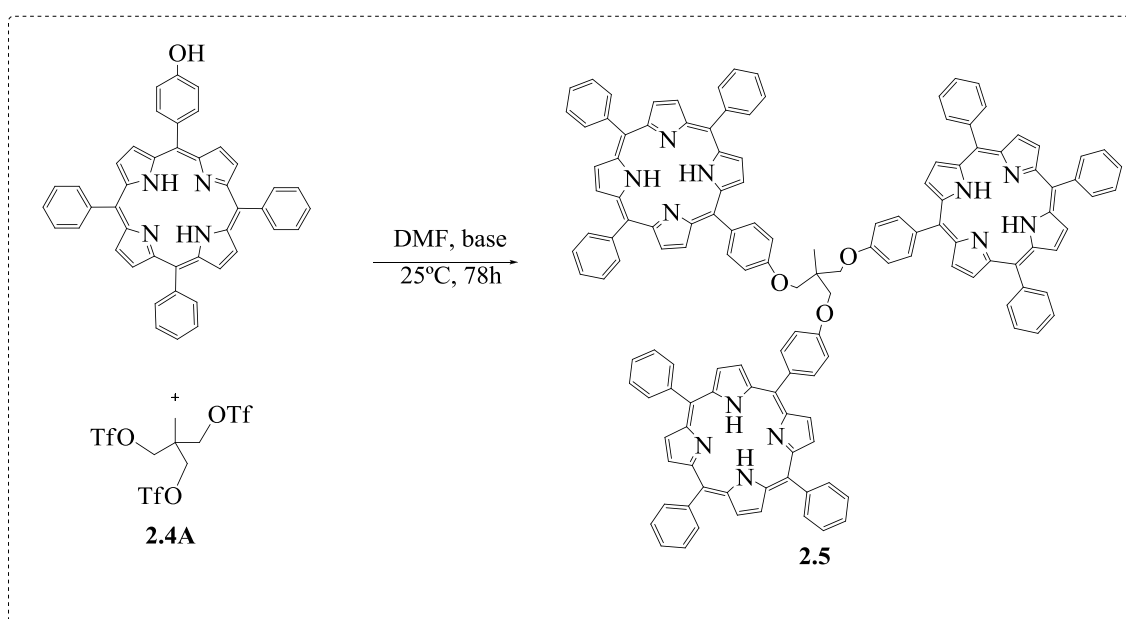
desta ponte funcionalizada está descrita no capítulo 4 e encontra-se de acordo com resultados de Artur Abreu²⁴.

Assim sendo, e tendo como primeiro objetivo obter a tríade de porfirinas apresentada no Esquema 2.4 foram otimizados três parâmetros: i) transformação do grupo hidroxilo da ponte num bom grupo abandonante; ii) tipo de base; iii) influência da posição do grupo hidroxilo no grupo fenilo da porfirina na reatividade final. Assim, iniciou-se a respetiva otimização colocando num balão a porfirina de partida **2.1** e Cs₂CO₃ em DMF, previamente seco. À mistura reacional foi adicionado lentamente o tris-triflato, **2.4A**, e esta permaneceu a 25°C, com agitação, durante aproximadamente 48 horas. O controlo da reação foi efetuado por cromatografia em camada fina (TLC), verificando-se que após 48 horas o material de partida tinha sido completamente transformado. A mistura reacional foi extraída com água e CH₂Cl₂ de forma a remover o DMF utilizado, e o produto foi em seguida purificado através de coluna cromatográfica de gel de sílica, utilizando CH₂Cl₂ como eluente. O rendimento de produto isolado foi de 60%. Repetiu-se a mesma reação mas utilizando o triol derivatizado com grupos tosilato (**2.4B**) e verificou-se que, neste caso, era necessário utilizar uma temperatura de 50°C e deixar a reagir durante uma semana, obtendo-se um rendimento de apenas 35%. Esta diferença de rendimento pode ser atribuída ao facto do grupo triflato ser melhor abandonante e portanto a reação com o grupo hidroxilo da porfirina ser mais rápida.



Como também se pretendia estudar o efeito da presença de diferentes bases na substituição nucleofílica com a porfirina **2.1**, repetiu-se a reação descrita anteriormente e representada no Esquema 2.4, mas utilizando hidróxido de tetrabutilamônio ou carbonato de potássio como bases alternativas, tendo-se obtido rendimentos de 20 e 40%, respetivamente. É de salientar que estas bases deram rendimentos inferiores aos obtidos com carbonato de céσιο. De facto, de acordo com a literatura^{25,26}, o Cs_2CO_3 apresenta algumas vantagens em relação às bases referidas anteriormente, uma vez que é cerca de 15 vezes mais solúvel em DMF do que o K_2CO_3 .

Após seleção da funcionalização da ponte e da melhor base, os estudos prosseguiram no sentido de avaliar o efeito da posição do grupo hidroxilo no anel fenílico da porfirina. Verificou-se que o rendimento final da reação após isolamento foi de 56% muito semelhante ao obtido na reação com a 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (60%), demonstrando que a posição do grupo hidroxilo em *meta* ou *para* na porfirina inicial não afeta significativamente o rendimento final obtido (Esquema 2.5).



Esquema 2.5

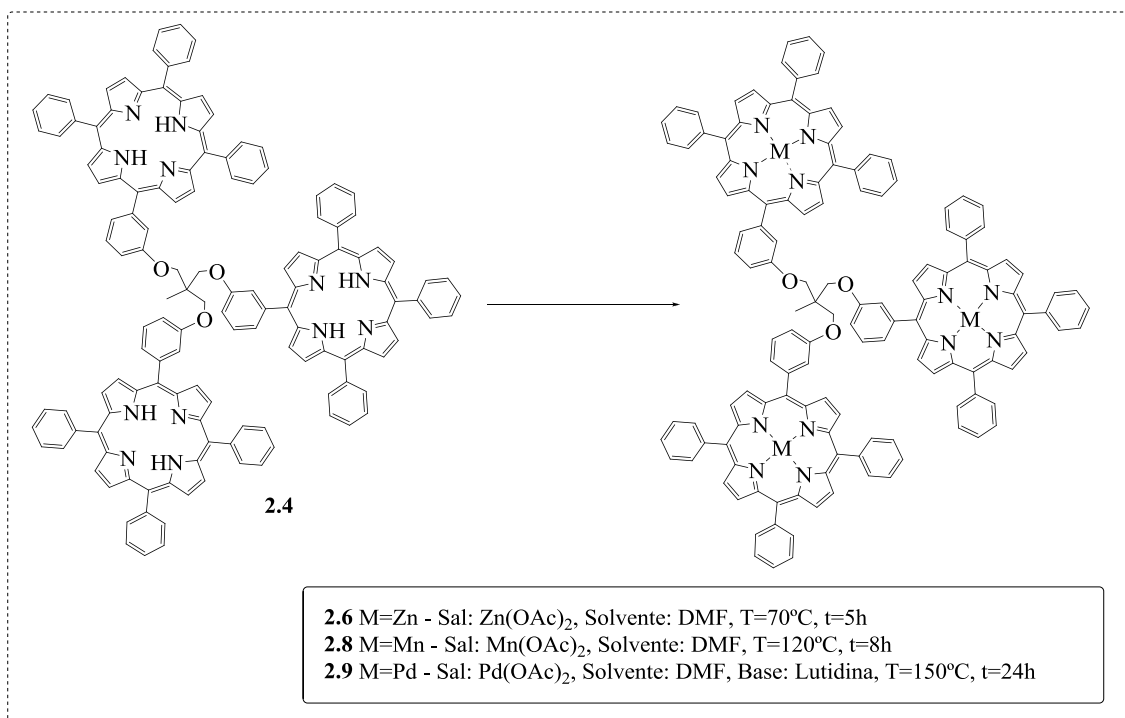
Resumindo, de acordo com o que foi descrito anteriormente, selecionou-se como condições ótimas para a síntese da tríade de porfirinas, o carbonato de céσιο como base, o triol protegido com grupos triflato e a 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-(trifenil) porfirina como cromóforo. Nestas condições, observou-se que para além do composto

pretendido (**2.4**) se obtinha também a correspondente díade (**2.4C**) com um rendimento de apenas 5%. Deve ainda salientar-se que o solvente deve estar bem seco e a reação ser efetuada na ausência de humidade, uma vez que o grupo triflato pode sofrer facilmente hidrólise.

Após a obtenção da tríade pretendida efetuou-se a respetiva caracterização estrutural recorrendo às técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (RMN ^1H) e espectrometria de massa, encontrando-se descrita no capítulo 4.

Síntese de complexos metálicos

Um dos principais objetivos do trabalho apresentado nesta dissertação era a síntese de complexos metálicos de tríades derivadas de porfirinas para posteriormente avaliar a sua potencial aplicação como sensores. Após alguma pesquisa bibliográfica verificou-se o zinco e o manganésio seriam indicados para complexar com as porfirinas da tríade, por serem bons coordenantes de aminas. Além destes metais, selecionou-se também o paládio e a platina uma vez que estes são bons emissores de fosforescência e são bons coordenantes de oxigénio.²⁷⁻³⁰ Dos vários métodos de síntese de complexos metálicos de porfirinas descritos na literatura³¹⁻³⁶, selecionou-se o método de *Adler*³⁶ para a síntese dos complexos metálicos de zinco (II) (**2.6** e **2.7**) e de manganésio (III) (**2.8**), uma vez a utilização de DMF como solvente permite a dissolução tanto do sal metálico como da porfirina e além disso pode atingir temperaturas de 150°C. Iniciaram-se as respetivas reações, dissolvendo a tríade **2.4** em DMF e adicionando o respetivo sal, em excesso, (acetato de zinco (II) ou acetato de manganésio (III)), deixando a 70°C (5 horas) e a 120°C (8 horas) respetivamente e com agitação (Esquema 2.6).


Esquema 2.6

A evolução das reações foi efetuada utilizando espectroscopia de absorção UV/Vis, por observação do desvio da absorção para o vermelho da banda Soret (de 417 para 425nm para a tríade **2.6** e de 417 para 477nm para a tríade **2.8**) e da transformação das quatro bandas Q da tríade de base livre em duas bandas Q (557 e 590nm – tríade **2.6**, 582 e 620nm – tríade **2.8**). Além disso, no caso da tríade de manganésio (III) observou-se também o aparecimento de uma absorvância adicional, entre os 350 e os 400nm (Figura 2.1) devido à ocorrência de transferência de carga do metal para o ligando (do inglês “*metal to ligand charge transfer*”, MLCT), característica das porfirinas de manganésio.

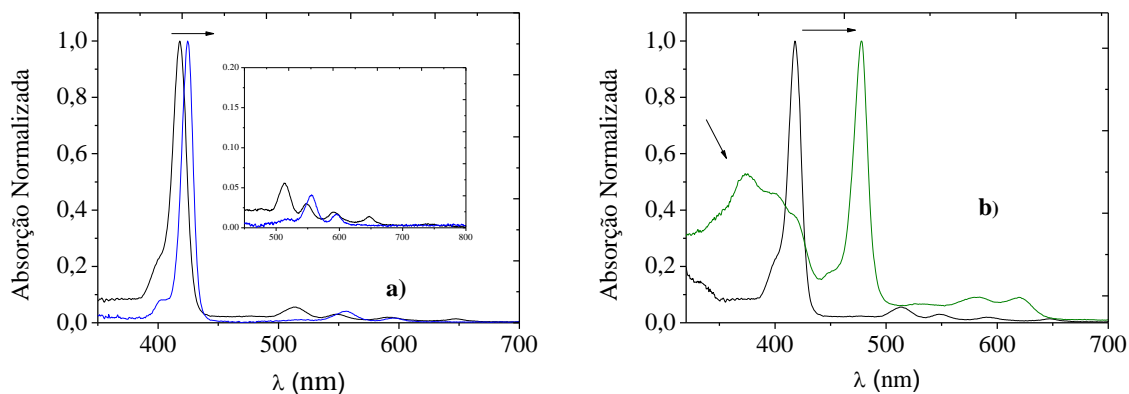
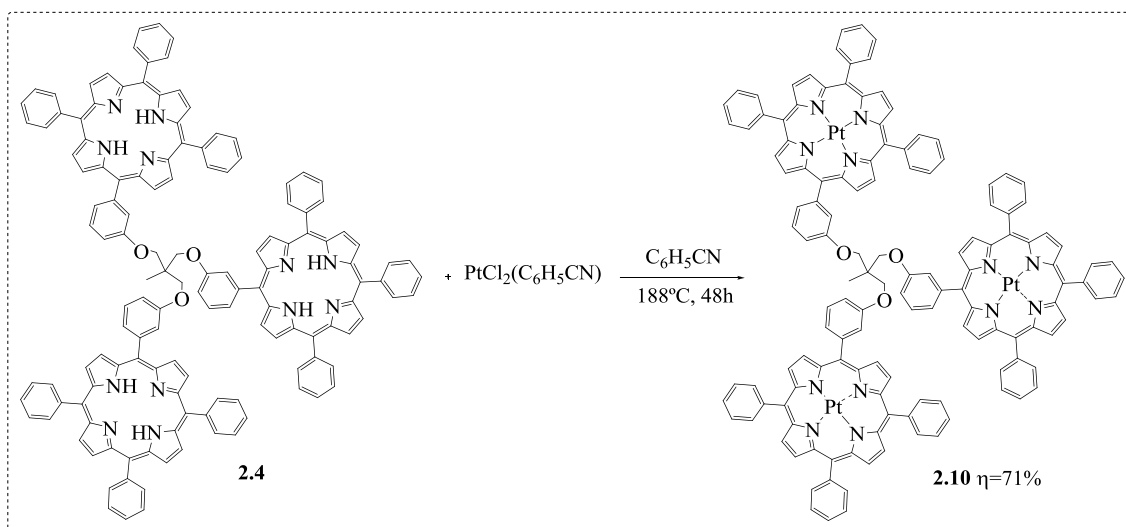


Figura 2.1 – Espectros de absorção UV/Vis de: **a)** Tríade de base livre (preto) e tríade de zinco (II) (azul); **b)** Tríade de base livre (preto) e tríade de manganésio (III) (verde).

Na preparação dos complexos de paládio e platina recorreu-se ao método descrito por *Pereira et al.*³⁰, dissolvendo a tríade em DMF, o respetivo sal metálico (acetato de paládio (II) ou cloreto de platina (II)), algumas gotas de lutidina e aquecendo a uma temperatura de 150°C, em atmosfera inerte. Controlou-se a reação recorrendo de novo à espectroscopia de absorção UV/Vis. Na reação de complexação da tríade **2.4** com acetato de paládio (II) a reação estava completa após 24h. Após este período o complexo metálico foi extraído com CH₂Cl₂/H₂O e após concentração da fase orgânica, o produto foi purificado por cromatografia em coluna de gel de sílica, utilizando CH₂Cl₂ como eluente. Após evaporação e secagem da fração selecionada obteve-se o complexo de paládio **2.9** com um rendimento de 70%.

Ao contrário da síntese do complexo de paládio (II), na preparação do complexo de platina (II) não se observou nenhuma modificação no espectro de absorção UV/Vis, após 24 horas. Este resultado poderá atribuir-se a dois fatores: temperatura baixa para inserir a platina (II) ou ocorrência de hidrólise do PtCl₂ devido à presença de vestígios de água no solvente.

Para ultrapassar o problema de síntese do complexo de platina (II), recorreu-se ao método referido na literatura que utiliza benzonitrilo como solvente.^{34,35} Assim, dissolveu-se a tríade **2.4** em benzonitrilo, adicionou-se cloreto de dibenzonitrilo platina (II) e colocou-se em refluxo, com agitação e em atmosfera inerte. Observou-se por UV/Vis que após 48 horas, a reação estava completa. Isolou-se o produto final por precipitação com metanol e purificou-se através de uma coluna cromatográfica de gel de sílica utilizando como eluente CH₂Cl₂. O rendimento final de produto isolado foi de 71% (Esquema 2.7).



Esquema 2.7

Os complexos metálicos foram caracterizados estruturalmente por RMN ^1H , espectrometria de massa e análise elemental e os dados encontram-se descritos na seção experimental, capítulo 4.

2.2.1 Síntese de Tríades Porfirínicas Mistas

Na seção anterior descreveu-se a síntese de tríades de porfirinas unidas pela ponte 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol. De notar que as tríades obtidas, utilizando a estratégia descrita anteriormente, possuíam na sua constituição três porfirinas iguais. Para alargar o campo de aplicações destes sistemas triméricos, nomeadamente para estudos de transferência de energia intramolecular, seria muito relevante sintetizar tríades porfirínicas contendo duas unidades de porfirinas de base livre e uma na forma de complexo metálico (tríade mista). Para atingir este objetivo decidiu-se utilizar uma ponte contendo dois grupos funcionais diferentes, nomeadamente dois hidroxilo e um carboxilo, Figura 2.2.

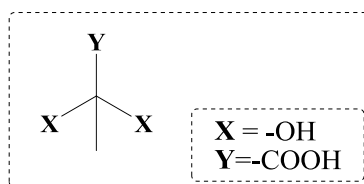
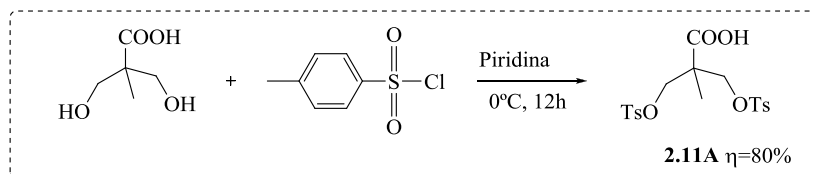


Figura 2.2 - Ponte ácido 2,2-bis(hidroximetil) propanóico utilizada.

A presença de diferentes grupos funcionais na estrutura da ponte permite não só, a ligação seletiva a diferentes macrociclos tetrapirrólicos, mas pode funcionar também, como molécula base para a criação de estruturas dendríméricas. Está bem estabelecido na literatura que uma das estratégias utilizadas na preparação de dendrímeros/polímeros solúveis em compostos orgânicos consiste na introdução de cadeias alquílicas ramificadas na estrutura dos monómeros.³⁷ Foi com base neste conhecimento que nesta seção descrevemos os resultados da síntese de tríades mistas de porfirinas contendo grupos alquilo ramificados na sua estrutura.

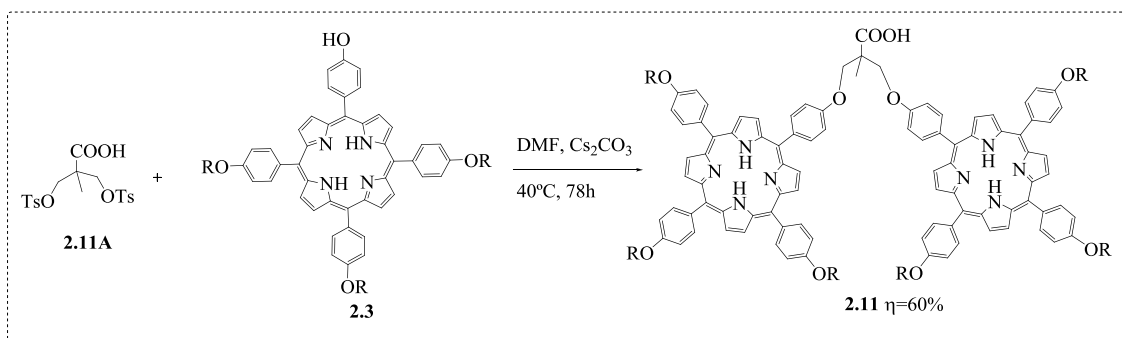
Na síntese dos derivados triflato ou tosilato do ácido 2,2-bis(hidroximetil)propanóico recorreu-se à estratégia de *Hoogenboom et al.*³⁸ que utiliza piridina como solvente e base e uma temperatura de 0°C (Esquema 2.8). Com esta estratégia obteve-se o produto **2.11A** com um rendimento de 80%. É de salientar que

com esta ponte a tentativa de preparação dos derivados triflatos deu sempre rendimentos muito baixos, possivelmente devido à ocorrência de hidrólise durante o isolamento, e por isso utilizou-se o composto **2.11A** como ponte para unir as porfirinas.



Esquema 2.8

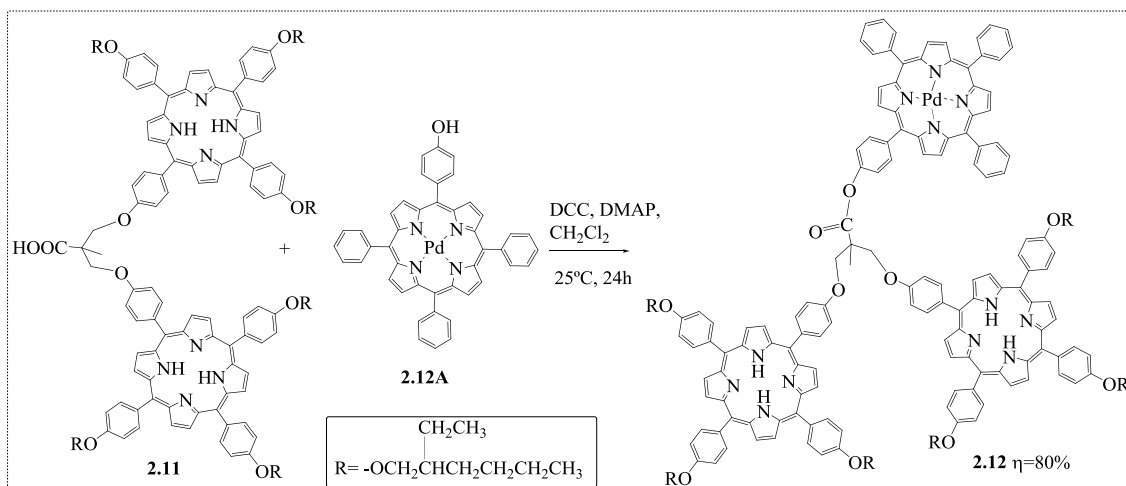
O passo seguinte consistiu na reação de substituição nucleofílica entre os grupos hidroxilo da porfirina **2.3** e a ponte **2.11A**, utilizando a estratégia sintética otimizada previamente na síntese da tríade **2.4**. Com este procedimento obteve-se a díade **2.11** com um rendimento de 55% (Esquema 2.9). De referir, que a seleção da 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil)porfirina deveu-se ao facto de esta ser muito solúvel em solventes orgânicos, devido à presença dos grupos alquilo ramificados, permitindo a criação de uma díade que futuramente poderá ser utilizada como “esqueleto” iniciador de uma nova estrutura dendrímica com elevada solubilidade em compostos orgânicos.



Esquema 2.9

O último passo para obtenção da tríade mista resultou da reação do 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirinato de paládio (II) (**2.12A**) previamente sintetizado, com o grupo carboxilo presente na ponte da díade **2.11**. Selecionou-se o método de esterificação descrito por *Steglich et al.*³⁹, que recorre à *N,N*-diciclo-hexilcarbodiimida (DCC) como agente acoplante e 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como base. Desta forma, dissolveu-se **2.11** e **2.12A** em CH_2Cl_2 com algumas gotas de DMF, adicionou-se o DCC e o DMAP a uma temperatura de 0°C e deixou-se a reação com

agitação, a 25°C e em atmosfera inerte. Observou-se por TLC que após 24 horas a díade **2.11** tinha sido transformada num novo produto. Após evaporação do CH₂Cl₂ purificou-se o produto obtido utilizando cromatografia em gel de sílica e utilizando CH₂Cl₂ e algumas gotas de metanol como eluente. O rendimento de produto isolado foi de 80% e foi efetuada a respetiva caracterização estrutural utilizando RMN ¹H e espectrometria de massa, cujos dados se encontram descritos no capítulo 4.



A reação de esterificação utilizando o DCC e o DMAP mostrou ser bastante eficiente dando origem ao produto pretendido **2.12** com um rendimento de 80%. De notar que a utilização da DCC permite a criação de um intermediário bastante reativo que posteriormente sob ação do DMAP, reage com o 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirinato de paládio (II).

Com o procedimento descrito anteriormente, conseguiu-se por um lado obter uma estrutura em tríade mista, e por outro obter a díade **2.11** contendo porfirinas trialquílicas na sua constituição, que posteriormente pode ser funcionalizada através do grupo carboxilo presente na ponte de modo a criar estruturas dendriméricas complexas e solúveis em diferentes solventes orgânicos.

2.3 Caracterização Fotofísica

No trabalho apresentado neste capítulo, propôs-se a utilização de tríades porfirínicas como potenciais sensibilizadores de aminas. Assim, após a síntese, e antes da apresentação dos estudos efetuados de coordenação com as aminas, efetuou-se a

respetiva caracterização fotofísica e fotoquímica, de modo a comprovar a adequabilidade deste tipo de compostos aos objetivos finais.

2.3.1 Espectroscopia de Absorção e Emissão

Os espectros de absorção de porfirinas são relativamente complexos e têm sido alvo de diversas interpretações levadas a cabo por diferentes autores.⁴⁰⁻⁴³ No entanto o modelo teórico proposto por *Gouterman*⁴⁴, em 1961, tem prevalecido até hoje, uma vez que interpreta de forma relativamente simples as propriedades espectroscópicas dos macrociclos tetrapirrólicos. Genericamente, o espectro de UV/Vis de uma porfirina de base livre é caracterizado pela existência de uma banda com um coeficiente de extinção molar elevado, entre os 400-500nm, e quatro bandas localizadas entre os 500-750nm. De acordo com *Platt*⁴¹, as bandas de menor intensidade são designadas por bandas Q e a de maior intensidade denominada por banda B ou Soret.

O modelo teórico de *Gouterman* faz a interpretação dos espectros de absorção de porfirinas recorrendo a quatro orbitais, duas HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*) designadas por b_1 e b_2 , de simetria a_{2u} e a_{1u} , e duas LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) denominadas por c_1 e c_2 de simetria e_g . De acordo com este autor, pode arbitrar-se um sistema de eixos x e y no plano do anel porfirínico e considerar-se que as transições B_x , B_y , Q_x e Q_y , ocorrem sobre esses eixos. As bandas correspondentes a B_x e B_y têm origem nas transições $b_2 \rightarrow (c_1, c_2)$ enquanto que as Q_x e Q_y nas transições $b_1 \rightarrow (c_1, c_2)$. De referir que as bandas referidas podem ainda ser representadas por $B_x(0,0)$, $B_y(0,0)$, $Q_x(0,0)$ e $Q_y(0,0)$, uma vez que as transições se efetuam entre o nível vibracional zero do estado fundamental e o nível vibracional zero do estado excitado, contudo poderá ainda aparecer um *overtone* vibrónico nas bandas Q surgindo as transições $Q_x(0,1)$ e $Q_y(0,1)$.

A previsão teórica do espectro de absorção de uma porfirina de base livre, indica que deveriam aparecer duas bandas B. Contudo experimentalmente verifica-se que o espectro apenas apresenta uma banda deste tipo, uma vez que a diferença energética entre B_x e B_y é pequena, aparecendo estas duas bandas na forma de apenas uma banda ligeiramente alargada.⁴⁴ Recentemente, têm sido efetuados alguns estudos teóricos utilizando a teoria da funcional da densidade (do inglês “*Density Functional Theory*”),

que acrescentam à teoria das quatro orbitais a confirmação de que as transições $b_1 \rightarrow c_1$ e $b_1 \rightarrow c_2$ são iso-energéticas.^{45,46}

Contrariamente, ao que acontece com as porfirinas de base livre, as metaloporfirinas apresentam apenas uma banda B e duas Q, uma vez que a introdução do metal na porfirina aumenta a simetria do anel, passando de D_{2h} para D_{4h} . Esta mudança de simetria tem implicações diretas na degeneração das orbitais HOMO e LUMO envolvidas nas transições eletrónicas que originam as bandas do espectro de absorção destes compostos.⁴⁷ Na Figura 2.3, apresenta-se uma proposta de diagrama energético representando as transições que ocorrem para as porfirinas e para as metaloporfirinas.

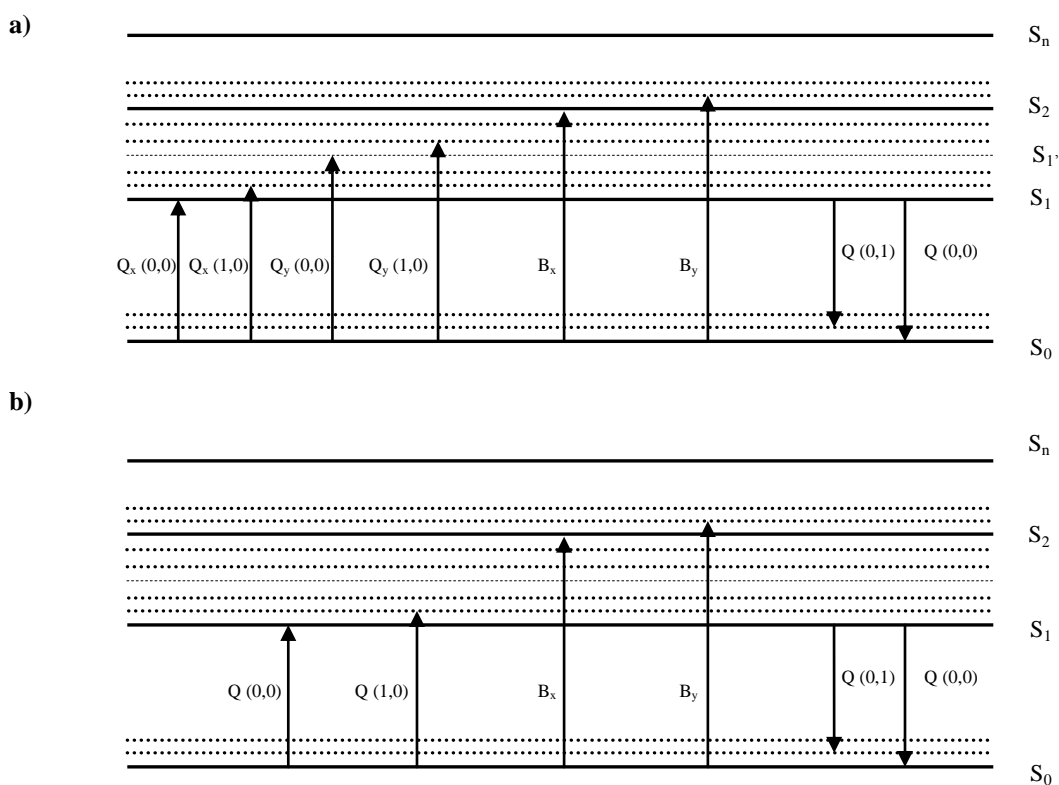


Figura 2.3 – Proposta de diagrama energético representando as transições que dão origem às bandas Q e B: **a)** Porfirinas; **b)** Metaloporfirinas.

De acordo com *Gouterman*⁴⁴, as metaloporfirinas podem ser classificadas como regulares ou irregulares, dependendo da influência que o metal tem no seu espectro eletrónico. Nas regulares, o metal tem um ligeiro efeito no espectro de absorção, que é explicado pelo facto da perturbação entre o metal e as orbitais d vazias (d^0) ou completas (d^{10}) e os eletrões π do anel ser pequena, classificando-se o espectro como sendo *normal* (por exemplo porfirinas de zinco (II)). Contrariamente, nas irregulares, a

interação entre a orbital **d** do metal, com configuração d^n $1 \leq n \leq 9$, e os elétrons π da porfirina é pronunciado, alterando consideravelmente as características do espectro de absorção. Neste caso, dependendo do efeito, os espectros de absorção podem ser classificados como *hipso* (por exemplo porfirinas de níquel (II), ferro (II), paládio (II) e platina (II)), se o espectro for semelhante ao *normal* mas com as bandas desviadas para o azul (*efeito hipsocrômico*) ou *hiper* (por exemplo porfirinas de manganésio (III), estanho (II)), se para além do desvio das bandas para o vermelho (*efeito batocrômico*), apresentar bandas de absorção extra, na região entre os 320-400nm.^{44, 48}

A caracterização fotofísica dos compostos sintetizados foi iniciada utilizando espectroscopia de absorção UV/Vis. Assim, fez-se a aquisição dos espectros de absorção da TPPOH_m, da díade e da tríade de base livre de forma a comparar se o espectro era afetado pela presença de mais do que uma porfirina. Tal como é observado na Figura 2.4 os espectros são semelhantes e apresentam uma estrutura do tipo *etio*, de acordo com a classificação proposta por *Stern et al*^{49,50}.

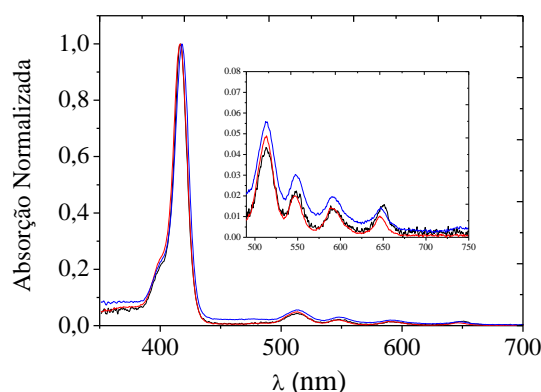


Figura 2.4 – Espectros de UV/Vis da TPPOH_m (preto), díade (vermelho) e tríade (azul) em THF.

Seguidamente, determinaram-se os coeficientes de absorção molar de cada uma das entidades, utilizando a lei de Beer-Lambert,

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lc$$

Equação 2.1

Sendo $\epsilon(\lambda)$ o coeficiente de absorção molar (em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c a concentração das espécies absorventes (em mol L^{-1}) e l o comprimento do caminho de absorção (espessura do meio absorvente em cm). Esta lei pode ser considerada como sendo a

junção entre duas leis, a de *Lambert* que refere que a proporção de luz absorvida por um meio é independente da intensidade inicial, e a de *Beer* que afirma que a quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração das espécies absorventes.⁵¹ Assim, prepararam-se as soluções da TPPOH_m (**2.1**), da díade (**2.4C**) e da tríade (**2.4**) em THF com concentrações entre 10⁻⁵-10⁻⁷ M e efetuaram-se os respetivos espectros de absorção. Posteriormente, representaram-se graficamente os valores das absorções máximas correspondentes a cada banda do espectro de UV/Vis, em função da concentração e verificou-se que nos três casos, o ajuste correspondia a uma reta do tipo y=mx, obtendo-se os coeficientes de absorção (ϵ) a partir do respectivo declive. De referir que a observação deste comportamento linear permite concluir que não existe agregação no intervalo de concentrações estudado. Os valores de ϵ obtidos apresentam-se na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Coeficiente de absorção molar (ϵ) da TPPOH_m (**2.1**), díade (**2.4C**) e tríade (**2.4**), em THF.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm), ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)				
	B(0-0) 417nm	Q_y(1-0) 513nm	Q_y(0-0) 548nm	Q_x(1-0) 589nm	Q_x(0-0) 650nm
TPPOH_m 2.1	1,19×10 ⁵	7,21×10 ³	3,39×10 ³	2,07×10 ³	1,78×10 ³
	B(0-0) 417nm	Q_y(1-0) 514nm	Q_y(0-0) 548nm	Q_x(1-0) 590nm	Q_x(0-0) 646nm
Díade 2.4C	2,34×10 ⁵	1,10×10 ⁴	4,66×10 ³	3,26×10 ³	2,06×10 ³
	B(0-0) 418nm	Q_y(1-0) 514nm	Q_y(0-0) 548nm	Q_x(1-0) 591nm	Q_x(0-0) 648nm
Tríade 2.4	6,99×10 ⁵	3,06×10 ⁴	1,42×10 ⁴	8,72×10 ³	6,34×10 ³

* A determinação dos coeficientes de absorção molar foi repetida três vezes e o erro associado às medidas foi de aproximadamente 10%.

Comparando os valores obtidos e apresentados na Tabela 2.2 observa-se que os valores dos ϵ referentes à tríade **2.4** são superiores aos obtidos para TPPOH_m (**2.1**), possivelmente devido a redução na simetria da tríade.

Tal como foi referido no caso das metaloporfirinas a presença de um metal no centro do macrociclo, afeta de forma determinante o respetivo espectro de absorção, na medida em que ocorre um aumento de simetria do anel porfirínico, relativamente às porfirinas de base livre e também devido à existência de acoplamento spin-orbital entre

os elétrons π do macrociclo e os elétrons do metal central.^{48,52} Na Figura 2.5 encontram-se os espectros de absorção dos complexos metálicos da tríade porfirínica **2.4** utilizando THF como solvente.

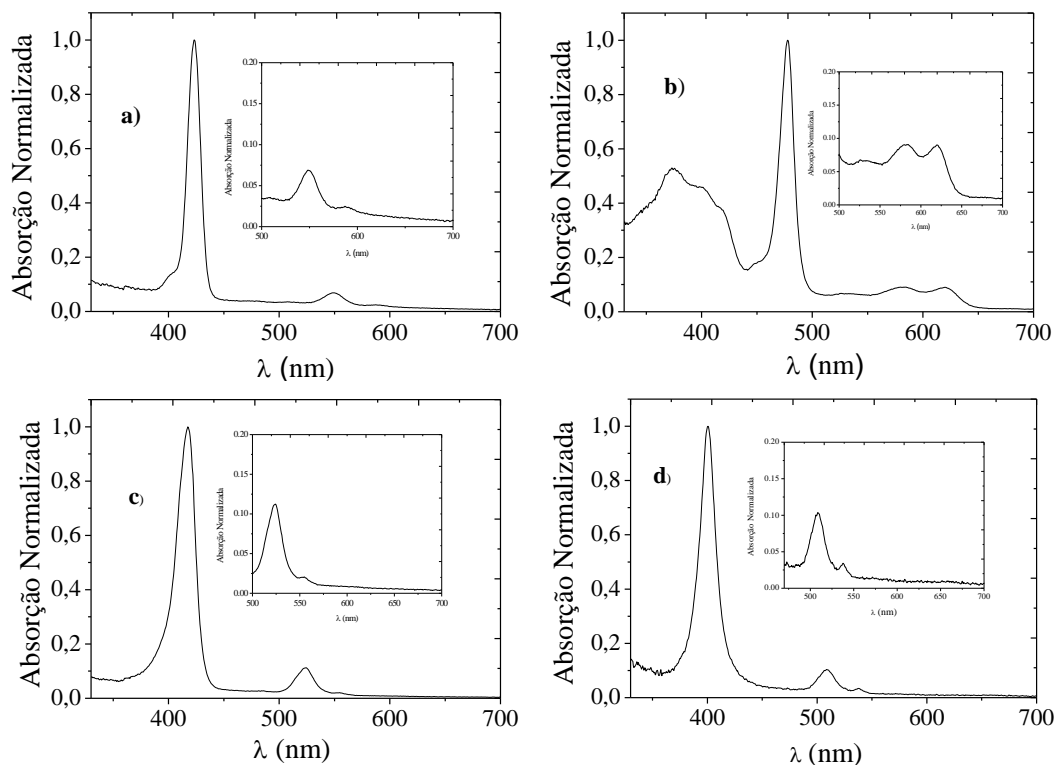


Figura 2.5 – Espectros de absorção normalizados: **a)** Complexo de zinco (II) (**2.6**); **b)** Complexo de manganésio (III) (**2.8**); **c)** Complexo de paládio (II) (**2.9**); **d)** Complexo de platina (II) (**2.10**).

Analisando os espectros de absorção apresentados na Figura 2.5, observa-se que no caso da tríade de zinco, o espectro apresenta a banda Soret a 424nm e duas bandas Q a 555nm e a 595nm, respectivamente. Neste caso, tal como descrito na literatura^{47,53}, a interação das orbitais atômicas do zinco com as orbitais moleculares π da porfirina, não é muito forte, sendo o respetivo espectro de absorção e de emissão, afetado essencialmente pelos elétrons π do macrociclo tetrapirrólico. Neste caso, o espectro de absorção é classificado como sendo *normal*. Por outro lado, no caso da tríade de paládio e de platina, verifica-se um desvio para comprimentos de onda inferiores (efeito hipsocrômico) da Soret e das bandas Q, comparativamente ao espectro de absorção da tríade de base livre, classificando-se este espectro como sendo do tipo *hipso*.^{44,48} Este desvio pode ser interpretado como sendo uma indicação da ocorrência de uma interação forte entre as orbitais do metal d_{π} (d_{xz} , d_{yz}) e a orbital $e_g(\pi^*)$ da porfirina. Como consequência, ocorre um aumento da separação entre as orbitais LUMO e as orbitais

HOMO da porfirina, ocorrendo transições eletrônicas a comprimentos de onda mais baixos.^{47,54}

No Figura 2.5 b) é apresentado o espectro de absorção do complexo de manganésio (III) da tríade **2.4**. Comparando com o espectro obtido para a tríade de base livre **2.4**, observa-se uma banda adicional a 370nm e um desvio de 56nm da banda Soret (de 418 nm para 474nm). De facto, comparando com os espectros de absorção das outras tríades metálicas, verifica-se que o espectro é bastante diferente. O ião metálico Mn(III), possui elétrons nas orbitais com simetria e energia apropriadas para que ocorram transições de transferência de carga entre o metal e o ligando, neste caso a porfirina.^{55,56} Além disso, as orbitais d_{xz} e d_{yz} têm energias próximas da orbital $e_g(\pi^*)$ da porfirina, o que faz com que ocorra uma forte interação entre as orbitais π , aumentando a intensidade das bandas relativas à transferência de carga^{47,57}, com a sua consequente observação a comprimentos de onda entre os 320-400nm. O desvio batocrômico observado pode ser atribuído à presença de Mn(III) que provoca uma redução da separação entre as orbitais HOMO e LUMO da porfirina.⁵⁸⁻⁵⁷ O espectro de absorção deste género de complexos é classificado como sendo do tipo *hyper*.^{44,48}

Para completar a caracterização a nível da absorção, determinaram-se os coeficientes de extinção molares em THF dos complexos metálicos das tríades, utilizando soluções com concentrações compreendidas entre 10^{-5} - 10^{-7} M (Tabela 2.3). Comparando os valores obtidos para os valores de ϵ os diferentes complexos metálicos das tríades, observa-se que a tríade **2.8** apresenta os valores mais baixos, uma vez que a absorção deste complexo é também influenciada por transições resultantes de transferência de carga entre o metal e a porfirina.⁵⁵

Tabela 2.3 – Coeficiente de absorção molar (ϵ) do complexo de zinco (II) (2.6), complexo de manganésio (III) (2.7), complexo de paládio (II) (2.8) e complexo de platina (II) (2.9), em THF.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm), $\epsilon(\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$		
	B(0-0)	Q(1-0)	Q(0-0)
Complexo de zinco (II) 2.6	424	555	595
	$2,57 \times 10^5$	$1,13 \times 10^4$	$4,00 \times 10^3$
Complexo de manganésio (III) 2.8	474	583	619
	$1,11 \times 10^4$	$1,05 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$
Complexo de paládio (II) 2.9	414	522	552
	$2,48 \times 10^5$	$2,72 \times 10^4$	$2,78 \times 10^3$
Complexo de platina (II) 2.10	400	508	537
	$1,39 \times 10^5$	$1,26 \times 10^4$	$3,03 \times 10^3$

* A determinação dos coeficientes de absorção molar foi repetida três vezes e o erro associado às medidas foi de aproximadamente 10%.

Na Figura 2.6 encontra-se representado o diagrama de *Jablonski*, onde estão apresentados todos os processos radiativos e não radiativos de desativação do estado excitado.

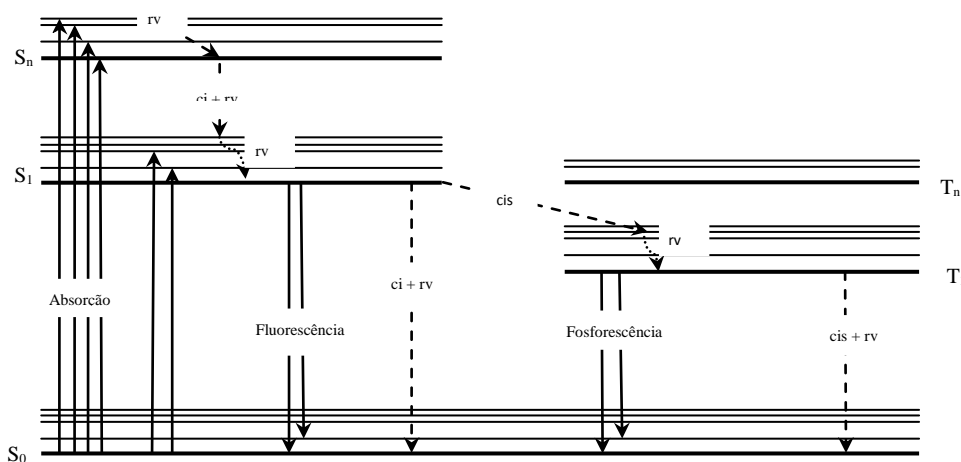


Figura 2.6 – Diagrama de *Jablonski* indicando os processos fotofísicos: fluorescência, fosforescência, conversão interna (ci), conversão intersistemas (cis) e relaxação vibracional (rv). As setas a cheio indicam os processos radiativos e as setas a tracejado indicam os processos não radiativos.

De acordo com a regra de *Kasha*⁶⁰, a emissão de fótons ocorre apenas a partir do estado vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado (S₁ ou T₁). No

caso específico das porfirinas esta regra verifica-se e, os espectros de fluorescência apresentam bandas de emissão do tipo Q e não do tipo Soret, uma vez que não ocorre emissão a partir de estados eletrônicos superiores ao estado S_1 . Assim, quando a transição é obtida entre o nível vibracional mais baixo do estado excitado e o nível vibracional mais baixo do estado fundamental, gera-se uma banda Q(0,0) que no respetivo espectro de fluorescência é identificada como a banda de maior energia. Por outro lado, as transições que se verificam para níveis vibracionais superiores ao do estado fundamental dão origem a uma banda do tipo Q(0,n), onde n representa o estado vibracional do estado fundamental para o qual se dá a transição ($n=0,1,2,\dots$).⁶¹

Após a obtenção dos dados relativos à absorção dos compostos referidos neste capítulo, prosseguiu-se a respetiva caracterização utilizando espectroscopia de emissão de fluorescência. Assim, fez-se a aquisição em THF dos espectros de emissão e excitação de fluorescência, a 25°C, da TPPOH_m (**2.1**), da díade (**2.4C**), da tríade de base livre (**2.4**) e do complexo de zinco (II) (**2.6**) (Figura 2.7).

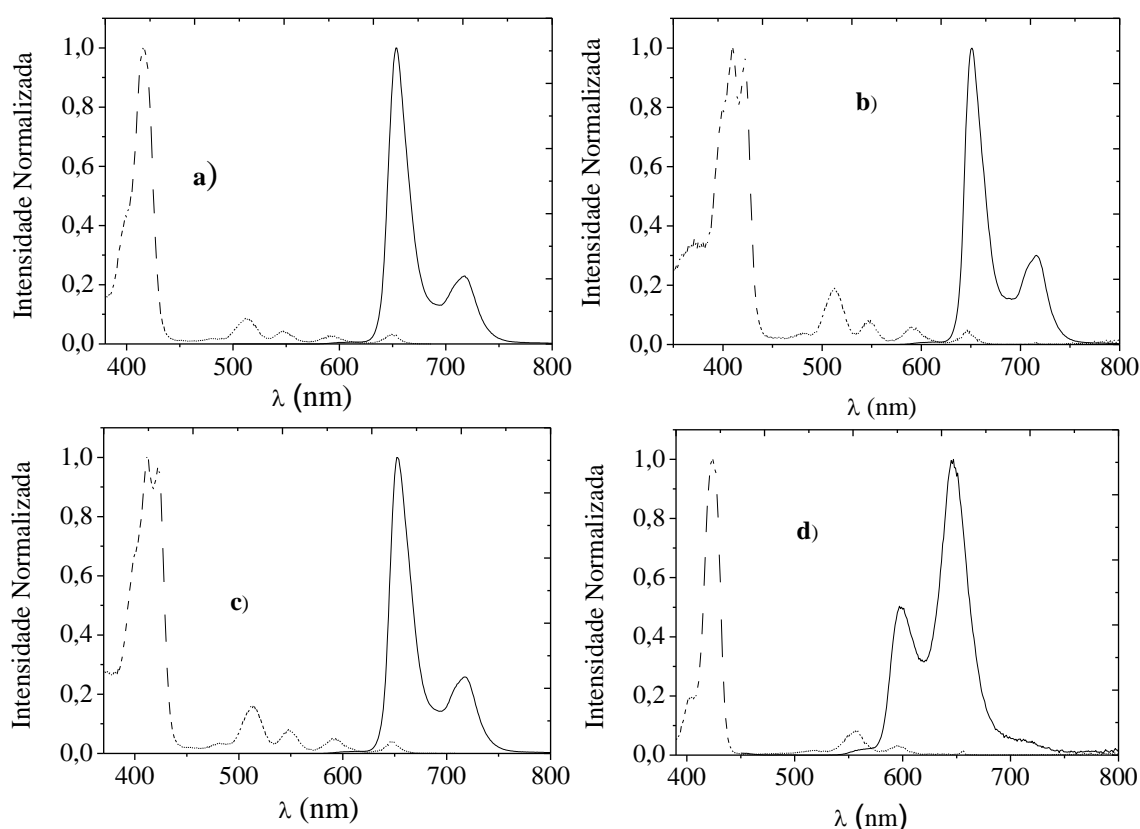


Figura 2.7 - Espectros de emissão (a cheio) e excitação (a tracejado) da: **a)** TPPOH_m, **2.1**, ($\lambda_{exc}=417$ nm, $\lambda_{emi}=719$ nm); **b)** Díade, **2.4C**, ($\lambda_{exc}=417$ nm, $\lambda_{emi}=716$ nm); **c)** Tríade, **2.4**, ($\lambda_{exc}=418$ nm, $\lambda_{emi}=717$ nm); **d)** Complexo de zinco (II), **2.6**, ($\lambda_{exc}=424$ nm, $\lambda_{emi}=656$ nm).

Comparando os espectros de emissão de fluorescência a), b) e c) conclui-se que são semelhantes, o que está em concordância com os resultados obtidos utilizando espectroscopia de absorção UV/Vis. Em ambos os casos, verifica-se que a banda correspondente à transição Q(0,0) é superior em intensidade comparativamente à da transição Q(0,1) e que os comprimentos de onda de emissão máximos são semelhantes. Esta semelhança nos espectros de emissão/absorção é uma indicação de que no caso da tríade e da díade, não existe acoplamento eletrônico entre as unidades porfirínicas individuais.⁶² No caso do espectro de emissão de fluorescência do complexo de zinco (II) (2.6), observa-se um desvio para comprimentos de onda mais baixos, comparativamente à tríade de base livre. Além disso, verifica-se que a banda Q(0,0) tem intensidade inferior em relação à banda Q(0,1). Em todos os casos referidos, o espectro de emissão é a imagem num espelho do espectro de absorção e a existência de um desvio de Stokes da banda Q(0,0) relativamente baixo indica a presença de uma estrutura rígida.⁵¹

A complexação de porfirinas com átomos pesados dá origem a mudanças significativas nos parâmetros fotofísicos⁵² devido a um aumento do cruzamento intersistemas, derivado do aumento das interações spin-orbital provocado pelo efeito do átomo pesado interno e pela participação das orbitais $e_g(\pi^*)$ da porfirina e as orbitais d do metal, na mistura eficiente dos estados singlete e tripleto.^{35,63,64} Como consequência, este tipo de porfirinas tornam-se boas emissoras a partir do estado tripleto, podendo a desativação do estado excitado ocorrer pela emissão de fosforescência. Na Figura 2.8 são apresentados os espectros de emissão de fluorescência/fosforescência para o complexo de paládio (II) (2.9) e o espectro de emissão de fosforescência do complexo de platina (II) (2.10).

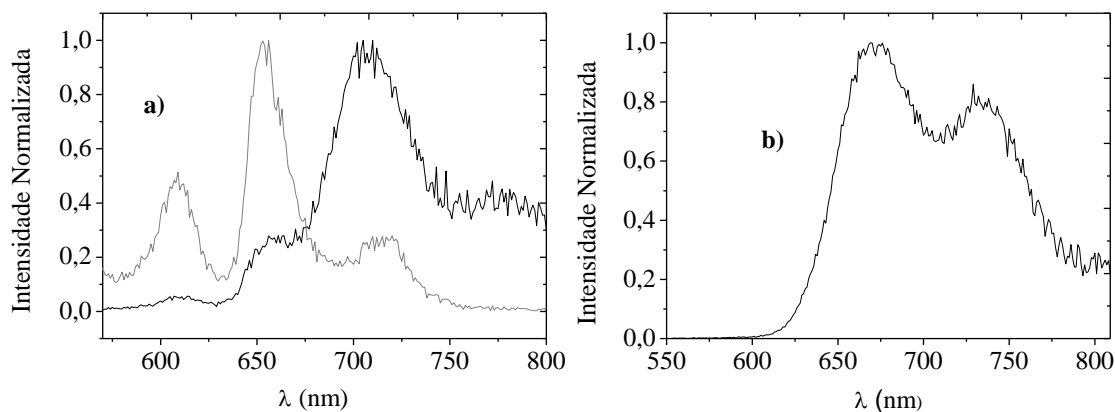


Figura 2.8 – a) Espectro normalizado de luminescência total da tríade **2.9** em THF desarejado ($\lambda_{exc}=417\text{nm}$) (a cinzento); Espectro normalizado de fosforescência da tríade **2.9** em THF desarejado ($\lambda_{exc}=417\text{nm}$) (a preto); b) Espectro normalizado de emissão de fosforescência da tríade **2.10** em THF desarejado com $\lambda_{exc}=401\text{nm}$.

Com a tríade **2.9** foi possível observar fluorescência e fosforescência, contudo com a tríade **2.10** apenas se observou fosforescência, uma vez que a platina por ser um átomo mais pesado que o paládio faz com que a desativação do estado excitado seja essencialmente por emissão de fosforescência.

Com a tríade porfirínica de manganésio (III), não foi possível obter o espectro de luminescência. De acordo com a literatura⁶⁵, as metaloporfirinas de manganésio (III) apresentam um comportamento não emissivo, uma vez que se verifica supressão dos estados excitados (π,π^*) do macrociclo tetrapirrólico, para estados de mais baixa energia derivados de transferência de carga entre o metal e porfirina.

2.3.2 Parâmetros Fotofísicos

A caracterização dos estados excitados de uma molécula requer a determinação de alguns parâmetros fotofísicos, nomeadamente o rendimento quântico de fluorescência (Φ_F), a energia do estado singuleto (E_S), a energia do estado tripleto (E_T), o tempo de vida de fluorescência (τ_F), o tempo de vida do estado tripleto (τ_T) e a constante de velocidade da reação de supressão (k_q).

Para o cálculo do rendimento quântico de fluorescência seguiu-se a metodologia proposta por *Parker et al.*⁶⁶, em que se compara o espectro de fluorescência da amostra com o de uma referência, cujas características fotofísicas sejam conhecidas, e cuja absorção ocorra na mesma gama de comprimentos de onda da amostra. Assim, selecionou-se a TPP (previamente sintetizada utilizando o método do nitrobenzeno¹⁶)

como padrão fluorescente e prepararam-se soluções da TPP em tolueno ($\phi_F=0,11^{67}$) e da TPPOH_m, da díade, da tríade **2.4**, **2.6**, **2.9** e **2.10** em THF, de forma a apresentarem um espectro de absorção com uma absorvância máxima a 419nm. Posteriormente, diluíram-se todas as soluções num fator de 1/10 de modo a obter absorvâncias máximas de ~0,02 e efetuaram-se os respetivos espectros de emissão. O rendimento quântico de fluorescência foi obtido, através da comparação da área de integração do espectro de emissão da referência com os respetivos compostos em estudo, utilizando a Equação 2.2. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 2.5 e irão ser discutidos posteriormente.

$$\frac{\Phi_F(\text{composto})}{\Phi_F(\text{referência})} = \frac{\text{área}(\text{composto})}{\text{área}(\text{referência})} \times \frac{\text{Abs}(\text{referência})}{\text{Abs}(\text{composto})} \times \frac{n^2(\text{composto})}{n^2(\text{referência})}$$

(Equação 2.2)

Nesta equação n é o índice de refração do solvente no qual se encontra dissolvido o composto ou a referência e Abs é a absorvância medida no comprimento de onda de excitação.

A determinação dos tempos de vida de fluorescência foi efetuada, adquirindo os decaimentos de fluorescência a $\lambda_{exc}=423\text{nm}$, utilizando instrumentação de espectroscopia de contagem de monofotão de picosegundos (TCSPC), de construção própria⁶⁸. As soluções das tríades (**2.4**, **2.6**, **2.9**, **2.10**), da díade (**2.4C**) e da TPPOH_m (**2.1**) foram preparadas em THF e a absorvância foi acertada até aproximadamente 0,2. Na Figura 2.9 são apresentados os decaimentos de fluorescência obtidos para a TPPOH_m (**2.1**), díade (**2.4C**), tríade de base livre (**2.4**) e complexo de zinco (II) (**2.6**).

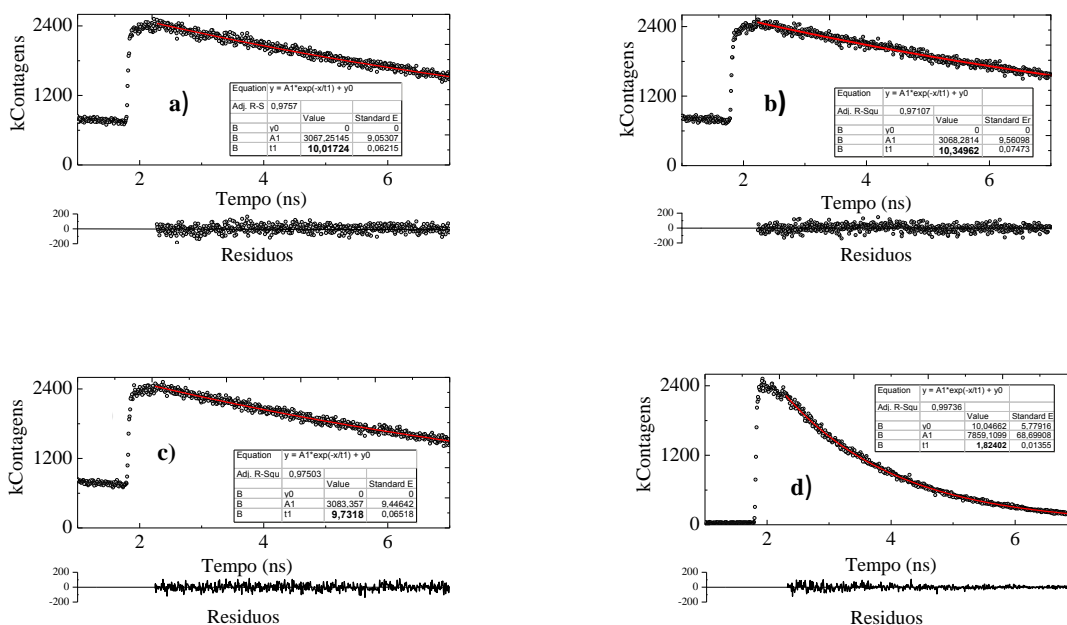


Figura 2.9 – Decaimentos de fluorescência adquiridos a 652nm, com um $\lambda_{exc} = 423\text{nm}$, e tempo de escala 8,1 ps/ch, em THF: **a)** TPPOH_m, **2.1**; **b)** Díade, **2.4C**; **c)** Tríade, **2.4**; **d)** Complexo de zinco (II), **2.6**.

Os decaimentos de fluorescência foram desconvoluídos utilizando o programa *OriginPro 8*⁶⁹ e verificou-se pela análise dos valores de R^2 que todos os decaimentos são mono-exponenciais. Analisando os valores obtidos e apresentados na Tabela 2.4 verifica-se que no caso da TPPOH_m (**2.1**), díade (**2.4C**) e tríade (**2.4**), os valores dos respectivos tempos de vida de fluorescência são similares ($\tau_F \approx 10\text{ns}$). Por outro lado, verifica-se que com a inserção de metal na porfirina ocorre uma diminuição do tempo de vida de fluorescência ($\tau_F(\mathbf{2.6})=1,74\text{ns}$ e $\tau_F(\mathbf{2.9})=0,0135\text{ns}$), o que está de acordo com o facto de ocorrer um processo de desativação não radiativa a competir com a emissão de fluorescência (ver Tabela 2.4).⁶¹ De notar, que não foi possível observar o decaimento para do complexo de platina (II) (**2.10**), uma vez que o processo de cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_n$) pode ser o processo dominante de desativação do estado singuleto excitado.^{63, 70}

Após a caracterização a nível da emissão a partir do primeiro estado singuleto excitado, utilizou-se a técnica de fotólise por relâmpago⁷¹ para estudar as características de absorção do primeiro estado tripleto dos complexos metálicos de zinco (II) (**2.6**), paládio (II) (**2.9**) e platina (II) (**2.10**), bem como os respetivos tempos de vida do estado tripleto na ausência e presença de oxigénio. Assim, fez-se a aquisição dos espectros da

diferença de absorção transiente S_1-T_n (Figura 2.10) excitando na segunda harmónica do laser (532 nm), tendo previamente acertado as absorvâncias das soluções a aproximadamente 0,2 neste comprimento de onda.

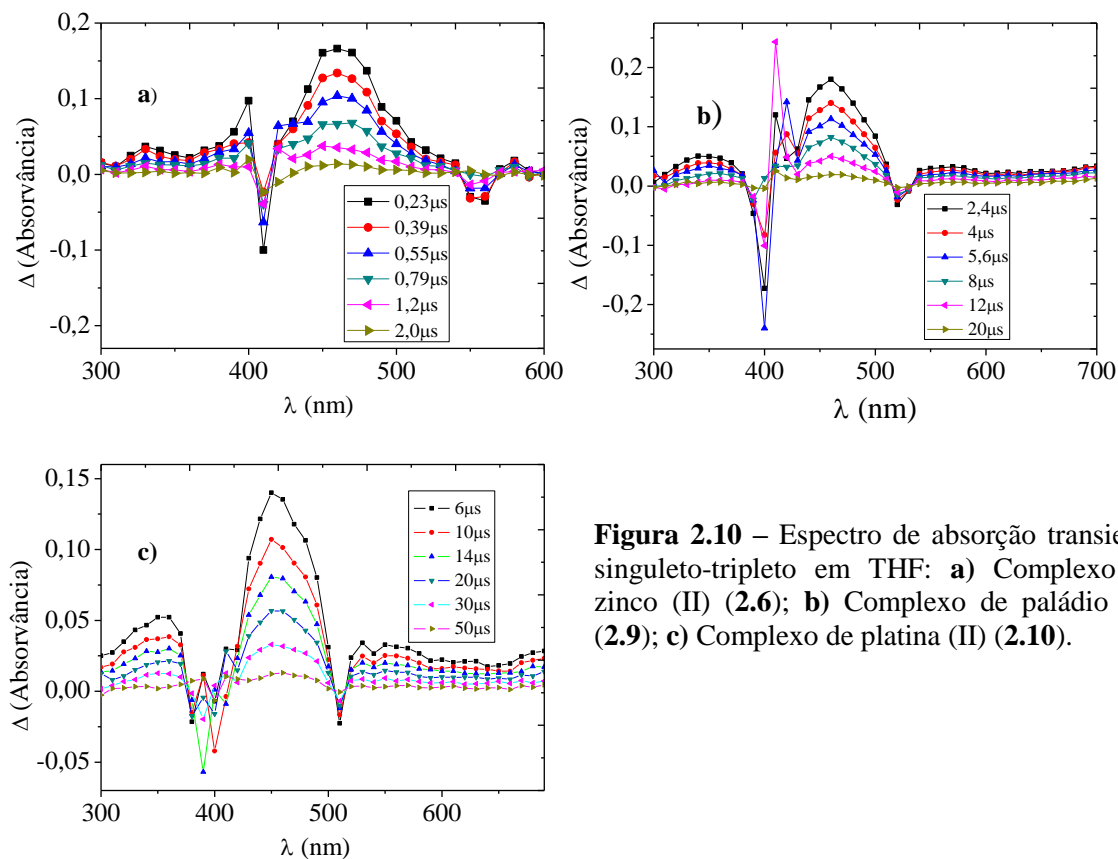


Figura 2.10 – Espectro de absorção transiente singuleto-triplete em THF: **a)** Complexo de zinco (II) (2.6); **b)** Complexo de paládio (II) (2.9); **c)** Complexo de platina (II) (2.10).

Tal como descrito na literatura para porfirinas monoméricas^{52,72-75} o espectro de absorção transiente singuleto-triplete das tríades complexadas, apresenta duas depleções, correspondentes às bandas Soret e Q do espectro de absorção, no estado fundamental, e duas bandas aparentes de absorção do estado tripleto principais entre 300-370nm e 450-500nm.

Na Figura 2.11 apresentam-se os decaimentos do estado tripleto (T_n-T_1) do complexo de zinco (II) (2.6), de paládio (II) (2.9) e platina (II) (2.10), na ausência de oxigénio.

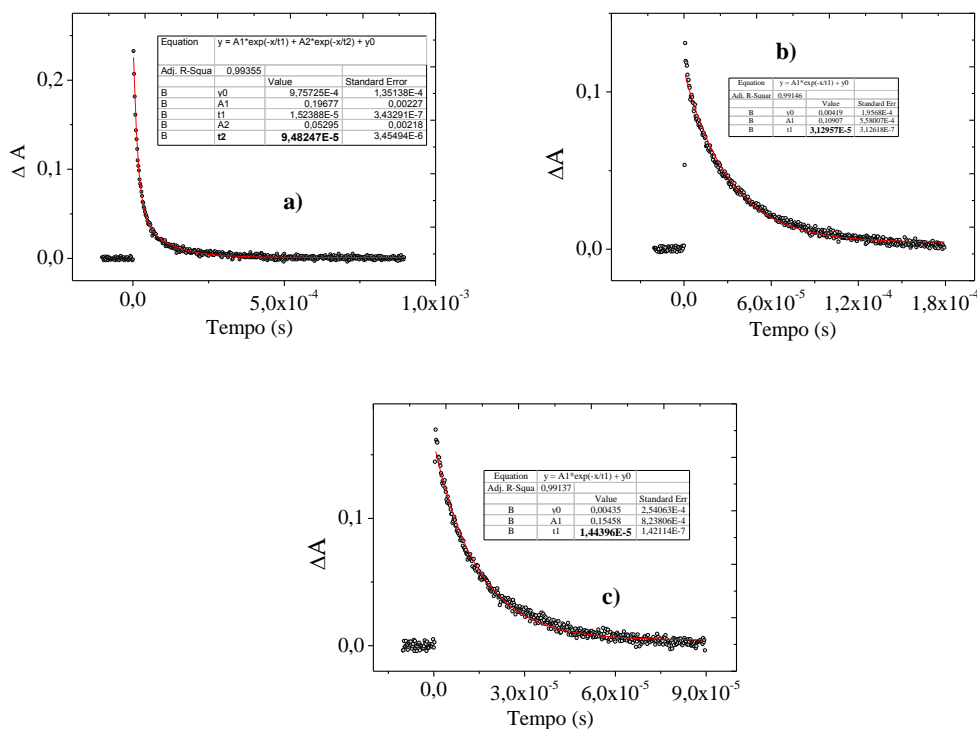


Figura 2.11 – Decaimento do estado tripleto a 532nm, na ausência de O_2 , em THF: **a)** Complexo de zinco (II) (2.6); **b)** Complexo de paládio (II) (2.9); **c)** Complexo de platina (II) (2.10).

Os decaimentos dos complexos **2.9** e **2.10** foram ajustados utilizando uma exponencial. No caso do complexo **2.6**, foi necessário utilizar duas exponenciais, contudo, a componente longa é a que domina o processo. Tal como previsto, pelo efeito do átomo pesado, o tempo de vida do estado tripleto do complexo de zinco (II) é superior ($\tau_T(N_2)=94,8\mu s$) comparativamente ao obtido com os outros complexos (**2.9** - $\tau_T(N_2)=30,1\mu s$; **2.10** - $\tau_T(N_2)=14,3\mu s$). Na Tabela 2.4 apresentam-se também os valores dos tempos de vida do estado tripleto na presença de oxigénio, bem como todos os parâmetros fotofísicos determinados.

Tabela 2.4 – Parâmetros fotofísicos da TPPOH_m (**2.1**), díade (**2.4C**), tríade de base livre (**2.4**) e os respectivos complexos metálicos (**2.6**, **2.9** e **2.10**) em THF e a 25°C.

	Fluorescência		Fosforescência		E _s /eV	E _T /eV	Φ _F	τ _F (O ₂)/ns	τ _T (N ₂)/μs	τ _T (O ₂)/μs	k _q /M ⁻¹ s ⁻¹
	Q(0-0)	Q(0-1)	Q(0-0)	Q(0-1)							
2.1	653	718	---	---	2,04	---	0,066±0,006	10,0±1	---	---	---
2.4C	651	716	---	---	2,05	---	0,073±0,007	10,3±1	---	---	---
2.4	652	718	---	---	2,00	---	0,085±0,009	9,7±1	---	---	---
2.6	603	657	---	---	2,17	---	0,05±0,006	1,74 ±0,2	94,8 ±10 ^a	0,494 ±0,02	2,03×10 ⁸
2.9	609	661	710	772	2,19	1,83	0,01±0,0002	0,0135 ±0,003	30,1±3	0,084 ±0,001	1,20×10 ⁹
2.10	---	---	667	771	2,27 ^b	1,95	≤0,009 ±0,001 ^c	---	14,3±2	0,080 ±0,002	1,25×10 ⁹

^a Observou-se uma componente mais curta com um tempo de vida de 15,2μs. ^b Valor estimado

^c Luminescência total

De uma forma genérica e tal como foi referido anteriormente, a TPPOH_m, a díade e a tríade de base livre apresentam espectros de fluorescência com comprimentos de onda máximos de emissão semelhantes. Contudo, o valor do rendimento quântico tem um ligeiro aumento da porfirina **2.1** (Φ_F=0,066) para a tríade **2.4** (Φ_F=0,085), apesar de o tempo de vida de fluorescência ser constante. Esta observação pode ser devida a um ligeiro decréscimo do tempo de vida radiativo, que baseado na relação de *Strickler-Berg*⁷⁶ é consistente com o aumento observado no coeficiente de extinção molar (Tabela 2.2).

Comparando os λ_{máx} de emissão da tríade **2.4** com os valores obtidos com os complexos metálicos **2.6** e **2.9**, verificou-se um desvio para o azul (de 615nm e 718nm (**2.4**), para 603nm e 657nm (**2.6**) e para 609nm e 661nm (**2.9**)). Além disso, observou-se um decréscimo do valor do Φ_F, de acordo com a seguinte ordem: Φ_{F(2.4)}> Φ_{F(2.6)}> Φ_{F(2.9)}> Φ_{F(2.10)}, o que está de acordo com o efeito do átomo pesado⁶⁴ e com os valores publicados na literatura para porfirinas monoméricas.⁶⁴ De notar que, o valor obtido para o rendimento quântico de fluorescência do complexo **2.9** é ligeiramente superior ao esperado, devido à presença de 3-4% de tríade de base livre ou então devido à presença de fluorescência retardada (do inglês “*delayed fluorescence*”), o que está de acordo com a banda de emissão, na zona da fluorescência, observada no espectro de emissão de fosforescência apresentado na Figura 2.8a (a cinzento).

A energia do estado singuleto mais baixo (S_1), dos compostos **2.1**, **2.4C**, **2.4**, **2.6** e **2.9** apresentados, e do estado tripleto mais baixo, para cada uma das tríades complexadas com metal, foi obtida através da sobreposição dos espectros de absorção com os de emissão, no caso do singuleto, ou com os de fosforescência, no caso do tripleto. O valor da energia foi então determinado a partir do comprimento de onda no qual se observou cruzamento entre os dois espectros. De notar que pelo facto de a tríade **2.10** não apresentar fluorescência, o respetivo valor estimado da energia singuleto foi calculado tendo em consideração a banda Q de mais baixa energia. Verifica-se que no caso dos complexos metálicos (2,17eV (**2.6**), 2,18eV (**2.9**) e 2,27 (**2.10**)) a energia singuleto é ligeiramente superior à tríade de base livre (2,00eV).

Para além dos parâmetros referidos anteriormente, determinou-se também a constante de supressão do oxigénio, utilizando a Equação 2.3, que relaciona os tempos de vida do tripleto na presença e ausência de oxigénio.

$$\frac{1}{\tau_T(O_2)} = \frac{1}{\tau_T(N_2)} + k_q[O_2]$$

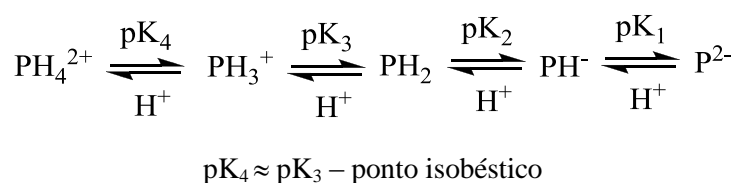
(Equação 2.3)

Onde $\tau(O_2)$ representa o tempo de vida do estado tripleto na presença de oxigénio, $\tau(N_2)$ corresponde ao tempo de vida na ausência de oxigénio, k_q é a constante de supressão bimolecular e $[O_2]$ a concentração de oxigénio molecular para soluções de THF saturadas de ar, a 25°C ($[O_2]=2,1 \times 10^{-3} M^{67}$).

Analisando os valores obtidos para a constante de supressão bimolecular (Tabela 2.4), conclui-se que o valor para o complexo de paládio (II) ($k_q=1,20 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$) e platina (II) ($k_q=1,25 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$) é superior ao obtido para o complexo de zinco (II) ($k_q=2,03 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$). Além disso, no caso das tríades **2.9** e **2.10**, verifica-se que a velocidade de supressão é aproximadamente 1/9 do limite controlado por difusão.^{67,77}

2.3.3 Avaliação da Influência do pH no Espectro de Absorção e Emissão da Tríade de Base Livre

As porfirinas de base livre, possuem no seu núcleo interior dois grupos $-N=$ capazes de aceitar prótons, atuando como centro básico, e dois grupos $-NH-$ capazes de perder prótons, atuando consequentemente este núcleo interior, como um centro ácido-base. No Esquema 2.11 apresenta-se o equilíbrio ácido-base do núcleo tetrapirrólico de uma porfirina, em que PH_2 é a porfirina de base livre, P^{2-} é o dianião, PH^- o monoanião, PH_4^{2+} o dicatão e PH_3^+ o monocatão.⁷⁸⁻⁸⁰



Esquema 2.11

Com o intuito de avaliar a influência do pH no espectro de absorção e emissão da tríade de base livre **2.4**, efetuou-se uma titulação utilizando ácido trifluoracético (TFA) seguida de trietilamina. Na Figura 2.12 apresenta-se o espectro de absorção e de emissão da tríade em função da adição de ácido.

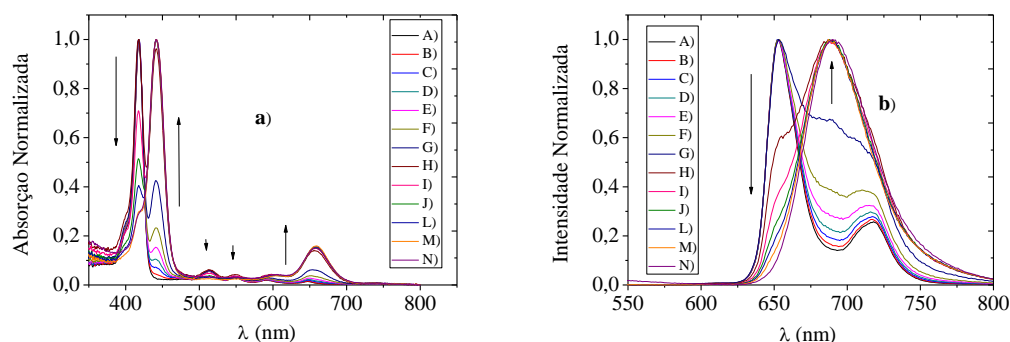


Figura 2.12 – a) Espectro de absorção e b) Espectro de emissão de fluorescência da tríade **2.4**, variando a concentração de TFA (A) 0M; B) $8 \times 10^{-4}M$; C) $4 \times 10^{-3}M$; D) $8 \times 10^{-3}M$; E) 0,016M; F) 0,032M; G) 0,064M; H) 0,128M; I) 0,16M; J) 0,192M; L) 0,224M; M) 0,32M; N) 1M).

Analisando o espectro de absorção presente na Figura 2.12, verifica-se que à medida que se adiciona TFA, a banda Soret começa a dividir-se em duas devido à existência de equilíbrio entre a espécie neutra e o dicatão. Com uma concentração de 1M de ácido trifluoracético o espectro de absorção apresenta apenas um máximo

relativo à banda Soret (441nm). Este desvio para um comprimento de onda superior deve-se ao facto de a molécula ao ficar carregada se tornar mais polarizável, diminuindo a energia entre as orbitais HOMO-LUMO. De referir, que também se observa a transformação das quatro bandas Q numa só, devido a uma mudança na simetria das porfirinas (de D_{2h} para D_{4h}).^{81,82} No espectro de emissão, observa-se que à medida que o meio se torna mais ácido, as duas bandas de emissão convertem-se numa só com um máximo a 668nm. De referir, que foram efetuados espectros de excitação a diferentes comprimentos de onda de emissão, e observou-se que estes eram semelhantes ao espectro de absorção da tríade protonada o que permite concluir que apenas existe uma espécie a emitir.

Após a última adição de TFA ($c_f=1M$), efetuou-se a adição gradual de trietilamina e adquiriu-se o espectro de absorção e emissão. Na Figura 2.13 apresenta-se uma representação gráfica do decréscimo da absorvância da banda Soret da espécie dicatiónica (Figura 2.13 a cinzento, $\lambda=448nm$) e do crescimento da absorvância da banda Soret da espécie neutra (Figura 2.13 a azul, $\lambda=418nm$).

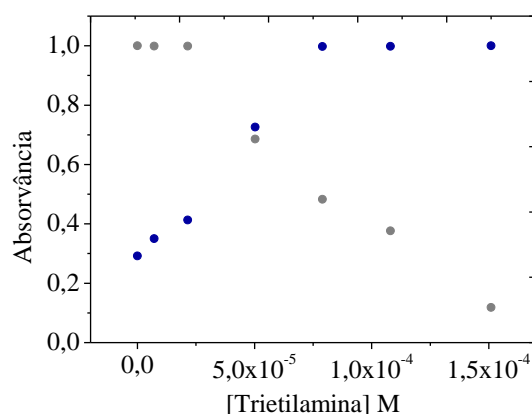


Figura 2.13 – Representação gráfica da evolução da absorvância a 448nm (bolas cinzentas) e a 418nm (bolas azuis).

Com adição de trietilamina observou-se que a banda Soret característica da forma dicatiónica desaparecia e ocorria o conseqüente aparecimento da banda Soret típica da forma neutra ($\lambda=418nm$). Observou-se que após a última adição de trietilamina quer o espectro de absorção quer o de emissão eram iguais ao da tríade de base livre, ocorrendo a completa neutralização e mostrando reversibilidade.

2.3.4 Avaliação do Efeito da Presença de O₂ Molecular nos Espectros de Emissão de Fosforescência dos Complexos de Pd(II) e Pt(II) da Tríade de Porfirinas

De forma a inferir o efeito da presença de O₂ molecular no espectro de emissão de fosforescência dos complexos de paládio e platina (**2.9** e **2.10**, respetivamente), efetuou-se um estudo preliminar, desarejando durante 30 minutos uma solução em THF da tríade **2.9** ou da tríade **2.10** adquirindo-se os respetivos espectros de fosforescência. De seguida, deixou-se a solução em contacto com o ar durante 2, 4, 6 e 60 minutos, e adquiriram-se novamente os espectros para cada valor de tempo (Figura 2.14).

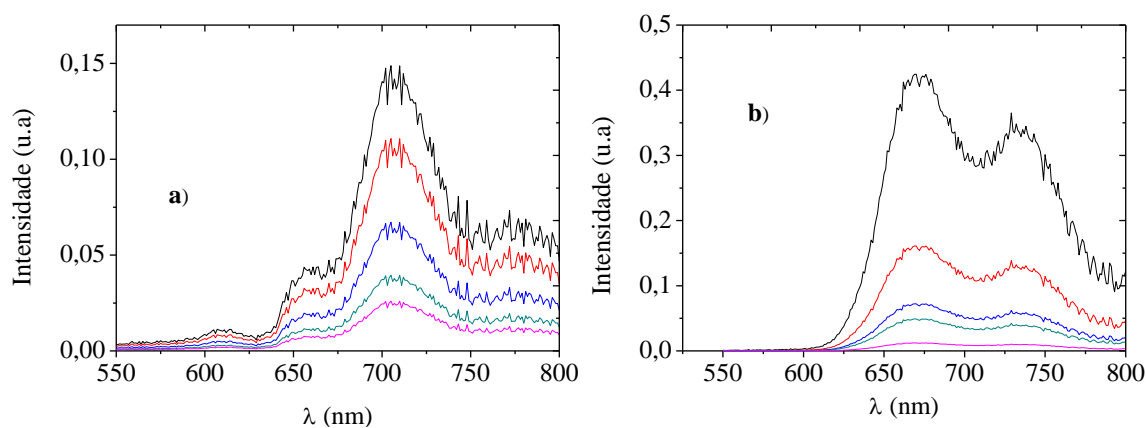


Figura 2.14 - a) Espectros de emissão de fosforescência da tríade **2.9** em THF adquiridos a $\lambda_{\text{exc}}=417\text{nm}$; b) Espectros de emissão de fosforescência da tríade **2.10** em THF adquiridos a $\lambda_{\text{exc}}=401\text{nm}$. Em ambos os casos: (a preto) desarejamento 30minutos; (a vermelho) em contacto com O₂ 2 minutos; (a azul) em contacto com O₂ durante 4 minutos; (a verde) em contacto com O₂ durante 6 minutos; (a cor-de-rosa) contacto com O₂ durante 60 minutos.

Analisando os espectros apresentados na Figura 2.14 conclui-se que em ambos os casos, na presença de oxigénio molecular promove a supressão de fosforescência, o que dá uma indicação preliminar, acerca da possibilidade destas tríades poderem ser utilizadas em sensores óticos de O₂.

2.4 Complexos de Zinco (II) e Manganésio (III) de Tríade de Porfirinas como Sensores Óticos de Aminas

A pesquisa de novos meios de detecção de aminas em concentrações baixas é de extrema importância, uma vez que este tipo de compostos orgânicos pode provocar inúmeros problemas ambientais devido à sua elevada toxicidade.^{83,84} As aminas são compostos utilizados em diversas indústrias, tais como a farmacêutica, alimentar, têxtil, agrícola e, além disso, também são um dos produtos de decomposição da matéria orgânica.⁸⁴⁻⁸⁷

As metaloporfirinas apresentam-se como potenciais candidatos para a sensibilização deste tipo de compostos, uma vez que o metal central é um local de coordenação que permite a ligação axial de uma grande variedade de analitos, nomeadamente, aminas. Os estudos apresentados nesta dissertação prosseguiram com a avaliação das potencialidades dos complexos metálicos de zinco (II) (**2.6**) e manganésio (III) (**2.8**) da tríade **2.4**, cuja síntese foi descrita anteriormente (secção 2.2), para servirem como materiais sensibilizadores de aminas, recorrendo às técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton e de absorção de UV/Vis, para monitorização. Em ambos os casos as aminas testadas foram metilamina, piridina, piperidina, dimetilamina, trietilamina, a 1,4-Diazobiciclo [2.2.2]octano (DABCO), heptilamina e 1,6-diaminohexano, cuja estrutura se apresenta na Figura. 2.15.

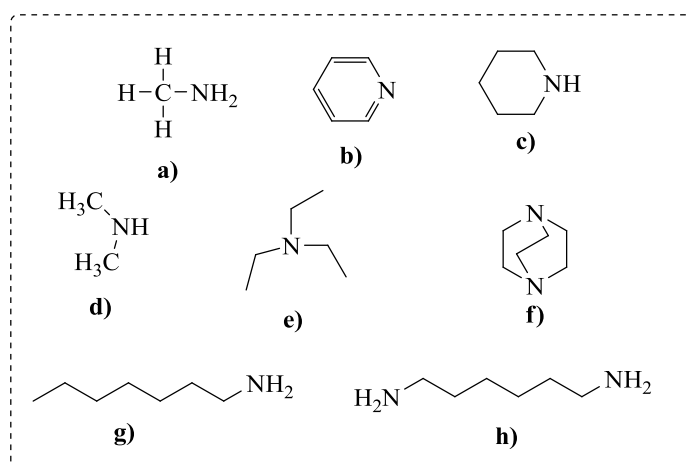


Figura 2.15 – Estrutura das aminas testadas: **a)** Metilamina; **b)** Piridina; **c)** Piperidina; **d)** Dimetilamina; **e)** Trietilamina; **f)** 1,4-Diazobiciclo [2.2.2]octano [DABCO]; **g)** Heptilamina; **h)** 1,6-diaminohexano.

O critério da escolha das aminas residiu na tentativa de procurar a existência de alguma seletividade entre a estrutura das aminas (primária, secundária, secundária cíclica, terciária, terciária cíclica, aromática) e a estrutura tripodal dos complexos metálicos.

Tríade de Zinco

Para efetuar o estudo da capacidade do complexo de zinco (II) (**2.6**) poder atuar como sensor diferenciador da estrutura de aminas, efetuaram-se titulações de uma solução em THF ($c=4,275-4,743 \times 10^{-5} M$) com as diferentes aminas, adquirindo o respectivo espectro de absorção de UV/Vis entre cada adição. Na Figura 2.16 são apresentados os espectros de UV/Vis ($\lambda=350-500nm$ - ver espectro completo na figura A1-Anexo1) obtidos para o caso da metilamina, piperidina e trietilamina.

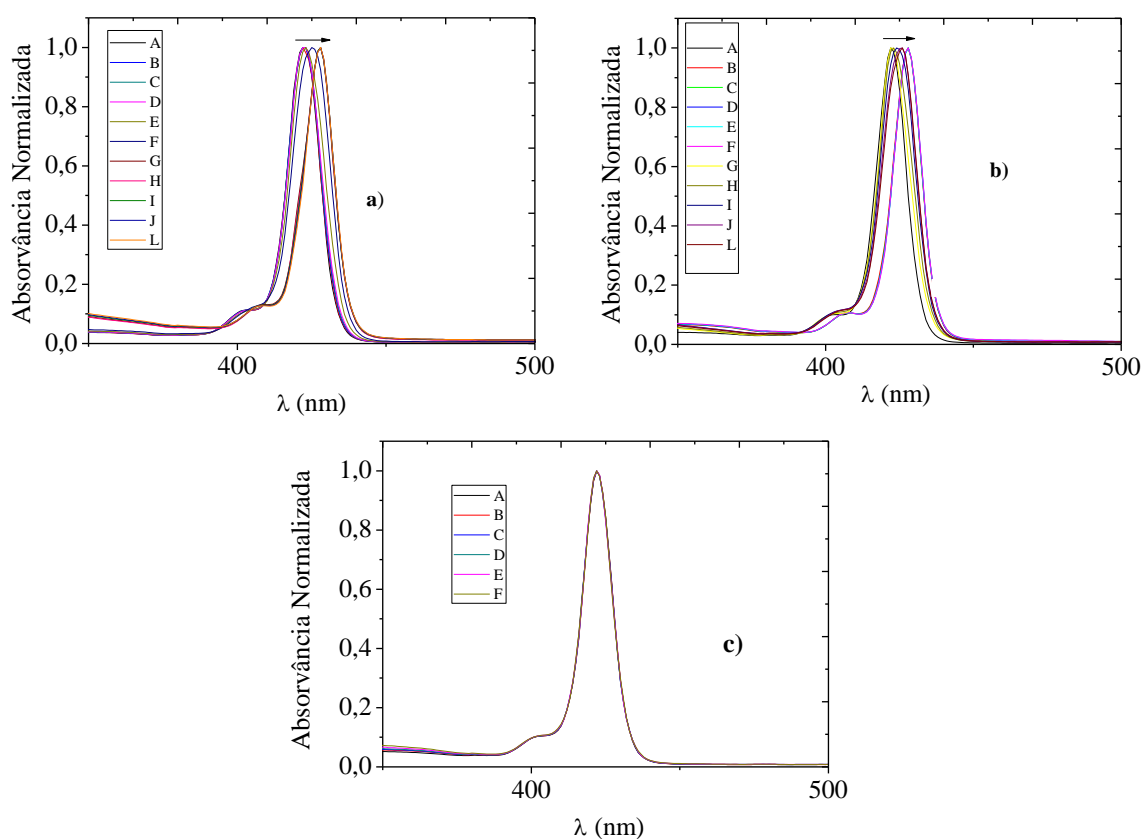


Figura 2.16 – Espectros de absorção ($\lambda=350-500nm$) da tríade de zinco em THF à medida que se adiciona **a)** Metilamina [A] 0mol; B) 1×10^{-11} mol; C) 2×10^{-11} mol; D) 1×10^{-10} mol; E) 6×10^{-10} mol; F) 1×10^{-8} mol; G) 2×10^{-8} mol; H) 6×10^{-8} mol; I) 1×10^{-7} mol; J) 2×10^{-7} mol; L) 4×10^{-7} mol]; **b)** Piperidina [A] 0mol; B) $1,3 \times 10^{-11}$ mol; C) $3,1 \times 10^{-11}$ mol; D) $5,1 \times 10^{-11}$ mol; E) $4,3 \times 10^{-10}$ mol; F) $5,3 \times 10^{-10}$ mol; G) $7,3 \times 10^{-10}$ mol; H) $8,3 \times 10^{-10}$ mol; I) 1×10^{-8} mol; J) 2×10^{-8} mol; L) 4×10^{-8} mol]; **c)** Trietilamina [A] 0mol; B) 2×10^{-11} mol; C) $4,1 \times 10^{-10}$ mol; D) $7,6 \times 10^{-10}$ mol; E) $3,6 \times 10^{-8}$ mol; F) $7,5 \times 10^{-7}$ mol].

Da análise da Figura 2.16 a) e b) pode observar-se um desvio batocrómico de 6nm, após a adição de metilamina e piperidina. Contrariamente com a adição de trietilamina (Figura 2.16 c) não se observou nenhum desvio ou modificação espectral. Esta observação indica que com a metilamina e piperidina, ocorre coordenação com o metal central, uma vez que a presença da amina coordenada axialmente com o zinco pode conduzir a uma redução da separação entre as orbitais HOMO-LUMO, com o conseqüente desvio da banda de absorção para maiores comprimentos de onda. Pelo contrário, no caso da adição de trietilamina a falta de coordenação com o metal pode estar relacionada com o maior impedimento estérico da trietilamina que não permite a sua coordenação.⁸⁸ De salientar que também foram efetuadas titulações utilizando a piridina, a dimetilamina, a DABCO, a heptilamina e a diamina,1,6-diaminohexano. Observou-se que, excetuando a piridina, o desvio máximo observado no espectro de absorção foi de 6nm. Com a piridina o desvio foi inferior 3nm.⁸⁹⁻⁹¹

Com as titulações efetuadas pode concluir-se que sensibilização do complexo de zinco (II) com a piperidina era a que apresentava um limite de deteção mais baixo, 13 picomoles, seguida da metilamina, 20 picomoles, da heptilamina, 40 picomoles e da DABCO, 100 picomoles. As restantes aminas apresentaram limites de deteção na ordem dos nanomoles. Estes resultados permitiram concluir que a tríade de zinco poderá ser utilizada para preparar materiais sensíveis a aminas alifáticas primárias e secundárias, sem reconhecer aminas terciárias.

Com a piperidina, foi também efetuada uma titulação mas utilizando o complexo de zinco (II) da tríade **2.5**, de forma a comparar se a geometria da tríade iria influenciar a capacidade de sensibilização. Concluiu-se que o limite de deteção era similar, mostrando que o facto de se ter o grupo hidroxilo da porfirina em posição *para* ou em *meta* não influenciava a alteração no espectro de UV/Vis para iguais concentrações de amina.

De forma a recolher informação mais detalhada acerca da coordenação da tríade **2.6** com a piperidina, uma vez que por espectroscopia de absorção UV/Vis esta era a que apresentava um limite de deteção mais baixo, repetiu-se a titulação mas adquirindo os espectros de ressonância magnética nuclear de protão, entre cada adição. Na Figura 2.17 apresenta-se a ampliação dos espectros de RMN obtidos, na zona correspondente aos H- β .

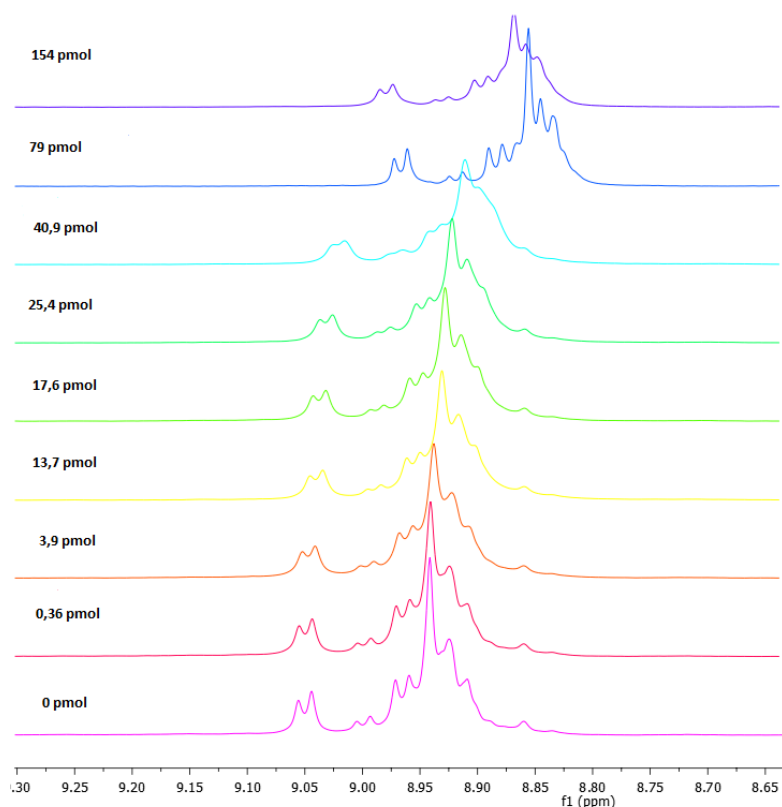


Figura 2.17 – Ampliação na zona de ressonância dos H- β , da tríade de zinco, à medida que se adiciona piperidina.

Tal como é observado na Figura 2.17, com a adição sucessiva de piperidina verifica-se que a ressonância dos protões β da tríade de zinco sofrem um deslocamento global para desvios químicos mais baixos (de 9,06-8,90ppm para 8,98-8,85ppm) devido a um aumento da densidade eletrónica resultante da coordenação da amina com o zinco. Na Figura 2.18 encontra-se representada a variação do desvio químico (considerando o desvio químico inicial de 9,05ppm) em função da concentração de piperidina. Utilizando as equações descritas na literatura⁹², para os diferentes tipos de equilíbrio, não foi possível efetuar um ajuste aceitável pelo que concluímos que o equilíbrio dinâmico de ligação aparenta ser bastante complexo, podendo eventualmente envolver mais do que uma espécie.

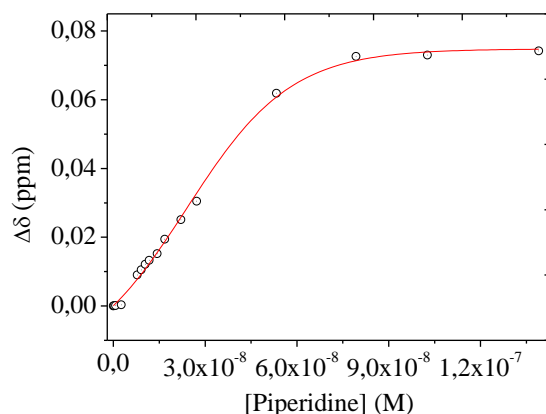


Figura 2.18 – Variação do desvio químico (sinal $\delta=9,05\text{ppm}$) dos prótons β da tríade de zinco **2.6** à medida que se adiciona piperidina.

O desvio observado utilizando RMN encontra-se de acordo com as alterações observadas no espectro de UV/Vis, por adição de quantidades semelhantes de piperidina, tendo sido efetuado o cálculo da constante de associação do complexo tríade-Zn(II)-Piperidina com os dados obtidos utilizando esta técnica (ver detalhes capítulo 4-secção 4.3.3.5), sendo o valor obtido de $9,8 \times 10^4 \text{M}^{-1}$. De acordo com a literatura, valores na ordem de grandeza de 10^5M^{-1} para a constante de associação, são considerados limite, de deteção em titulações de RMN, não tendo por isso efetuado qualquer cálculo da constante de associação utilizando esta técnica.⁹²

De notar, que foi também efetuada uma titulação, recorrendo à técnica de espectroscopia de UV/Vis, utilizando a forma monomérica da tríade e piperidina, contudo não foi observada nenhuma modificação no espectro, para o mesmo número de moles utilizados com a tríade, o que indica que a presença de uma arquitetura do tipo tripodal amplifica a capacidade de sensibilização.

Para interpretar os resultados obtidos com a coordenação preferencial de metilamina e de piperidina e da não coordenação da trietilamina com a tríade **2.6**, utilizando a colaboração existente com o Prof. Mário Túlio, do grupo de Termodinâmica com alguns elementos do grupo de Catálise e Química Fina do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, efetuaram-se cálculos teóricos semi-empíricos baseados no Hamiltoniano PM6, usando o programa MOPAC2009. Após cálculos de otimização conformacional selecionou-se o confórmero de mais baixa energia da tríade **2.6** juntou-se a respetiva amina e fez-se de novo a otimização da geometria da tríade. Após finalização dos cálculos observou-se que tanto a metilamina como a piperidina se encontram a uma distância de ligação com o zinco da tríade de

aproximadamente 2,2Å enquanto que a trietilamina mantém a distância inicial de 6Å (Figura 2.19).

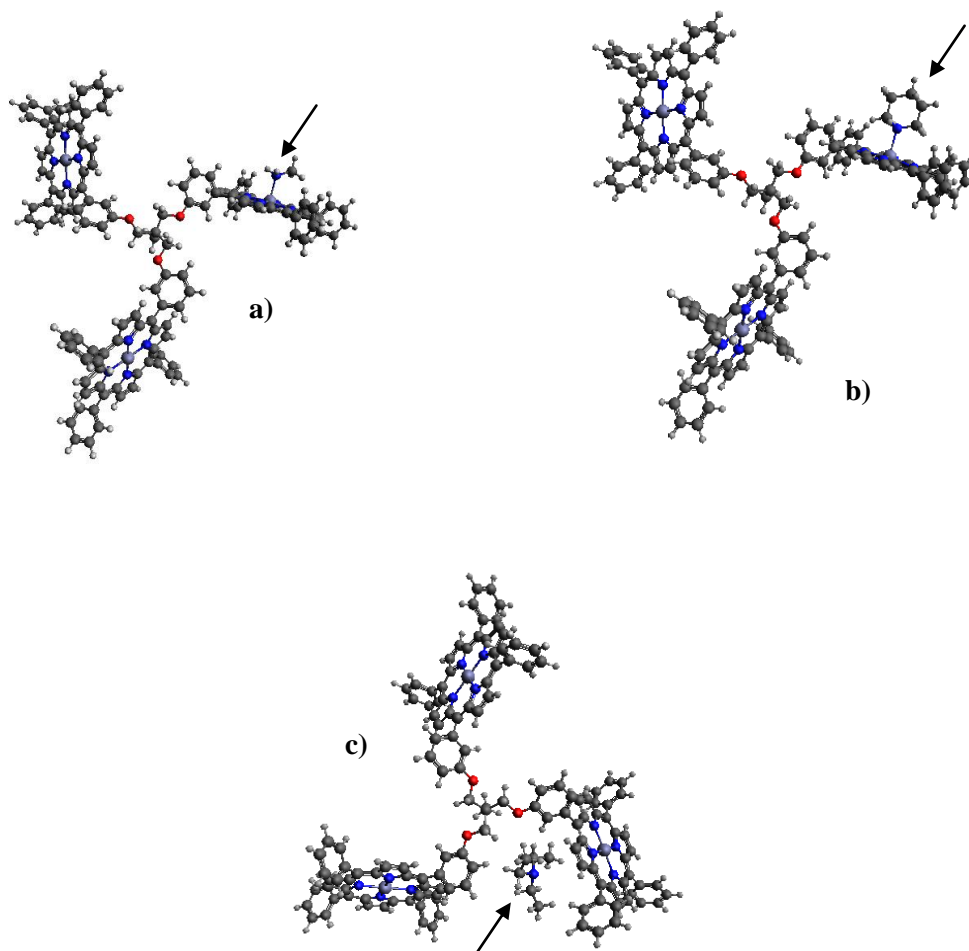


Figura 2.19 - Cálculos PM6 da coordenação das aminas com o conformero de mais baixa energia: **a)** coordenação com metilamina: distância inicial da metilamina ao metal = 4Å; distância final = 2,18Å; **b)** coordenação com a piperidina: distância inicial da piperidina: distância inicial da piperidina ao metal = 3,5Å; distância final = 2,19Å; **c)** coordenação com a trietilamina: distância inicial da trietilamina ao metal = 6Å; distância final = 6,06Å. (azul – azoto; cinzento – carbono; vermelho – oxigénio; branco – hidrogénio). A seta indica a localização da amina.

Estes cálculos corroboram os resultados experimentais uma vez que mostram que por um lado, a metilamina e a piperidina aproximam-se do zinco da tríade ocorrendo coordenação, enquanto que a trietilamina devido a impedimento estéreo não se aproxima e por isso não provoca qualquer alteração no espectro de absorção de UV/Vis.

Tríade de Manganésio

Para testar a tríade de manganésio (III) **2.7**, como sensor de aminas, preparou-se também uma solução da tríade **2.7** em THF com uma concentração semelhante à anterior ($c=4,275-4,743 \times 10^{-5} \text{M}$) e fez-se a adição gradual de cada uma das aminas referidas anteriormente, adquirindo o espectro de absorção de UV/Vis após cada adição. Na Figura 2.20 apresentam-se os espectros obtidos para a tríade **2.7** com metilamina, piperidina, trietilamina e piridina.

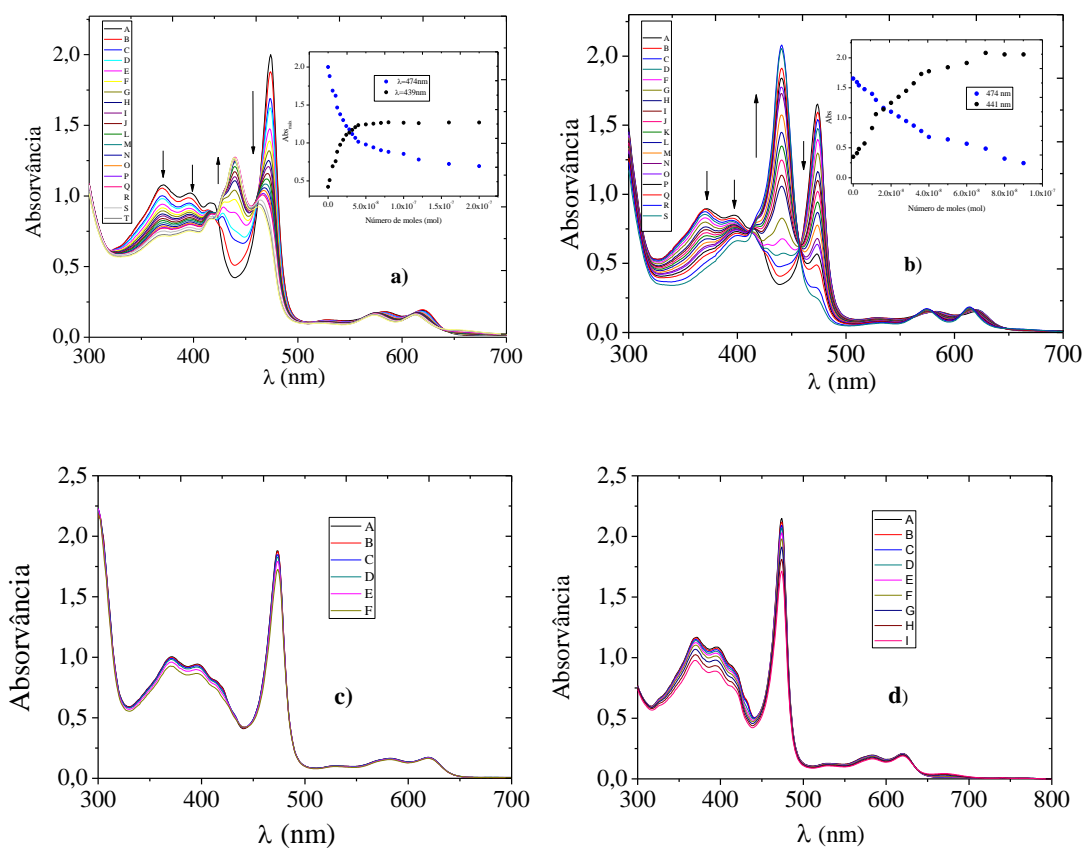


Figura 2.20 - Espectros de absorção da tríade de manganésio em THF à medida que se adiciona: **a)** Metilamina e **b)** Piperidina [A) 0mol; B) 2×10^{-9} mol; C) 6×10^{-9} mol; D) 1×10^{-8} mol; E) $1,2 \times 10^{-8}$ mol; F) $1,6 \times 10^{-8}$ mol; G) 2×10^{-8} mol; H) $2,4 \times 10^{-8}$ mol; I) $2,8 \times 10^{-8}$ mol; J) $3,2 \times 10^{-8}$ mol; L) $3,6 \times 10^{-8}$ mol; M) 4×10^{-8} mol; N) 5×10^{-8} mol; O) 6×10^{-8} mol; P) 7×10^{-8} mol; Q) 8×10^{-8} mol; R) $9,2 \times 10^{-8}$ mol; S) 1×10^{-7} mol; T) $1,2 \times 10^{-7}$ mol]; **c)** Piridina [A) 0mol; B) $3,2 \times 10^{-8}$ mol; C) $4,1 \times 10^{-8}$ mol; D) $4,6 \times 10^{-8}$ mol; E) $7,5 \times 10^{-8}$ mol; F) $4,8 \times 10^{-7}$ mol; **d)** Trietilamina [A) 0mol; B) $2,4 \times 10^{-8}$ mol; C) $2,8 \times 10^{-8}$ mol; D) $3,1 \times 10^{-8}$ mol; E) $3,6 \times 10^{-8}$ mol; F) $5,2 \times 10^{-8}$ mol; G) $6,3 \times 10^{-8}$ mol; H) $1,5 \times 10^{-7}$ mol; I) $7,6 \times 10^{-7}$ mol].

De acordo com o apresentado na Figura 2.20, tanto com a metilamina como com a piperidina, observa-se uma mudança pronunciada no espectro da tríade de

manganésio, ou seja, à medida que se adiciona amina a banda a 474nm começa desaparecer, surgindo uma nova banda a 441nm. De notar que neste caso, observou-se um desvio hipsocrômico contrariamente ao observado para o complexo de zinco (II). Esta banda não corresponde à Soret da tríade de base livre, tal como é observado na Figura 2.21, excluindo a possibilidade de desmetalização. A nova banda é bastante larga, indicando que o aparecimento desta poderá ser devido a uma contribuição conjunta das transições que originam a banda Soret e as transições relativas à transferência de carga. No caso da piridina e da trietilamina não foi observada coordenação.

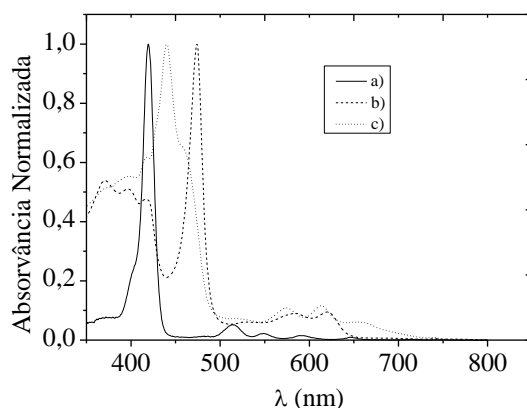


Figura 2.21 – Espectro de absorção: **a)** Tríade de base livre, **2.4**; **b)** Tríade manganésio, **2.7** (antes da adição de metilamina); **c)** Tríade de manganésio + $1,2 \times 10^{-7}$ mol de metilamina.

Com as outras aminas testadas, DABCO, heptilamina, 1,6-diaminohexano e dimetilamina, foi observado o mesmo tipo de comportamento no espectro de absorção. Contudo, com estas, a tríade **2.7** apresentou menor sensibilidade, comparativamente à observada com a metilamina. No caso da metilamina, o limite de deteção foi de 2 nanomoles e a respetiva constante de associação, determinada por espectroscopia de UV/Vis, $7,71 \times 10^4 \text{M}^{-1}$. Ao contrário do que foi efetuado com a tríade **2.6**, não foi possível efetuar titulação com aminas, utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear, uma vez que de acordo com o estado de oxidação do manganésio, este metal é paramagnético, não sendo observável por esta técnica.⁹³

Na Figura 2.22 apresenta-se os espectros de absorção resultantes da titulação da forma monomérica da tríade de manganésio, com metilamina.

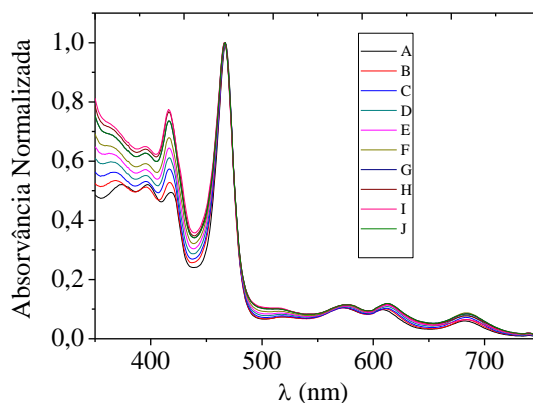


Figura 2.22 - Espectros de absorção da forma monomérica da tríade **2.7** em THF à medida que se adiciona metilamina: A) 0mol; B) 4×10^{-9} mol; C) $7,3 \times 10^{-9}$ mol; D) $1,2 \times 10^{-8}$ mol; E) $1,7 \times 10^{-8}$ mol; F) $2,4 \times 10^{-8}$ mol; G) 3×10^{-8} mol; H) $3,5 \times 10^{-8}$ mol; I) 4×10^{-8} mol; J) 6×10^{-8} mol.

Tal como é observado, também neste caso não se observou qualquer modificação no espectro, para a gama de moles utilizadas, o que mais uma vez confirma que este tipo de arquitetura aumenta a capacidade de sensibilização.

Em resumo, pode salientar-se que a síntese de complexos metálicos de estruturas porfirínicas tripodais abriu horizontes para o desenvolvimento de novos materiais com potencialidades para serem sensores de diferentes analitos, tais como oxigénio (tríades **2.9** e **2.10**) e aminas (**2.6** e **2.8**). De referir que a utilização deste tipo de estrutura tripodal apresenta-se como bastante vantajosa, uma vez que permite a amplificação das interações entre as porfirinas e entre as porfirinas e os analitos.

2.5 Conclusão

Um dos objetivos do trabalho apresentado no capítulo 2 desta dissertação era desenvolver novos métodos de síntese de estruturas tripodais porfirínicas para aplicação como novos materiais capazes de atuar como sensores óticos. O conceito utilizado para idealizar este tipo de estruturas baseou-se nos fundamentos da química supramolecular, nomeadamente o reconhecimento molecular.

Para a síntese das tríades pretendidas utilizaram-se duas pontes diferentes, o 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol e o ácido 2,2-bis(hidroximetil) propanóico. A seleção destes baseou-se no facto de se pretender sintetizar tríades contendo na sua estrutura três porfirinas iguais (**2.4-2.10**) e tríades mistas cujos componentes seriam porfirinas de base livre e complexos metálicos de porfirinas (**2.12**). Na síntese das tríades pode concluir-se que a melhor base para efetuar o acoplamento entre as pontes e as porfirinas mono-hidroxiladas foi o carbonato de céσιο e que as experiências utilizando o triflato como grupo abandonante eram de cinética mais rápida mas mais irreprodutíveis, devido à fácil hidrólise deste grupo, pelo que no caso da ponte ácido 2,2-bis(hidroximetil) propanóico se utilizou o tosilato como grupo abandonante, por ser menos reativo.

Na síntese das tríades **2.4** e **2.5** efetuou-se uma reação de substituição nucleofílica entre a ponte 2-metil-2-((trifluorometilsulfonilo)metil)propano-1,3-diil-bis(trifluorometanosulfonilo) e as porfirina mono-hidroxilada **2.1** ou **2.2**, na presença de carbonato de céσιο. Esta via permitiu obter as tríades pretendidas (**2.4** e **2.5**) com um rendimento de 60% e 56%. Por outro lado, a tríade mista **2.12** foi sintetizada utilizando uma metodologia passo a passo, ou seja, inicialmente efetuou-se a ligação da porfirina de base livre **2.3** ao ácido 2-metil-3-(4-toluenosulfonilo)-2-(4-toluenosulfoniloximetil) propanóico, originando a díade **2.11** com um rendimento de 60%. A ligação do grupo carboxilo da díade **2.11** com o complexo de paládio (II) da porfirina mono-hidroxilada (**2.12A**) permitiu obter a tríade não simétrica **2.12** com um rendimento de 80%. É de salientar que a presença de diferentes grupos funcionais na estrutura da ponte permite não só a ligação seletiva a diferentes macrociclos tetrapirrólicos, mas também pode funcionar como molécula base para o desenvolvimento, em trabalhos futuros, de estruturas dendriméricas baseadas em porfirinas.

Posteriormente efetuou-se a complexação com acetato de zinco (II), acetato de manganésio (III), acetato de paládio (II), utilizando o método descrito por Adler³⁶, e cloreto de dibenzonitriloplatina (II) utilizando benzonitrilo como solvente^{34,35} da tríade de base livre **2.4**. Os rendimentos obtidos foram de 75% para o complexo de zinco (II) **2.6**, 63% para o complexo de manganésio (III) **2.8**, 70% para o complexo de paládio (II) **2.9** e 71% para o complexo de platina (II) **2.10**.

Dos estudos de caracterização fotofísica é possível concluir que a passagem dos monómeros para as tríades de base livre não provocou alteração significativa nos valores dos comprimentos de onda de absorção e emissão, tendo apenas originado um aumento significativo nos valores de ϵ , atribuído a alterações de simetria são similares às observadas nas porfirinas monoméricas.

A nível das aplicações como sensores óticos selecionaram-se os complexos de zinco (II) (**2.6**) e de manganésio (III) (**2.8**) como modelos. Observou-se que, em ambos os casos, o espectro de absorção era afetado pela presença de aminas primárias e secundárias alifáticas e não era afetado pelas terciárias. A técnica de espectroscopia de absorção de UV-Vis permitiu determinar a constante de associação da tríade-Zn(II)-Piperidina ($9,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$), enquanto que a técnica de RMN se revelou inadequada para estes estudos. A aplicação do mesmo método de estudo às formas monoméricas não provocou nenhuma alteração no espectro de UV/Vis nem no de RMN o que permite concluir que este tipo de estrutura tripodal amplifica a capacidade de sensibilização de metaloporfirinas na presença de aminas. De referir que com os cálculos de modelação molecular foi possível corroborar os resultados experimentais uma vez que mostram que por um lado, a metilamina e a piperidina aproximam-se a uma distância de coordenação do átomo de zinco (II) do complexo da tríade enquanto que a trietilamina nunca se encontra a uma distância de coordenação e conseqüentemente não provoca qualquer alteração no espectro de absorção de UV/Vis.

Os estudos apresentados neste capítulo desta dissertação abrem horizontes para o desenvolvimento de novas estruturas contendo grupos funcionais apropriados capazes de detetar diferentes analitos. Para além disso, poderão permitir o desenvolvimento de superestruturas com diferente aplicabilidade.

Referências

- ¹ Bell T.W., Hext N.M., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 589.
- ² Gupta N., Sharma S., Mir I., Kumar D., *J. Sci. & Ind. Res.*, **2006**, 65, 549.
- ³ McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 400.
- ⁴ Robertson A., Shinkai S., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 157.
- ⁵ Tomé J.P.C., Neves M.G.P.M.S., Tomé A.C., Cavaleiro J.A.S., Mendonça A.F., Pegado I.N., Duarte R., Valdeira M.L., *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, 13, 3878.
- ⁶ Burrell A.K., Officer D.L., Plieger P.G., Reid D.C.W., *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2751.
- ⁷ Lindsey J.S., Prathapan S. Johnson T.E., Wagner R.W., *Tetrahedron*, **1994**, 50, 8941.
- ⁸ Henriques C.A., Gonçalves N.P.F, Abreu A.R., Calvete M.J.F., Pereira M.M., *J. Porphyrins Phthalocyanines.*, **2012**, 16, 290.
- ⁹ Serra V.V., Zamarrón A., Faustino M.A.F., Iglesias-de la Cruz M.C., Blázquez A., Rodrigues J.M.M., Neves M.G.P.M.S., Caveiro J.A.S., Juarranz A., Sanz-Rodríguez F., *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, 18, 6170.
- ¹⁰ Arsenault G.P., Bullock E., MacDonald S.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 4384.
- ¹¹ Cho W.S., Kim H.J., Littler B.J., Miller M.A., Lee C.H., Lindsey J.S., *J. Org.Chem.*, **1999**, 64, 7890.
- ¹² Genady A.R., Gabel D., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2002**, 6, 382.
- ¹³ Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Vicente M.G.H., Arnaut L.G., *Tetrahedron*, **2012**, 68, 8783.
- ¹⁴ Feng X., Senge M.O., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2001**, 1030.
- ¹⁵ Luguia R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Vicente M. G. H., Smith K. M., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 2757.
- ¹⁶ Johnstone R.A.W., Nunes M.L.P.G., Pereira M.M., Gonsalves A.M.d'A.R., Serra A.C., *Heterocycles*, **1996**, 43, 1423.
- ¹⁷ D'Souza F., Gadde S., Zandler M.E., Itou M., Araki Y., Ito O., *Chem. Comm.*, **2004**, 20, 2276.
- ¹⁸ Adler A.D., Longo F. R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.
- ¹⁹ Gonsalves A.M.d'A.R, Pereira M.M., *J. Hetero. Chem.* 1985, 22, 931.
- ²⁰ a)Lindsey J.S, Hsu H.C., Schreiman I.C., *Tetrahedron Lett*, **1986**, 27, 4969;b) Wagner R.W., Lawrence D.S., Lindsey J.S., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3069;c) Lindsey J.S., Wagner R.W., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 828.

-
- ²¹ Vollhardt K.P.C., Schore N.E., *Organic Chemistry – Structure and Function*, **2000**, Freeman, 3rd Edition, New York, USA.
- ²² Syrbu S.A., Ageeva T.A., Semeikin A.S., Koifman O.I., *Russ. Chem. Bull. – Int. Ed.*, **2007**, 56, 707.
- ²³ Pinto S.M.A., Lourenço M.A.O., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Burrows H.D., Pereira M.M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7916.
- ²⁴ Abreu A.A., Tese de Doutoramento – “*Síntese de Hidroxiéteres quirais e de alguns derivados de fósforo – Novos catalisadores para alquilação assimétrica de aldeídos e carbonilação de olefinas*”, **2010**, Departamento de Química – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra.
- ²⁵ Cella J.A., Bacon S. W., *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1122.
- ²⁶ Wolfe J.P., Buchwald S. L., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1144.
- ²⁷ Borisov S.M., Lehner P., Klimant I., *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 690, 108.
- ²⁸ Brittle S.A., Richardson T.H., Hutchinson J., Hunter C.A., *Colloids Surf. A*, **2008**, 321, 29.
- ²⁹ Satake A., Kobuke Y., *Tetrahedron*, **2005**, 61, 13.
- ³⁰ Pereira M.M., Ruano F., Azenha M.E.D.G., Burrows H.D., Miguel M.G.M., Douglas P., Eaton K., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2006**, 10, 87.
- ³¹ Wijesekera T., Dolphin D., “*Synthetic Aspects of porphyrin and metalloporphyrin chemistry*” in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*, **1994**, R.A. Sheldon, Marcel Dekker Inc., USA.
- ³² Alben J.O., Fuchsman W.H., Beaudreau C.A., Caughey W.S., *Biochemistry*, **1968**, 7, 624.
- ³³ Fuhrhop J. H., Mauzerall D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4174.
- ³⁴ Buchler J.W., “*Static coordination chemistry of metalloporphyrins*” in *Porphyrins and metalloporphyrins*, **1975**, Kevin M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, USA.
- ³⁵ Rumyantseva V.D., Ivanovskaya N.P., Konovalenko L.I., Tsukanov S.V., Mironov A. F., Osin N. S., *Russ. J. Bioorg. Chem.*, **2008**, 34, 239
- ³⁶ Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443.
- ³⁷ Li W.-S., Aida T., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6047.
- ³⁸ Hoogenboom R., Fijten M.W.M., Kickelbick G., Schubert U.S., *Beilstein J.Org.Chem.*, **2010**, 6, 773.
- ³⁹ Neises B., Steglich W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, 17, 522-524.
- ⁴⁰ Longuet-Higgins H.C., Rector C.W., Platt J.R., *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 1174.
- ⁴¹ Platt P.R., *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 1168.
- ⁴² Stillman M., Mack J., Kobayashi N., *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2002**, 6, 296.

-
- ⁴³ Gosh A., *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2000**, 4, 380.
- ⁴⁴ Gouterman M., *J. Mol. Spectrosc.*, **1961**, 6, 138.
- ⁴⁵ Gisbergen S.J.A., Ricciardi G., Rosa A., Baerends E.J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, 2499.
- ⁴⁶ Minaev B., Wang Y.-H., Wang C.-K., Luo Y., Agren H., *Spectrochim. Acta Part A*, **2006**, 65, 308.
- ⁴⁷ Arnaut L.G., “*Design of Porphyrin-Based Photosensitizers for Photodynamic Therapy*” in *Inorganic Photochemistry*, **2011**, Rudi van Eldik, Grazyna Stochel, Poland.
- ⁴⁸ Papkovsky D. B., O’Riordan T. C., *Journal of Fluorescence*, **2005**, 15, 569.
- ⁴⁹ Stern A., Wenderlein H., *Z. Physik. Chem.*, **1936**, 176A, 81.
- ⁵⁰ Gouterman M., *J. Chem. Phys.*, **1959**, 30, 1139.
- ⁵¹ Valeur B., “*Molecular Fluorescence-Principles and Applications*”, 2001, Wiley-VCH, Germany.
- ⁵² Harriman A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1981**, 77, 1281.
- ⁵³ Harriman A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 76, 1978.
- ⁵⁴ Mink L.M., Neitzel M.L., Bellomy L.M., Falvo R.E., Boggess R.K., Trainum B.T., Yeaman P., *Polyhedron*, **1997**, 16, 2809.
- ⁵⁵ Suslick K.S., Watson R.A., *New J. Chem.*, **1992**, 16, 633.
- ⁵⁶ Sapunov V.V., *Opt. Spectrosc.*, **2002**, 92, 172.
- ⁵⁷ Boucher L.J., *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, 7, 289.
- ⁵⁸ Jeoung A. C., Kim D., Cho D. W., *J. Raman Spectrosc.*, **2000**, 31, 319.
- ⁵⁹ Loach P.A., Calvin M., *Biochemistry*, **1963**, 2, 361.
- ⁶⁰ Kasha M., *Disc. Faraday Soc.*, **1950**, 9, 14.
- ⁶¹ Quimby D.J., Longo F.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 5111.
- ⁶² Flamigni L., Ventura B., Oliva A. I., Ballester P., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 4214.
- ⁶³ Knyutshto V.N., Shul’ga A.M., Sagun E.I., Zen’kevich É.I., *Opt. Spectrosc.*, **2006**, 100, 590.
- ⁶⁴ Azenha E. G., Serra A. C., Pineiro M. Pereira M.M., Melo J. S., Arnaut L.G., Formosinho S. J., Gonsalves A. M. d’A. R., *Chem. Phys.*, **2002**, 280, 177.
- ⁶⁵ Yan X., Kirmaier C., Holten D., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4774.
- ⁶⁶ Parker C. A., Rees W. T., *Analyst*, **1960**, 1013, 587.
- ⁶⁷ Murov S.L., Carmichel I., Hug G.L., *Handbook of Photochemistry*, **1993**, Dekker, USA.

-
- ⁶⁸ Pina J., Seixas de Melo J., Burrows H. D., Maçanita A. L., Galbrecht F., Bünnagel T., Scherf U., *Macromolecules*, **2009**, 42, 1710.
- ⁶⁹ www.originlab.com
- ⁷⁰ Bansal A.K., Holzer W., Penzkover A., Tsuboi T., *Chem. Phys.*, **2006**, 330, 118.
- ⁷¹ Formosinho S. J., Arnaut L. G., *Cinética Química*, **2003**, Imprensa da Universidade, Portugal.
- ⁷² Walters V. A., Paula J. C., Jackson B., Nutaitis C., Hall K., Lind J., Cardozo K., Chandran K., Raible D., Philips C. M., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1166.
- ⁷³ Gratz H., Penzkofer A., *Chem. Phys.*, **2000**, 254, 363.
- ⁷⁴ Gouterman M., *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 1523.
- ⁷⁵ Pineiro M., Pereira M.M., Gonsalves A. M.d'A. R., Arnaut L. G., Formosinho S. J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2001**, 138, 147.
- ⁷⁶ Strickler S. J., Berg R.A., *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 814.
- ⁷⁷ Grancho J.C.P., Pereira M. M., Miguel M. G., Gonsalves A. M. R., Burrows H. D., *Photochem. Photobiol.*, **2002**, 75, 249.
- ⁷⁸ Smith K.M., "General features of the structure and chemistry of porphyrin compounds" in *Porphyrins and metalloporphyrins*, edited by Kevin M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, **1975**, 5, 157.
- ⁷⁹ Hambright P., "Chemistry of water soluble porphyrins" in *The Porphyrin Handbook*, **2000**, K.M Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, Academic Press, USA.
- ⁸⁰ Zhang Y., Li M.X., Lii M. Y., Yang R. H., Liu F., Li K. A., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 7442.
- ⁸¹ Akins D.L., Zhu H.-R., Guo C., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 5420.
- ⁸² Guo X. M., *J. Molec. Struct.*, **2008**, 892, 378.
- ⁸³ Greim H., Bury D., Klimisch H.-J., Oeben-Negele M., Skylakakis K. Z., *Chemosphere*, **1998**, 36, 271.
- ⁸⁴ Gong W-L., Sears K. J., Alleman J. E., Blatchley III E. R., *Environ. Toxicol. Chem.*, **2004**, 23, 239.
- ⁸⁵ Elisa L., Baldini F., Giannetti A., Trono C., Carofiglio T., *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 3678.
- ⁸⁶ Pacquit A., Lau K. T., McLaughlin H., Frisby J., Quilty B., Diamond D., *Talanta*, **2006**, 69, 515.
- ⁸⁷ Dunbar A. D. F., Brittle S., Richardson T. H., Hutchinson J., Hunter C. A., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 11697.
- ⁸⁸ Brittle S.A., Richardson T.H., Hutchinson J., Hunter C.A., *Colloids Surf. A*, **2008**, 321, 29.
- ⁸⁹ Dunbar A. D. F., Richardson T.H., McNaughton A. J., Hutchinson J., Hunter C. A., *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, 110, 16646.

⁹⁰ Napa M., Valentine J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5075.

⁹¹ Mizutani T., Wada K., Kitagawa S., *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6097.

⁹² Thordarson P., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1305.

⁹³ Chylarecka D., Kim T. K., Tarafder K., Muller K., Godel K., Czekaj I., Wackerlin C., Cinchetti M., Ali Md. E., Piamonteze C., Schmitt F., Wustenberg J.-P., Ziegler C., Nolting F., Aeschlimann M., Oppeneer P. M., Ballav N., Jung T. A., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1295.

Capítulo 3

Transferência de Energia entre Polielectrólitos Conjugados e Porphirinas

No domínio da optoelectrónica existe um interesse crescente pelo desenvolvimento de soluções para melhorar, não só, as eficiências de emissão, mas também, a pureza da cor emitida pelos dispositivos eletroluminescentes. Por esse motivo tem-se verificado, a nível científico, uma investigação intensa no desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como camadas ativas para aplicação neste tipo de dispositivos.^{1,2} A utilização de polielectrólitos conjugados é promissora, uma vez que, para além de possuírem as características optoelectrónicas e redox dos polímeros conjugados convencionais, são solúveis em água, possibilitando o respectivo processamento a partir de técnicas do tipo impressora de jacto de tinta.³⁻⁸ Por outro lado, através da modulação da estrutura do polielectrólito com porfirinas ou outro tipo de cromóforos, utilizando uma estratégia covalente^{4,9} ou através de *self-assembly*^{3,4}, é possível modificar as propriedades óticas e electrónicas, através da alteração da emissão, envolvendo processos de transferência de energia.

No trabalho apresentado neste capítulo pretendeu-se, por um lado, estudar a possibilidade de criar sistemas *self-assembly* iónicos envolvendo polielectrólitos e

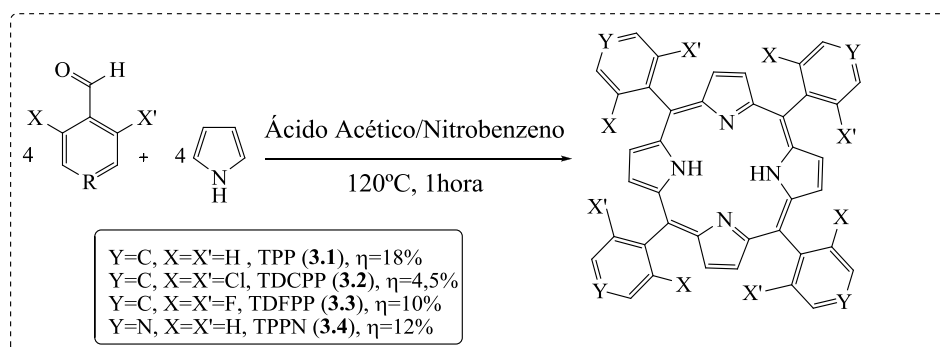
porfirinas (secção 3.1) e por outro, idealizar, sintetizar e estudar fotofisicamente estruturas poliméricas envolvendo uma componente dadora de energia ligada covalentemente a porfirinas (aceitadores) (secção 3.2). Ambos os métodos são vantajosos, comparativamente às misturas (do inglês “*blends*”) que envolvem polímeros conjugados luminescentes e compostos aceitadores de energia, uma vez que evitam a ocorrência de separação de fase.^{10,11,12}

3.1. Transferência de Energia em Sistemas *Self-Assembly*

Iônicos

3.1.1 Síntese dos Aceitadores do Tipo Porphirina

Antes de se iniciarem os estudos de transferência de energia foi necessário efetuar a síntese e caracterização dos cromóforos solúveis em água do tipo porfirina, com e sem halogénios na sua constituição, que iriam funcionar como aceitadores de energia. Após alguma revisão bibliográfica¹³⁻²⁰ selecionou-se o método do nitrobenzeno¹⁸ para a síntese das 5,10,15,20-tetraarilporfirinas pretendidas. Assim, misturaram-se quantidades equimolares de pirrol e do aldeído pretendido numa mistura de ácido acético/nitrobenzeno (2:1), ficando a reação durante 1h a 120°C e com agitação (Esquema 3.1). Seguidamente adicionou-se metanol de forma a facilitar a precipitação das porfirinas e deixou-se em repouso durante 18h. Após 24horas obtiveram-se por filtração, as porfirinas **3.1**, **3.2**, **3.3** com rendimentos de 18%, 4,5% e 10% respetivamente. No caso da 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina (**3.4**) não se observou a formação de precipitado sendo por isso necessário efetuar a evaporação do ácido acético e do nitrobenzeno, recorrendo a uma destilação a pressão reduzida ($P=10^{-1}$ - 10^{-2} barr). De notar, que neste último caso foi necessário efetuar uma coluna cromatográfica de gel de sílica utilizando CHCl_3 :metanol, como eluente, de forma a obter a porfirina **3.4** com a pureza necessária para os fins pretendidos. Neste caso, o rendimento de produto isolado foi de 12%.



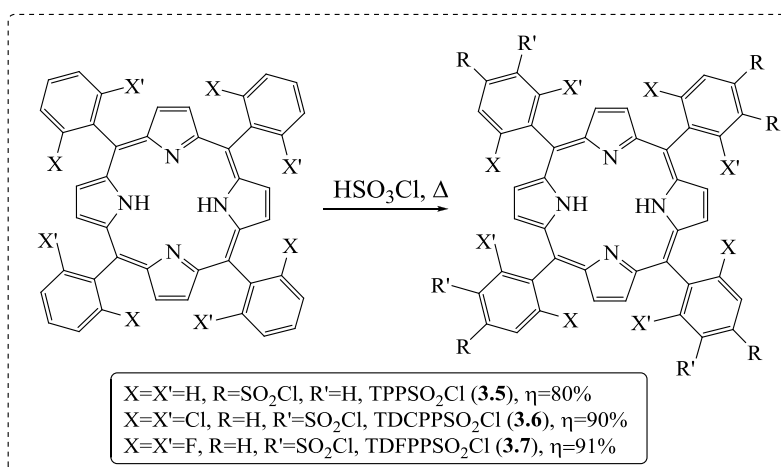
Esquema 3.1

Pela comparação dos rendimentos obtidos com os descritos na literatura, verifica-se que são da mesma ordem de grandeza.^{18,21,22} Tal como era previsto, o rendimento da porfirina 5,10,15,20-tetra(2,6-diclorofenil)porfirina (**3.2**) é inferior ao da 5,10,15,20-tetra(2,6-difluorofenil)porfirina (**3.3**), uma vez os átomos de fluor em **3.3** são menos volumosos que os átomos de cloro presentes em **3.2**, causando menos impedimento estérico e por isso favorecendo mais o processo de ciclização para o porfirinogénio em detrimento da polimerização.

Os estudos prosseguiram com a funcionalização das porfirinas anteriores, no sentido de obter grupos polares catiónicos ou aniónicos capazes de formar macromoléculas *via* processos de *self-assembly*. Para introduzir grupos sulfonato nas porfirinas **3.1**, **3.2** e **3.3** recorreu-se ao método proposto por *Pereira et al.*^{23,24}. Assim, num balão de fundo redondo colocou-se a porfirina pretendida e adicionou-se excesso de ácido clorosulfónico (12mL) (Esquema 3.2). As condições de tempo e temperatura dependeram do macrociclo tetrapirrólico inicial, permanecendo a reação de clorossulfonação da TPP 1h à temperatura de 25°C e da TDCPP e TDFPP durante 3h e 2h, respetivamente, a 100°C.

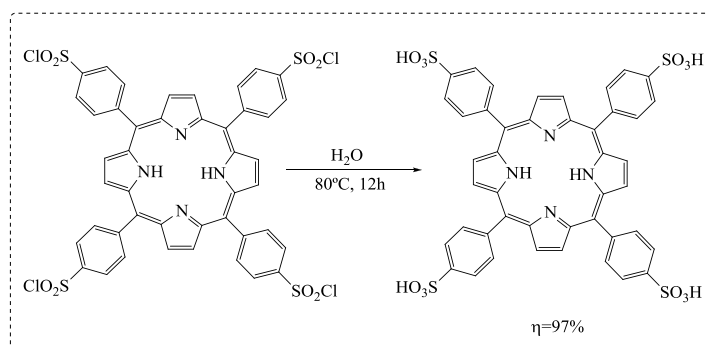
O isolamento dos produtos clorossulfonados foi efetuado utilizando o método de extração contínua.²⁴ Assim, após o final da reação deixou-se arrefecer, adicionou-se CHCl_3 e iniciou-se a lavagem em contínuo com H_2O , que permitiu a saída do excesso de HSO_3Cl e do H_2SO_4 e HCl produzidos no processo. Seguidamente adicionou-se uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio e observou-se uma mudança da cor da solução de verde para vermelho escuro, que corresponde à passagem da forma dicatiónica a porfirina. Após separação das duas fases, evaporou-se o solvente orgânico e purificou-se o resíduo obtido utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e

CHCl₃ como eluente. De notar que os rendimentos obtidos encontram-se de acordo com a literatura.²³⁻²⁵



Esquema 3.2

O último passo sintético para obter as 5,10,15,20-tetraarilporfirinas sulfonadas envolveu a hidrólise dos derivados clorossulfonados, colocando o derivado clorossulfonado num balão com água e deixando a 80°C durante 12 horas. O isolamento foi efetuado concentrando a solução resultante utilizando o evaporador rotativo dando origem a um sólido que posteriormente foi seco na estufa a 120°C. No Esquema 3.3 apresenta-se o esquema reacional para a hidrólise do derivado clorossulfonado **3.5**.

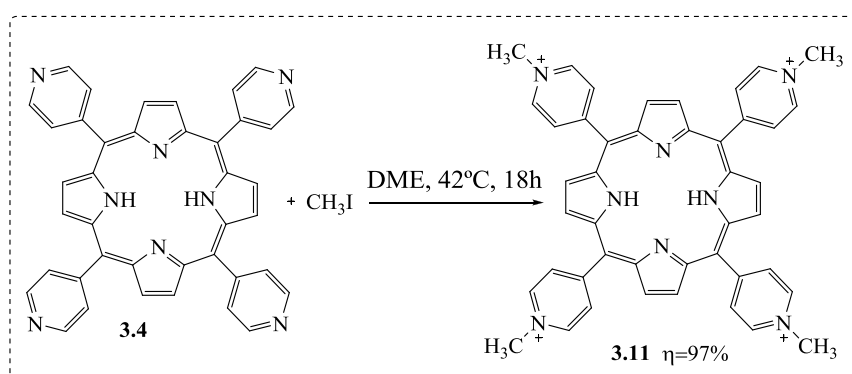


Esquema 3.3

Os rendimentos obtidos para as três porfirinas hidrolisadas **3.8**, **3.9** e **3.10** foram quase quantitativos, tal como descrito na literatura.^{23,24,26} Esta estratégia mostrou ser bastante eficiente para a obtenção de porfirinas capazes de funcionar como aceitadores aniônicos com elevado rendimento e utilizando um método de baixo custo. Por não se

tratarem de compostos novos a respetiva caracterização estrutural não vai ser descrita neste capítulo, encontrando-se referida sumariamente no capítulo 4 desta dissertação.

Por outro lado, tendo em vista a potencial obtenção de porfirinas catiónicas para gerar os sistemas supramoleculares, decidiu-se preparar 5,10,15,20-tetraporfirinas contendo anéis piridina catiónicos. De acordo com a literatura, a metilação com CH_3I é um dos métodos mais utilizados para cationizar porfirinas com grupos piridina ou imidazol na sua constituição.²⁷⁻³⁰ Assim, num reator fechado colocou-se 50mg da porfirina **3.4**, previamente dissolvida em DME e adicionou-se excesso de CH_3I . O reator permaneceu a 42°C durante 18horas (Esquema 3.4).



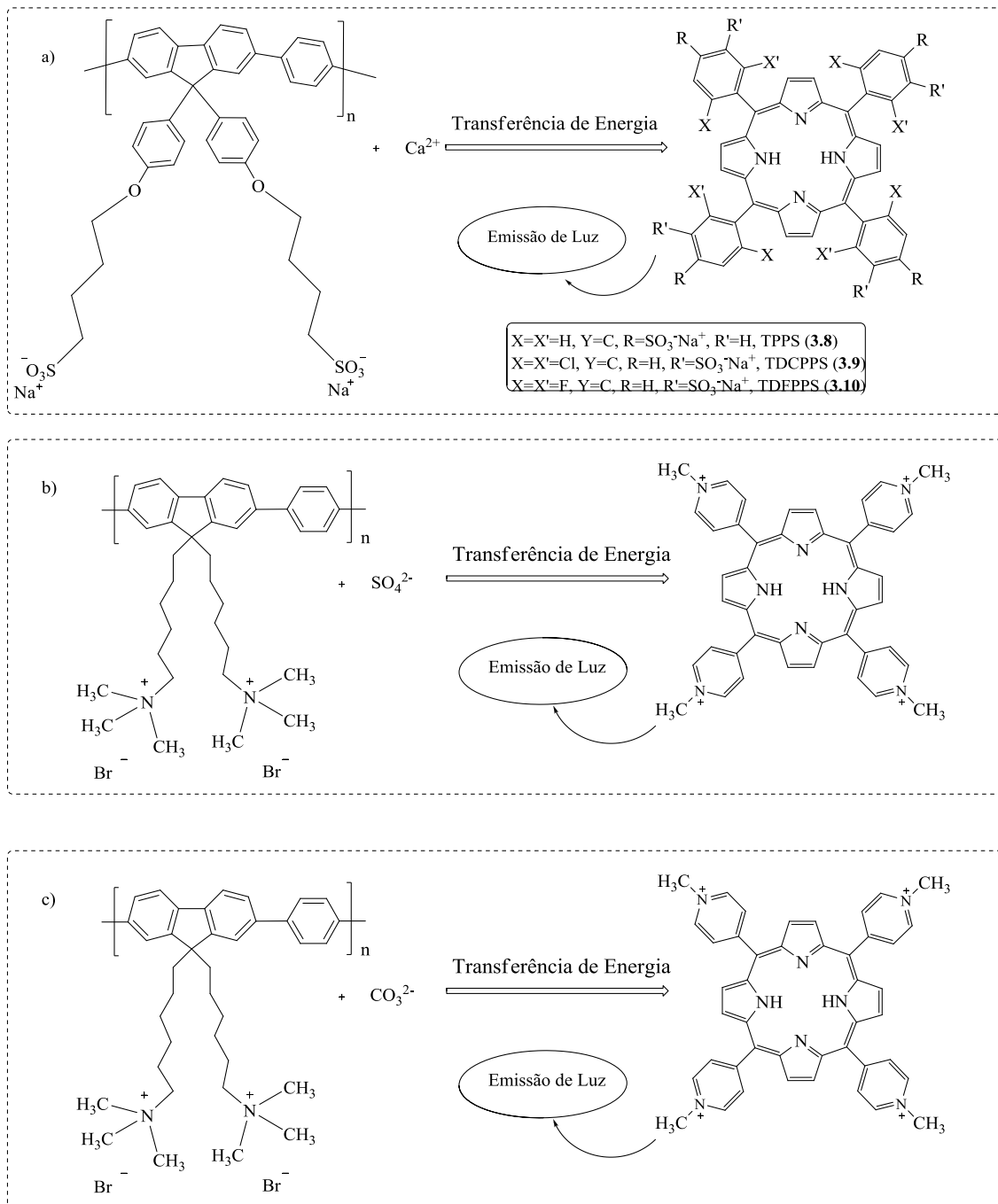
Esquema 3.4

Após o tempo referido anteriormente, abriu-se o reator e verificou-se que se tinha formado um precipitado que não era solúvel em DME mas era bastante solúvel em H_2O . O precipitado sólido foi lavado várias vezes com CH_2Cl_2 de forma a remover a porfirina de partida que não tinha reagido e efetuou-se a respetiva caracterização estrutural através de RMN ^1H e espectrometria de massa, capítulo 4. Com esta metodologia foi possível sintetizar o aceitador tetracatiónico (**3.11**) de uma forma relativamente simples e com um rendimento de 97%

3.1.2 Estudos de Transferência de Energia

Tal como foi referido anteriormente, um dos objetivos do trabalho apresentado neste capítulo era o estudo de transferência de energia em sistemas *self-assembly* iónicos (Esquema 3.5), formados pelo: i) polieletrólito catiónico brometo de poli{9,9-*bis*[6-*N,N,N*-trimetilamónio]hexil}2,7-fluoreno-*alt*1,4-fenileno}-HTMA-PFP e as

porfirinas aniônicas (**3.8**, **3.9**, **3.10**) e ii) pelo polieletrólito aniônico poli{1,4-fenileno[9,9-bis(fenoxidobutilsulfonato)]fluoreno-2,7-diil} – PBS-PFP e a porfirina catiônica **3.11**.



Esquema 3.5

Tendo como base estudos anteriormente publicados³⁻²⁵, a transferência de energia entre polieletrólitos e porfirinas com carga contrária é relativamente eficiente.

Após alguma pesquisa bibliográfica verificou-se a não existência de sistemas *self-assembly* envolvendo polieletrólitos e porfirinas com a mesma carga. Assim, iniciaram-se os estudos com o sistema que envolveu o PBS-PFP e as porfirinas com apêndices sulfonato recorrendo à utilização do íon cálcio (II) como modulador do *self-assembly* entre as duas entidades, uma vez que este íon já se encontra descrito na indução deste tipo de processos em polieletrólitos aniônicos conjugados.^{31,32} Desta forma, adquiriram-se os espectros de emissão da solução aquosa de PBS-PFP em C₁₂E₅ ($c=1\times 10^{-4}$ M) e do polímero na presença de uma concentração definida de cloreto de cálcio ($c=2\times 10^{-4}$ M), entre 350 e 800nm, excitando a 380nm. Observou-se que a presença do íon cálcio não alterava nem a forma espectral nem o máximo de emissão, mas provocava uma ligeira supressão na intensidade de emissão.³² Seguidamente, uma vez que se pretendia avaliar a transferência de energia singuleto-singuleto entre o PBS-PFP+Ca²⁺ e a porfirina TPPS adicionou-se à solução de polímero anteriormente referida, diferentes volumes de uma solução de **3.8** dissolvida na solução de tampão *tris* (*tris*(hidroximetil)aminometano) cuja concentração da solução-mãe era de $1,6\times 10^{-5}$ M e registaram-se os respetivos espectros de fluorescência (Figura 3.1 a)) excitando a um comprimento de onda de 380nm, em função da concentração de porfirina adicionada. Analisando os espectros obtidos, verifica-se que à medida que se aumenta a concentração de porfirina (**3.8**) ocorre diminuição da intensidade de fluorescência na região de emissão do polímero (400-550nm), com o concomitante aumento da intensidade de emissão de fluorescência na região da porfirina (Figura 3.1 a)). Este comportamento é indicativo da possível ocorrência de transferência de energia entre o polieletrólito (dador) e a porfirina (aceitador).

De acordo com os nossos resultados anteriores^{3,25}, a presença de halogénios nas posições *orto* das porfirinas pode influenciar a eficiência da transferência de energia polímero-porfirina em sistemas *self-assembly* diretos.³ Neste trabalho os estudos prosseguiram no sentido de avaliar qual o efeito da presença do átomo de cloro ou fluor nos grupos fenilo das porfirinas poderia ter nos processos de transferência de energia.

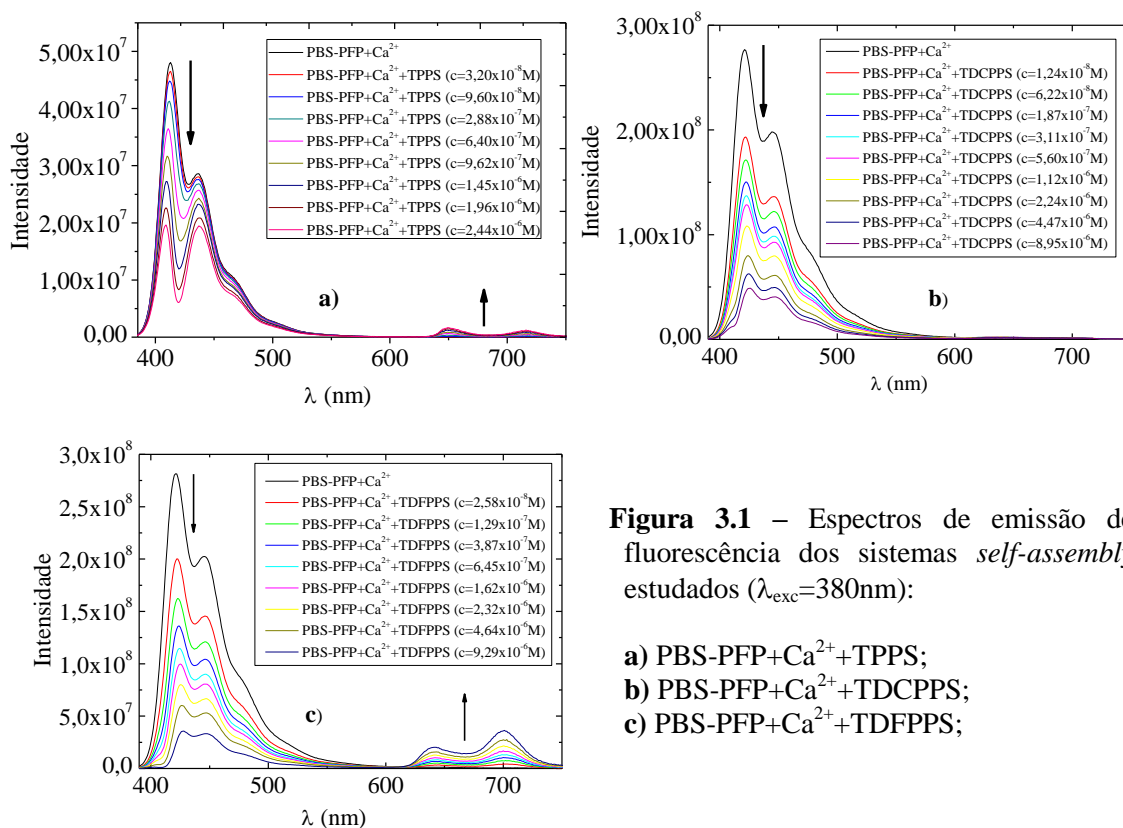


Figura 3.1 – Espectros de emissão de fluorescência dos sistemas *self-assembly* estudados ($\lambda_{exc}=380nm$):

- a)** PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS;
b) PBS-PFP+Ca²⁺+TDCPPS;
c) PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS;

Analisando os espectros de fluorescência obtidos para os três sistemas *self-assembly* conclui-se que com a adição das porfirinas **3.8** e **3.10**, o efeito observado na região de emissão da porfirina é semelhante, ou seja, ocorre aumento da intensidade de emissão de fluorescência à medida que a concentração de porfirina aumenta. Há no entanto que referir o resultado obtido com a adição de **3.9** onde não se observou qualquer efeito no espectro o que indica que a transferência de energia singuleto-singuleto poderá não ser o mecanismo de supressão da fluorescência do polieletrólito. Tal poderá justificar-se com o menor rendimento quântico de fluorescência da porfirina **3.9**^{25,26,33} comparativamente ao da **3.8** e da **3.10**, devido ao *efeito do átomo pesado*³⁴. Na Figura 3.2 apresentam-se os espectros de excitação (λ_{emi} a 649 e 641nm) para os sistemas envolvendo a porfirina **3.8** e **3.10**, tendo-se observado que a contribuição para o espectro de excitação do sistema é tanto da porfirina como do polieletrólito.

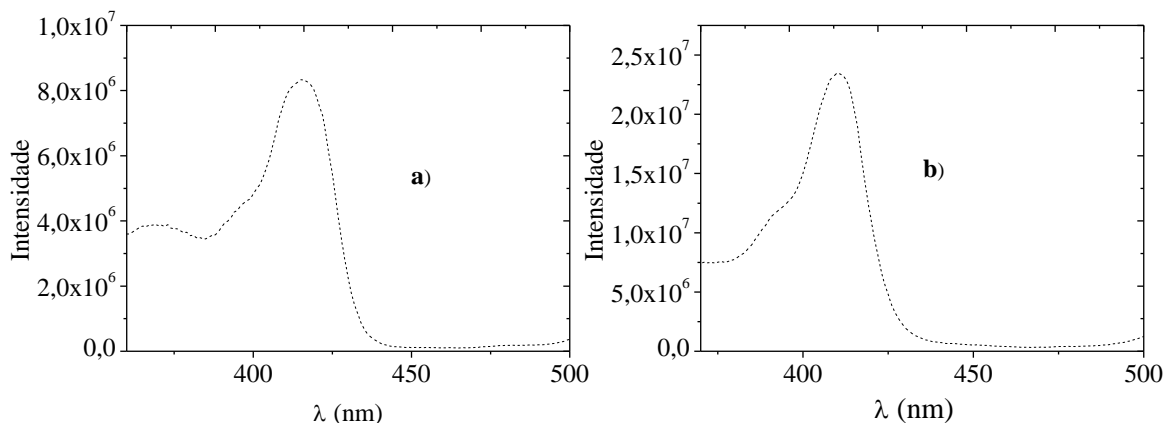


Figura 3.2 – Espectros de excitação dos sistemas *self-assembly*, após a última adição de porfirina: **a)** PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS ($\lambda_{\text{emi}}=649\text{nm}$); **b)** PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS ($\lambda_{\text{emi}}=641\text{nm}$).

Tal como foi referido no capítulo 1, de acordo com o mecanismo de Förster³⁵ a transferência de energia é dependente dos seguintes fatores: i) sobreposição espectral entre o espectro de emissão do dador e o de absorção do aceitador; ii) rendimento quântico de fluorescência do dador; iii) orientação relativa dos dípolos de transição e da distância entre o dador e o aceitador.³⁵⁻³⁷ Neste sentido, decidiu-se efetuar uma análise acerca do efeito de cada um dos fatores, para o sistema envolvendo as porfirinas **3.8** e **3.10**. Assim, efetuou-se em primeiro lugar o cálculo da sobreposição espectral de acordo com a Equação 3.1.

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_D(\lambda)\epsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda$$

Equação 3.1

Onde $J(\lambda)$ expressa o grau de sobreposição entre o espectro de emissão do dador e o de absorção do aceitador, em unidades $M^{-1}cm^3$. Por sua vez $F_D(\lambda)$ corresponde à intensidade de fluorescência do dador corrigida, no intervalo de comprimentos de onda de λ a $\lambda+\Delta\lambda$, com a o total de intensidade (área espectral) normalizada para a unidade. O parâmetro $\epsilon(\lambda)$ refere-se ao coeficiente de extinção molar do aceitador a determinado comprimento de onda (λ), em unidades $M^{-1}cm^{-1}$.

Seguidamente calculou-se o raio de Förster (R_0) utilizando a Equação 3.2, a velocidade de transferência de energia usando a Equação 3.3 e a dependência da eficiência de transferência de energia com a distância através da Equação 3.4.

$$R_0 = 0,211(\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{\frac{1}{6}} \text{ (em \AA)}$$

(Equação 3.2)

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r}\right)^6$$

(Equação 3.3)

$$E = \frac{k_T(r)}{\tau_D^{-1} + k_T(r)}$$

(Equação 3.4)

Em que R_0 representa o raio de Förster, que pode ser definido como sendo a distância na qual ocorreu decaimento do estado excitado de metade das moléculas de dador por transferência de energia, κ^2 é o fator de orientação que descreve a orientação no espaço dos dípolos de transição do dador e do aceitador assumindo geralmente o valor de 2/3, n refere-se ao índice de refração do meio e Q_D o rendimento quântico de fluorescência do dador na ausência de aceitador e E pode ser definido como a eficiência de transferência de energia, ou seja, a fração de fótons absorvidos pelo dador que são transferidos para o aceitador.³⁷ Na Tabela 3.1 apresentam-se os valores obtidos para a sobreposição espectral assim como para o raio de Förster.

Tabela 3.1 – Valores obtidos para a sobreposição espectral entre o espectro de absorção do aceitador e o de emissão do dador e para o raio de Förster.

Sistema	$J(M^{-1}cm^{-1})$	$R_0 (\text{\AA})$
PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS	$5,53 \times 10^{24}$	50
PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS	$3,18 \times 10^{24}$	46

Analisando os valores obtidos para o parâmetro J conclui-se que são da mesma ordem de grandeza, indicando que a sobreposição espectral não é o fator dominante a influenciar a eficiência de transferência de energia nestes sistemas. Por outro lado, comparando os raios de Förster verifica-se que o sistema que possui a porfirina **3.10** como aceitador possui um valor relativamente inferior, o que significa que neste caso a distância em que ocorre decaimento do estado excitado de metade das moléculas de dador por transferência de energia é menor. De notar que os valores obtidos são comparáveis com os encontrados na literatura, que variam entre 30Å e 50Å.^{36,38} Na Figura 3.3 apresentam-se as representações gráficas da velocidade de transferência e da eficiência em função da distância de separação do dador e do aceitador.

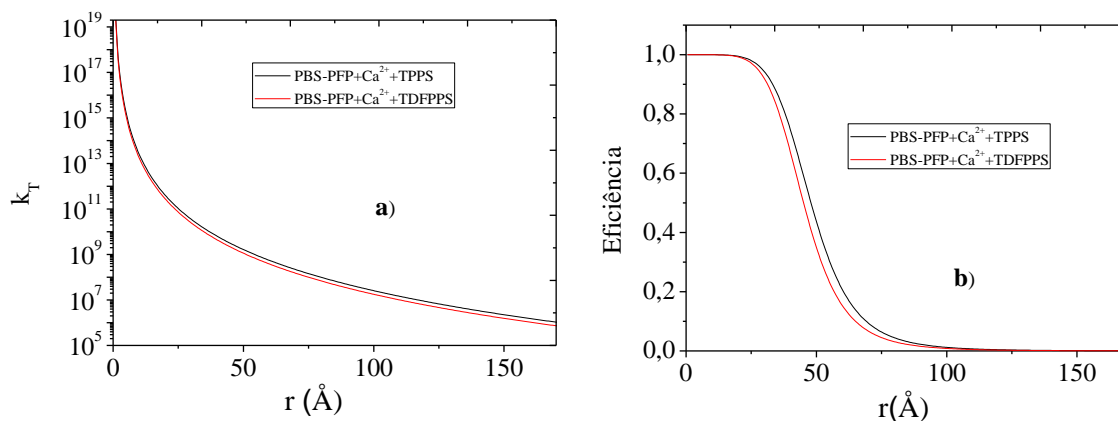


Figura 3.3 – a) Velocidade de transferência de energia em função da distância entre o dador e o aceitador; b) Eficiência do processo em função da distância.

Pela análise da Figura 3.3 é possível concluir que a velocidade de transferência de energia é ligeiramente superior no caso do sistema PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS, comparativamente ao sistema que envolve a TPPS. Além disso, observa-se que a eficiência dos dois processos depende da distância entre o dador e o aceitador, sendo o processo que envolve a porfirina **3.10** mais eficiente. Este facto poderá dever-se à presença dos átomos de flúor na porfirina que podem favorecer a interação dipolo-dipolo, contribuindo para uma diminuição da distância entre o dador e o aceitador.

Foram também determinados os rendimentos quânticos de fluorescência dos dois sistemas (PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS e PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS) excitando a 382nm e utilizando a Equação 2.2 referida no Capítulo 2. De notar, que na zona de emissão de fluorescência do polieletrólito, utilizou-se sulfato de quinino dissolvido numa solução de H₂SO₄ 0,5M³⁹ como referência. Por outro lado, na zona de emissão das porfirinas utilizou-se a TPP como referência⁴⁰.

Tabela 3.2 – Rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) excitando a 382nm ($\Phi_{F(\text{PBS-PFP})}=0,11$ ⁴¹; $\Phi_{F(\text{TPPS})}=0,053$ ³³ e $\Phi_{F(\text{TDFPPS})}=0,045$ ²⁵).

Sistema	[Porfirina]	Φ_F (PBS-PFP)	Φ_F (Porfirina)
PBS-PFP+Ca ²⁺ +TPPS	$2,44 \times 10^{-6}$ M	0,050	0,030
PBS-PFP+Ca ²⁺ +TDFPPS	$4,64 \times 10^{-6}$ M	0,030	0,020

Analisando a Tabela 3.2 verifica-se que os valores do rendimento quântico de fluorescência, na zona de emissão do polieletrólito na presença das porfirinas, são inferiores aos obtidos para o polímero isolado. Este resultado está em concordância com a redução da intensidade de fluorescência do polímero quando se adicionou o aceitador (**3.8** e **3.10**). Por outro lado, comparando os Φ_F obtidos na zona da porfirina constata-se que são inferiores aos valores descritos na literatura para a TPPS e para a TDFPPS. Esta observação pode ser explicada com o facto de o $C_{12}E_5$ rodear o PBS-PFP formando uma estrutura supramolecular protegendo o polieletrólito e evitando agregação. Esta blindagem faz com que os iões de cálcio apenas se liguem aos grupos SO_3^- , de uma única cadeia de PBS-PFP, ocorrendo a transferência de energia a partir de apenas uma molécula de polieletrólito para a porfirina ligada iónicamente.^{4,42}

No Esquema 3.5 para além dos sistemas envolvendo o PBS-PFP+Ca²⁺ e as porfirinas **3.8**, **3.9** e **3.10**, apresenta-se também a possibilidade de ocorrência de transferência de energia no sistema envolvendo o polieletrólito catiónico HTMA-PFP e a porfirina catiónica **3.11** (Esquema 3.5 b) e c)). Neste caso e porque não se encontraram na literatura dados acerca de qual o melhor anião para modular o *self-assembly*, utilizaram-se dois aniões diferentes, o sulfato e o carbonato. Assim, iniciaram-se os estudos adquirindo os espectros de emissão da solução de HMTA-PFP em tampão *tris* com 4% de DMSO ($c=5,5 \times 10^{-6}M$) e deste na presença de uma concentração definida de sulfato ou carbonato ($c=1 \times 10^{-4}M$). Tal como observado anteriormente, com o cálcio, a presença neste caso, do anião sulfato ou carbonato não alterou nem a forma espectral nem o máximo de emissão do polieletrólito, tendo-se observado apenas uma ligeira supressão a intensidade de emissão do HTMA-PFP.

Para avaliar a possibilidade de ocorrência de transferência de energia entre o HTMA-PFP+SO₄²⁻ ou HTMA-PFP+CO₃²⁻ e a porfirina catiónica **3.11**, adquiriram-se os espectros de emissão de fluorescência mantendo a concentração de polieletrólito ($\lambda=385nm$) e variando o volume da solução de porfirina **3.11** ($c_{solução-mãe}=6,4 \times 10^{-5}M$) adicionada e registaram-se os respetivos espectros. (Figura 3.4).

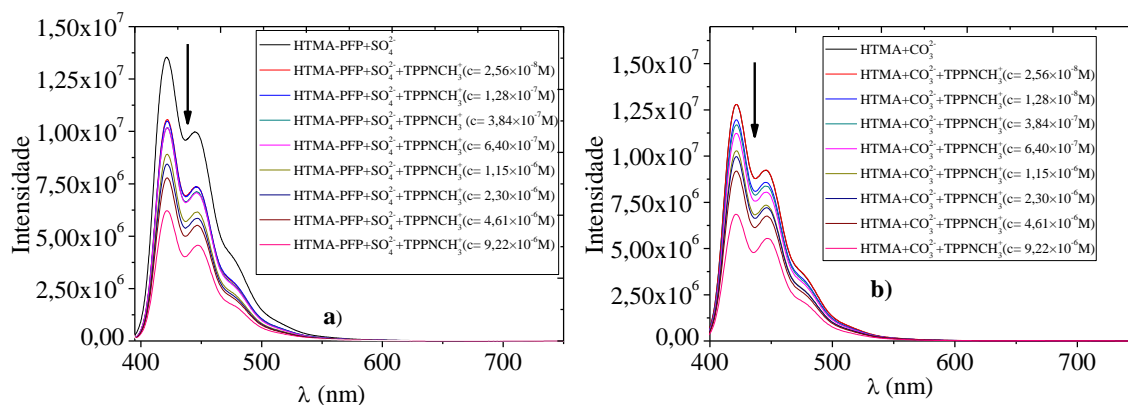


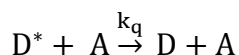
Figura 3.4 – Espectros de emissão de fluorescência dos sistemas *self-assembly* envolvendo dador e aceitador catiónicos ($\lambda_{exc}=380\text{nm}$).

- a)** HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺
b) HTMA-PFP+CO₃²⁻+TPPNCH₃⁺

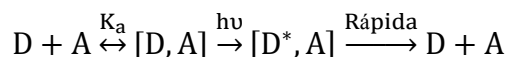
De acordo com os espectros apresentados na Figura 3.4 verifica-se que com a adição progressiva de porfirina **3.11**, ocorre supressão de fluorescência na zona de emissão do HTMA-PFP. Contudo, analisando a zona de emissão de fluorescência entre 600-750nm observa-se apenas um ligeiro aumento da intensidade de fluorescência da porfirina (Figura 3.4), contrariamente ao que acontece com os sistemas PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS e PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS, apresentados na Esquema 3.5 a). Neste tipo de sistemas propomos que o mecanismo principal de supressão envolve a formação de um complexo não fluorescente entre a o polieletrólito e a porfirina **3.11**. Seguidamente (secção 3.1.3) irão apresentar-se os estudos efetuados com o intuito de esclarecer o/os mecanismo/os de supressão de fluorescência observada nos sistemas polieletrólito/porfirina apresentados anteriormente.

3.1.3 Supressão de Fluorescência

Existem dois mecanismos principais³⁷ para interpretar a supressão de fluorescência: i) dinâmico, que deriva de colisões aleatórias entre o dador e o aceitador (Esquema 3.6); ii) estático, que implica a formação de um complexo não fluorescente no estado fundamental (Esquema 3.7) ou a existência de uma esfera de supressão efetiva.



(Esquema 3.6)



(Esquema 3.7)

De acordo com a literatura^{37,43,44} através da utilização da cinética de Stern-Volmer é possível obter uma primeira indicação do tipo de supressão que ocorre num determinado sistema. Assim, representou-se I_0/I em função da concentração de aceitador (Figura 3.5), para cada sistema referido anteriormente e, utilizando a Equação 3.5 pode determinar-se o valor da constante de Stern-Volmer (K_{SV}) que representa a constante de supressão.

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [A] = 1 + K_{SV} [A]$$

(Equação 3.5)

Onde I_0 e I representam, respetivamente, as intensidades de fluorescência do estado estacionário na ausência e na presença de aceitador, k_q a constante de velocidade, τ_0 o tempo de vida do estado excitado na ausência do aceitador e K_{SV} a constante de Stern-Volmer. Na Figura 3.5, apresentam-se as representações gráficas de I_0/I em função da concentração de aceitador, para cada sistema, utilizando os dados obtidos por espectroscopia de fluorescência em estado estacionário.

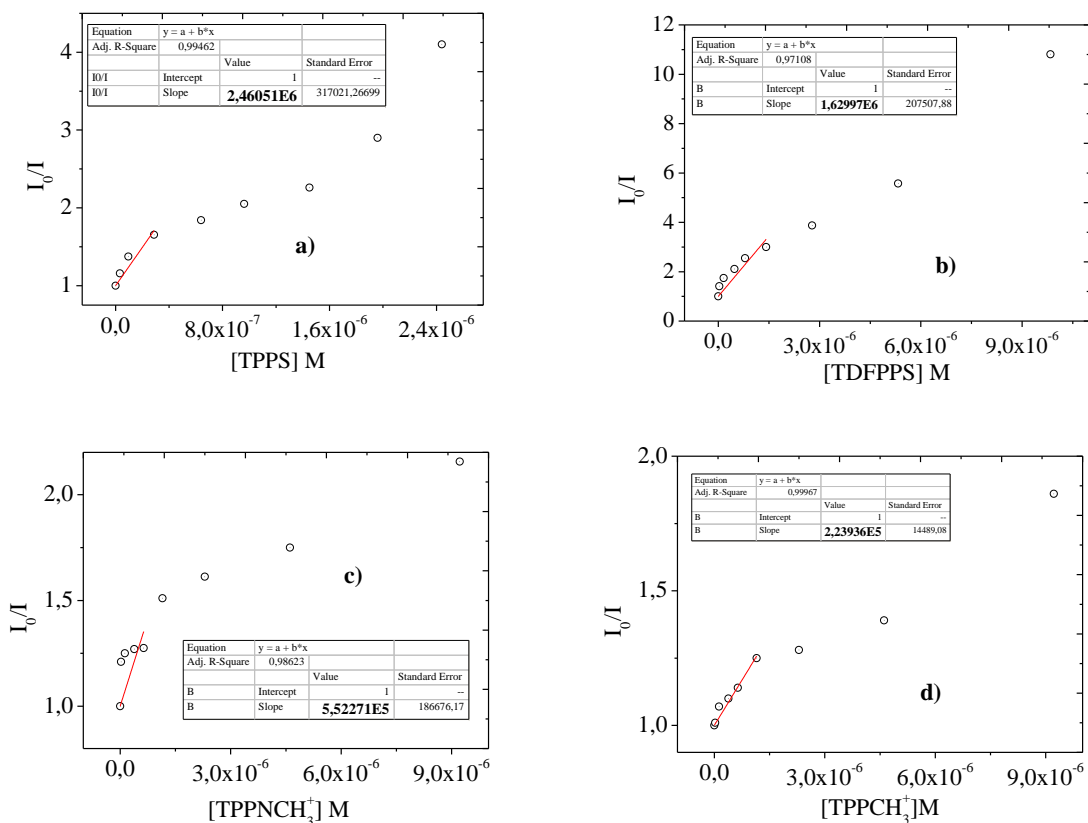


Figura 3.5 – Representação gráfica da cinética de Stern-Volmer.

- a) PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS
- b) PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS
- c) HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺
- d) HTMA-PFP+CO₃²⁻+TPPNCH₃⁺

Analisando as representações gráficas apresentadas na Figura 3.5 observa-se que apresentam falta de linearidade. Contudo e porque se pretendia obter uma estimativa do valor da constante de Stern-Volmer, efetuou-se um ajuste linear apenas para as concentrações mais baixas de porfirina (entre 10⁻⁸-10⁻⁷M). Comparando os valores obtidos para K_{SV} verifica-se que a constante de Stern-Volmer obtida nos sistemas com o PBS-PFP são superiores aos obtidos com o HTMA-PFP, mostrando que a supressão que ocorre no polieletrólito aniônico é mais eficiente do que no catiónico. Na tabela que segue apresentam-se as constantes de velocidade calculadas utilizando a cinética de Stern-Volmer.

Tabela 3.3 – Estimativa das constantes de velocidade experimentais (K_{SV} e k_q) determinadas para cada sistema, utilizando espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e considerando $\tau_0=0,45^{41}$.

Sistema	$K_{SV} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_q \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS	$2,46 \times 10^6$	$5,46 \times 10^{15}$
PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS	$1,63 \times 10^6$	$3,62 \times 10^{15}$
HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺	$5,52 \times 10^5$	$1,23 \times 10^{15}$
HTMA-PFP+CO₃²⁻+TPPNCH₃⁺	$2,24 \times 10^5$	$4,98 \times 10^{14}$

Os sistemas *self-assembly* apresentados e analisados nesta dissertação apresentam um mecanismo de supressão de fluorescência atípico. Por um lado, não é completamente dinâmico uma vez que as constantes de velocidade excedem a constante de difusão ($\approx 10^{10} - 10^{13} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).^{37,45,46} Por outro lado, os gráficos de Stern-Volmer obtidos não são lineares, indicando que poderá estar envolvido o outro mecanismo de supressão de fluorescência, ou que poderá ocorrer uma variação da constante de associação ou ainda a presença de agregação no sistema.⁴³

De acordo com *Lakowicz*³⁷ existem diferentes formas para distinguir o tipo de supressão que está a ocorrer em determinado sistema. Este autor refere que existe uma dependência diferente da supressão de fluorescência estática e dinâmica com a temperatura. A supressão dinâmica é favorecida para temperaturas mais elevadas, uma vez que a difusão é mais rápida, aumentando o número de colisões entre o dador e o aceitador. Outro método também indicado por este autor consiste na análise cuidadosa do espectro de absorção do dador. A supressão colisional apenas afeta os estados excitados dos dadores e, por isso, apenas o respetivo espectro de emissão é afetado. Por outro lado, no caso da supressão estática, a formação do complexo no estado fundamental provoca alterações no espectro de absorção.

Um outro método mais informativo para determinar o tipo de supressão recorre à comparação dos tempos de vida do estado excitado do dador, na presença e na ausência do aceitador, uma vez que estes vão permanecer inalterados quando a supressão for estática.³⁷ Desta forma, efetuaram-se os decaimentos de fluorescência para os sistemas PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS, PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS e HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺, mantendo a concentração de polieletrólito e adicionando progressivamente o volume de porfirina pretendido. Todos os decaimentos obtidos foram desconvoluídos utilizando o programa *OriginLab* e verificou-se pela análise dos χ^2 que o decaimento do PBS-

PFP+Ca²⁺+TPPS era tri-exponencial e o do PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS (Figura 3.6) e do HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺ (Figura 3.8) era bi-exponencial.

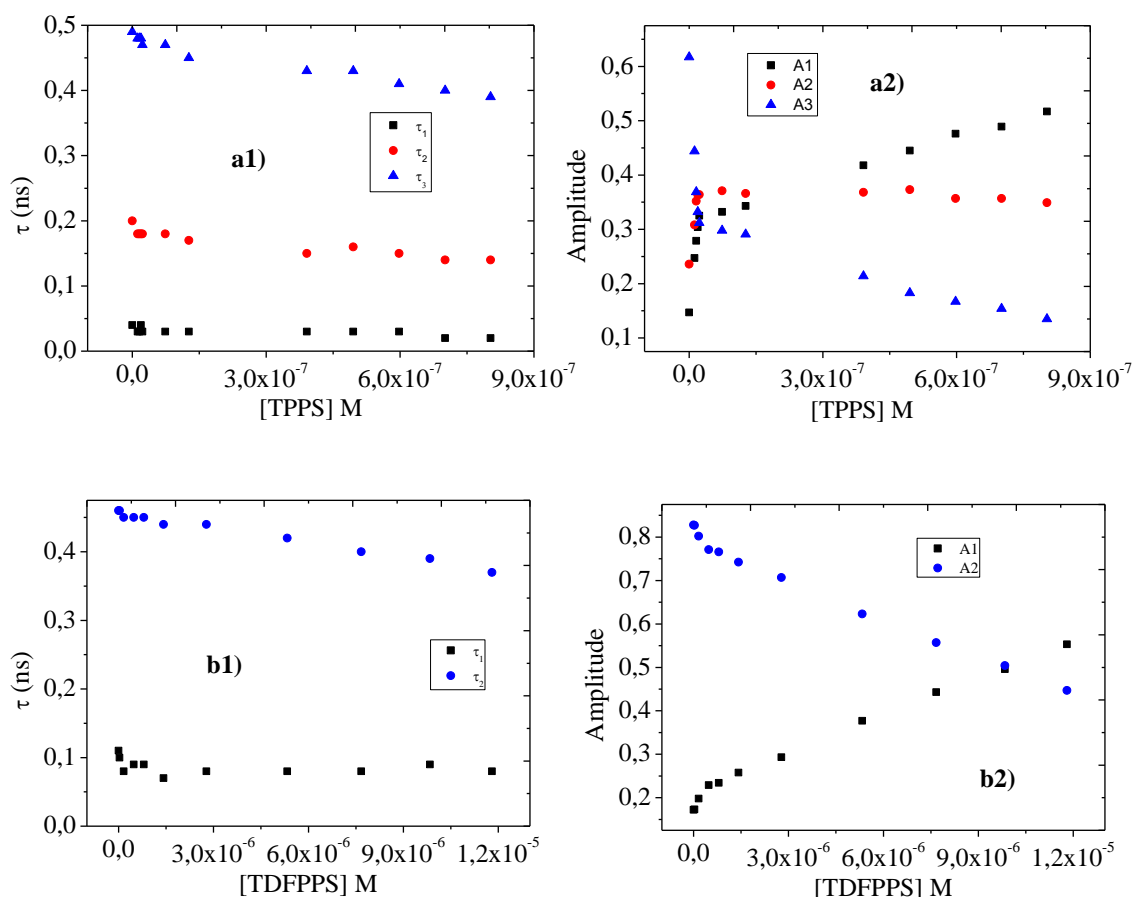


Figura 3.6 – Representação gráfica dos tempos de vida (**a1** – PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS, **b1** – PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS) e amplitudes (**a2** - PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS, **b2** - PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS) em função da concentração de porfirina em tampão *tris* ($\lambda_{exc}=373\text{nm}$, $\lambda_{emi}=415$).

Da análise da Figura 3.6 a1) e a2), observa-se que no sistema que envolve a porfirina **3.8** o decaimento é constituído por três componentes e o que envolve a porfirina **3.10** por duas (Figura 3.6 b1) e b2). Esta diferença poderá estar relacionada com o facto de se ter utilizado duas amostras diferentes de PBS-PFP ($M_n \approx 6500\text{gmol}^{-1}$ e 2100gmol^{-1}), apresentando a primeira uma massa molar superior que pode favorecer agregação. De uma forma genérica, analisando a componente longa (τ_3) verifica-se que tem um valor similar ao encontrado na literatura para o PBS-PFP numa solução aquosa de C₁₂E₅ ($\tau=0,45\text{ns}$)⁴¹. Por outro lado, a componente rápida (τ_1) detetada em ambos os sistemas tem associada um crescimento na amplitude (A1) à medida que se adiciona porfirina. Este aumento da amplitude indica que poderão estar associados dois

processos a esta componente, a transferência de energia para a porfirina e também relaxação conformacional da cadeia do polieletrólito.³⁴⁷ A componente τ_2 detetada no caso do PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS poderá ser devida a migração excitónica ao longo da cadeia polimérica ou nos agregados³⁴⁸, cuja formação é favorecida neste caso. De forma a elucidar se a transferência de energia seria o processo dominante de desativação do estado excitado nestes sistemas *self-assembly* efetuou-se o decaimento excitando a 373nm mas adquirindo a um comprimento de emissão de 700nm. Na Figura 3.7 apresenta-se o decaimento obtido para o sistema PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS.

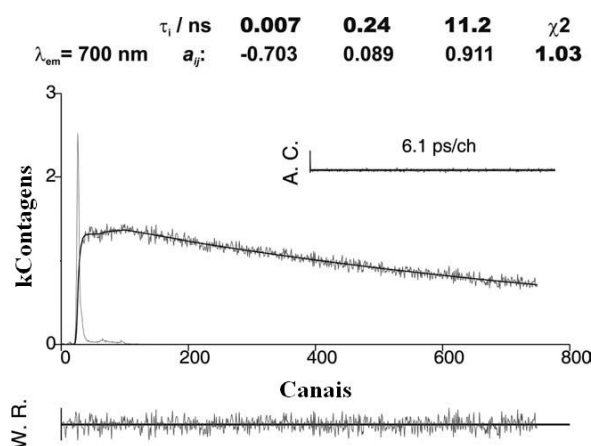


Figura 3.7 - Decaimento de fluorescência do sistema PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS (com o máximo de concentração de porfirina), obtido a $\lambda_{exc}=373$ nm e adquirido a 700nm, à temperatura ambiente.

Analisando este decaimento adquirido no máximo de emissão da porfirina **3.8** ($\lambda=700$ nm), observa-se que apresenta *rise time* de 7ps, contrariamente ao que acontece com o decaimento de fluorescência, adquirido no máximo de emissão do PBS-PFP (Anexo 1-Figura A2). Além disso, verifica-se que a componente longa, neste caso, tem um tempo de vida de 11,2ns, que corresponde ao tempo de vida de fluorescência típico das porfirinas.^{40,49} A presença de uma amplitude positiva de 0,911 sugere que esta componente é a que influencia mais o decaimento de emissão de fluorescência, confirmando que está a ocorrer transferência de energia e que esta é a *via* principal de desativação do estado excitado no sistema *self-assembly*.

Na Figura 3.8 é apresentada a representação gráfica dos tempos de vida e das amplitudes obtidas para o sistema HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPCH₃⁺. Neste sistema, ao contrário do que se observou nos sistemas envolvendo o polieletrólito aniónico e as porfirinas aniónicas (Esquema 3.5 a)) não se verificou nenhuma alteração nos tempos de

vida do polieletrólito com a adição de porfirina, indicando que neste caso a supressão que ocorre é devida à formação de um complexo não fluorescente e não à transferência de energia.

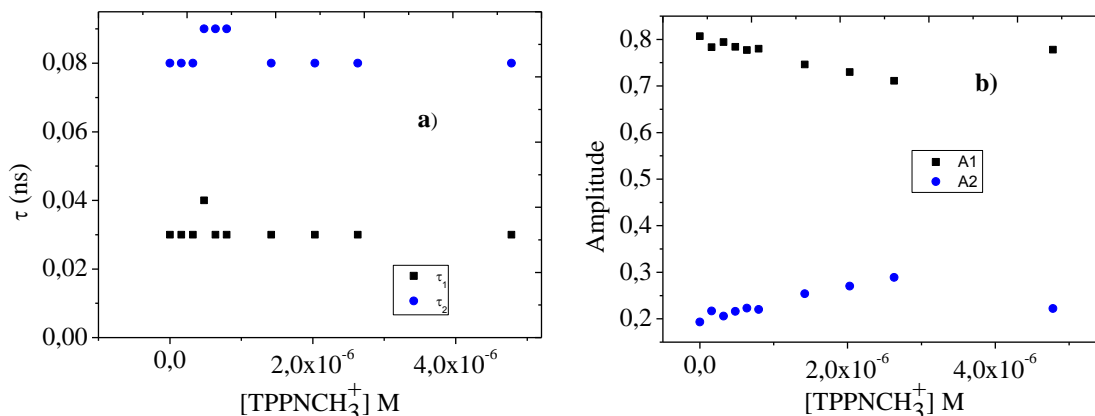


Figura 3.8 – Representação gráfica dos tempos de vida (a) e amplitudes (b) em função da concentração de porfirina, para o sistema HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺ ($\lambda_{exc}=373\text{nm}$, $\lambda_{emi}=415$).

Por outro lado, com os sistemas envolvendo o polieletrólito aniônico, tal como referido anteriormente, observou-se alteração do tempo de vida de fluorescência com a adição de porfirina. De forma a confirmar a ocorrência ou não de supressão dinâmica, para além da transferência de energia, efetuaram-se as representações gráficas de Stern-Volmer (ver Anexo 1 –Figura A3), mas utilizando os tempos de vida (componentes τ_3 – apresentadas na Figura 3.6). Na Tabela 3.4 apresentam-se os valores obtidos de K_{SV} comparativamente aos obtidos no estado estacionário.

Tabela 3.4 – Comparação entre as constantes de Stern-Volmer no estado estacionário e no estado dinâmico.

Sistema	$K_{SV} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Estado Estacionário)	$K_{SV} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Estado Dinâmico)
PBS-PFP+Ca ²⁺ +TPPS	$1,12 \times 10^6$	$6,94 \times 10^5$
PBS-PFP+Ca ²⁺ +TDFPPS	$9,83 \times 10^5$	$1,88 \times 10^4$

Comparando as constantes de Stern-Volmer obtidas no estado estacionário com as obtidas no estado dinâmico, verifica-se que as primeiras são superiores o que sugere a presença de supressão estática nestes sistemas. Por outro lado e contrariamente ao

observado na representação gráfica da cinética de Stern-Volmer no estado estacionário (Figura 3.5), no estado dinâmico observou-se uma dependência linear (Anexo 1 – Figura A3), indicando também a presença de uma componente dinâmica na supressão de fluorescência. Desta forma, utilizando a Equação 3.6 referida por Lakowicz³⁷, representou-se de novo a cinética de Stern-Volmer (Figura 3.9) de forma a obter os valores da constante da componente estática (K_S) e da componente dinâmica (K_D). De notar que nesta equação K_{app} representa a constante aparente de supressão e $[A]$ a concentração do aceitador.

$$K_{app} = \left[\frac{I_0}{I} - 1 \right] \frac{1}{[A]} = (K_D + K_S) + K_D K_S [A]$$

Equação 3.6

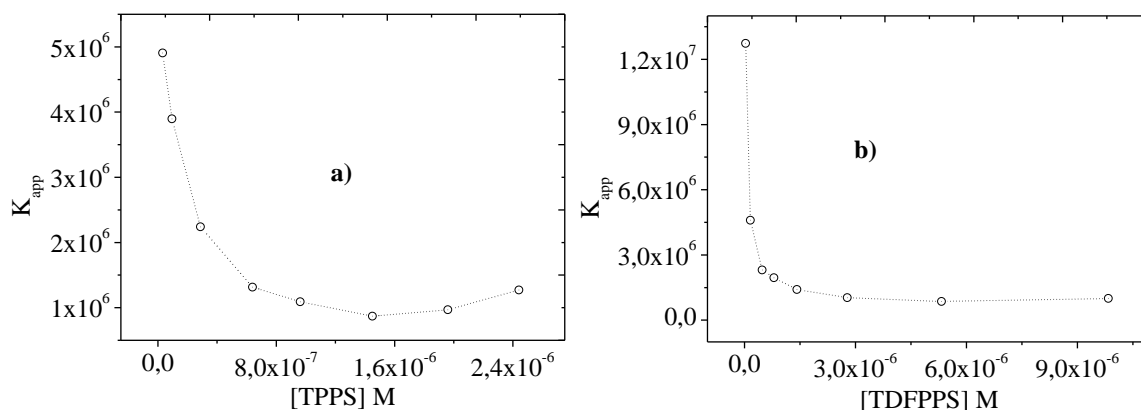
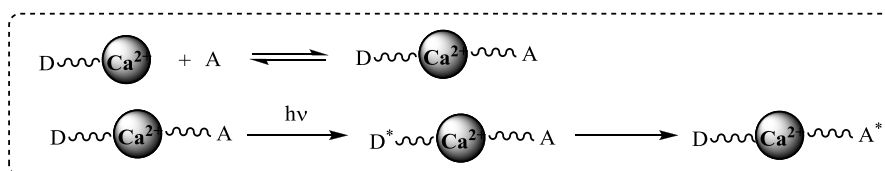
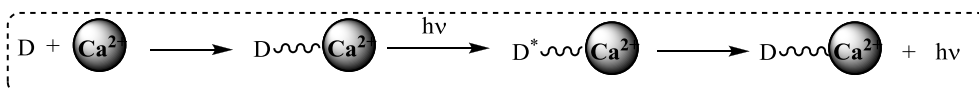


Figura 3.9 – Cinética de Stern-Volmer utilizando a constante de supressão aparente (K_{app}): **a)** PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS; **b)** PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPS.

Analisando a cinética de Stern-Volmer representada na Figura 3.9 para os sistemas envolvendo os polielectrólitos aniônicos, conclui-se que em nenhum dos casos o comportamento é linear. Este resultado indica que o mecanismo principal de supressão, nestes sistemas, é a transferência de energia entre o polielectrólito e a porfirina, e não a presença de supressão estática ou dinâmica. De facto, e de acordo com os dados obtidos e apresentados nesta dissertação, propõe-se que na supressão de fluorescência do PBS-PFP esteja a ocorrer uma competição entre a transferência de energia para as porfirinas (Esquema 3.8) e a desativação do estado excitado do polielectrólito por ligação do cálcio (Esquema 3.9).



Esquema 3.8



Esquema 3.9

3.2 Transferência de Energia em Sistemas Covalentes

Tal como foi referido anteriormente, uma das estratégias utilizadas para modular as propriedades óticas e eletrónicas de um polímero conjugado luminescente é através da ligação covalente de um ou mais aceitadores de energia. Esta estratégia é bastante interessante e permite, por um lado, controlar a separação de fase pela utilização de monómeros com arranjos regulares e por outro, manipular os níveis de energia das orbitais HOMO-LUMO e a correspondente diferença de energia.^{50,51} No trabalho apresentado nesta secção, pretendeu-se sintetizar um polímero derivado de fluoreno e/ou carbazol com porfirinas ligadas covalentemente nas cadeias laterais. Após alguma pesquisa bibliográfica verificou-se que a grande maioria dos artigos encontrados envolvia o acoplamento na cadeia principal e não nas cadeias laterais.^{4,52, 53}

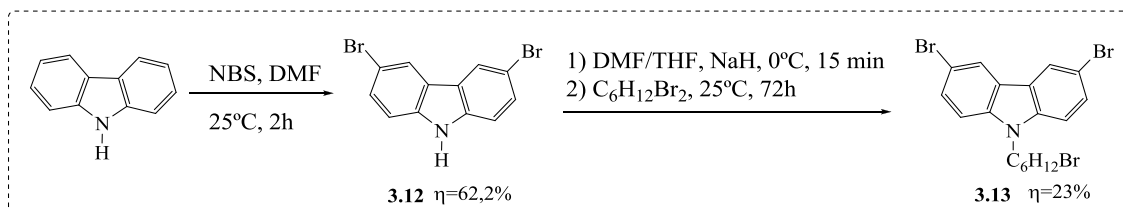
3.2.1 Síntese de Monómeros Derivados de Carbazol e Fluoreno

Como estratégia de síntese dos polímeros pretendidos utilizou-se uma metodologia semelhante à apresentada no artigo de *Janssen et al.*⁵⁴ em que inicialmente se sintetizam os monómeros com o cromóforo aceitador de energia e só depois se efetua a polimerização.

Inicialmente antes de se efetuar a ligação das unidades fluoreno e/ou carbazol à porfirina, foi necessário sintetizar estas unidades independentemente sendo que os monómeros 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromo-hexil)fluoreno, 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano), ácido 9,9-di-

hexil-9H-fluoreno-2,7-diil-borónico foram gentilmente cedidos pelo Dr. Ricardo Mallavia da *Universidade Miguel Hernández de Elche – Espanha*. Para a síntese do monómero 3,6-dibromo-9-(6-bromo-hexil)-9H-carbazol (**3.13**), após pesquisa bibliográfica, utilizou-se um procedimento baseado no artigo *Ding et al.*⁵⁵ e de *Preece et al.*⁵⁶ (Esquema 3.10). Desta forma dissolveu-se carbazol em DMF (T=0°C) e adicionou-se NBS (*N*-bromosuccinimida) previamente dissolvida em DMF. Após 2h a 25°C precipitou-se o produto a partir da mistura reacional por adição de água com gelo. O precipitado obtido foi recristalizado em etanol a 78°C. O 3,6-dibromo-9H-carbazol (**3.12**) foi obtido com um rendimento de 62,2%.

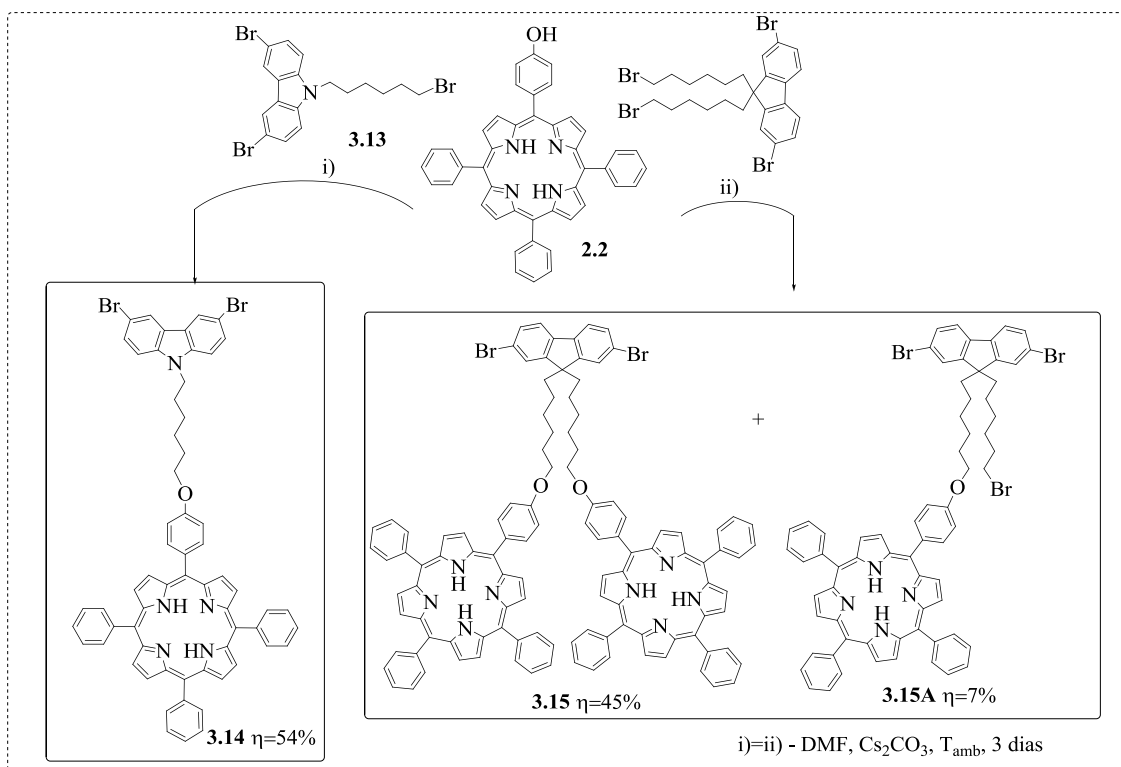
Para a obtenção do monómero **3.13**, dissolveu-se **3.12** em DMF/THF (1:2), colocou-se a 0°C, adicionou-se NaH e deixou-se com agitação até a mistura reacional atingir a temperatura ambiente. De seguida, juntou-se o 1,6-dibromo-hexano e controlou-se o evoluir da reação por TLC. Após 72h observou-se que **3.12** tinha sido consumido e adicionou-se metanol para destruir o excesso de NaH. Evaporou-se o solvente, dissolveu-se o crude obtido com CHCl₃ e lavou-se várias vezes a fase orgânica com uma solução aquosa de HCl seguida de H₂O. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e após evaporação do CHCl₃, purificou-se o produto obtido através de uma coluna cromatográfica de gel de sílica utilizando como eluente éter de petróleo:CHCl₃ (5:1). O 3,6-dibromo-9-(6-bromohexil)-9H-carbazol foi obtido com um rendimento de 23% (Esquema 3.10).



Esquema 3.10

Os estudos prosseguiram com a ligação do 3,6-dibromo-9-(6-bromohexil)-9H-carbazol à porfirina **2.2**, cuja síntese foi descrita no capítulo 2, utilizando como solvente DMF seco, como base Cs₂CO₃ e adicionando o carbazol, lentamente a 25°C ((Esquema **3.11** i)). A reação foi controlada por TLC e após 3 dias à verificou-se que o carbazol tinha sido completamente transformado e um novo composto se tinha formado. Após isolamento e purificação por cromatografia em coluna de gel de sílica obteve-se o

monómero pretendido (**3.14**) com um rendimento de 54%. A caracterização estrutural encontra-se no capítulo 4.



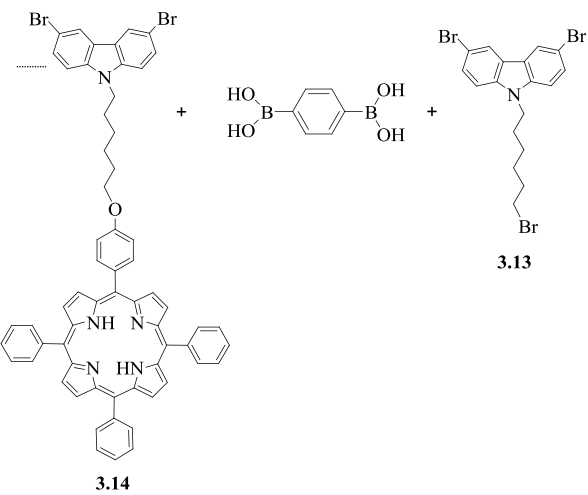
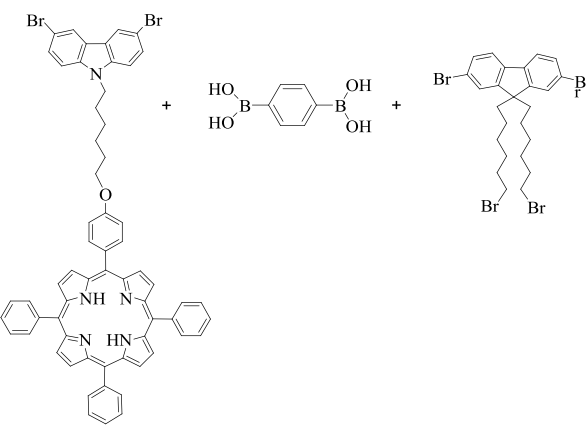
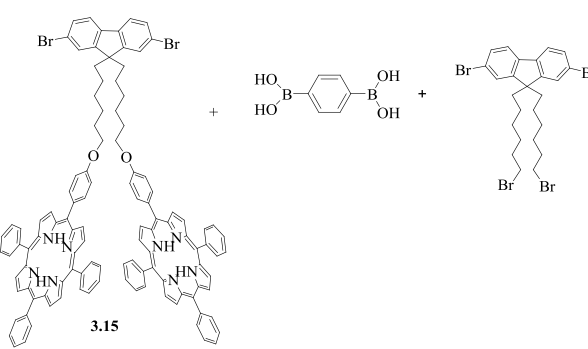
Esquema 3.11

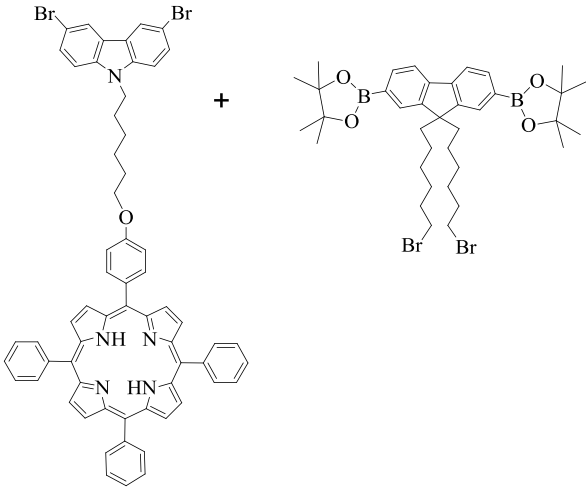
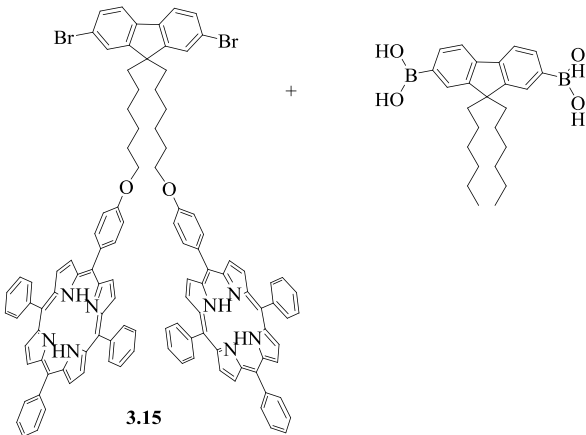
Seguidamente, e como também se pretendiam obter monómeros do tipo fluoreno com uma porfirina ligada às cadeias alquílicas (**3.15**), efetuou-se a reação de substituição nucleofílica entre o 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromo-hexil)fluoreno e a porfirina **2.2** utilizando a estratégia descrita anteriormente para o carbazol. Nesta reação obtiveram-se dois produtos, **3.15** e **3.15^a**, que após caracterização por RMN ¹H e por espectrometria de massa mostraram ser o fluoreno com duas porfirinas ligadas e o fluoreno com uma porfirina ligada.

3.2.2 Síntese de Polímeros e Oligómeros Carbazol-Porfirina e Fluoreno-Porfirina

Após a obtenção dos monómeros pretendidos efetuaram-se as reações de polimerização apresentadas na Tabela 3.5, utilizando como *via* sintética o acoplamento de Suzuki-Miyaura.⁵⁷

Tabela 3.5 – Reações de polimerização efetuadas

Entrada	Condições	Resultado
<p>1)</p>  <p>3.14</p> <p>3.13</p>	<p>A) Utilizando 0,5eq de 3.13 e 3.14 e 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p> <p>B) Utilizando 0,1eq de 3.14, 0,9eq de 3.13 e 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p> <p>C) Utilizando 0,1eq de 3.14, 0,9eq de 3.13 e 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 6% de PdCl₂(dppf); K₂CO₃ 2M; butanol; Xileno; 122°C; 1 semana.</p>	<p>Apenas se observou a presença de monómeros.</p>
<p>2)</p>  <p>3.14</p>	<p>A) Utilizando 0,5eq de 3.14 e de 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno, 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p> <p>B) Utilizando 0,1eq de 3.14, 0,9eq de 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno e 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 6% de PdCl₂(dppf); K₂CO₃ 2M; butanol; Xileno; 122°C; 1 semana.</p>	<p>Apenas se observou a presença de monómeros.</p>
<p>3)</p>  <p>3.15</p>	<p>A) Utilizando 0,5eq de 3.15 e de 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno, 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p> <p>B) Utilizando 0,1eq de 3.15, 0,9eq de 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno e 1eq de ácido fenil-<i>bis</i>-borónico; 6% de PdCl₂(dppf); K₂CO₃ 2M; butanol; Xileno; 122°C; 1 semana.</p>	<p>Apenas se observou a presença de monómeros.</p>

<p>4)</p>  <p>3.14</p>	<p>A) Utilizando 1eq de 3.14 e de 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano); 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p>	<p>Observou-se a formação de oligômeros. (Verificou-se ainda a presença de uma pequena % de monômeros).</p>
<p>5)</p>  <p>3.15</p>	<p>A) Utilizando 1eq de 3.15 e de ácido 9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2,7-diil-borônico, 3% de Pd(PPh₃)₄; K₂CO₃; Tolueno/H₂O (3:1); 80°C; 3 dias.</p>	<p>Observou-se a formação de oligômeros. (Verificou-se ainda a presença de uma pequena % de monômeros).</p>

Na Tabela 3.5 apresenta-se um sumário das diferentes condições de reação utilizadas para obter polímeros conjugados com porfirinas ligadas covalentemente a unidades carbazol ou fluoreno. Inicialmente, utilizaram-se as condições descritas nas entradas 1), 2) e 3) – condições A). Tendo-se verificado, por TLC, que não ocorreu polimerização, procedeu-se à redução do número de equivalentes do monômero com porfirina [entradas 1), 2) e 3) – condições B)]. Esta redução não solucionou a falta de polimerização e por isso decidiu-se voltar a efetuar as mesmas reações, mas utilizando xileno como solvente, uma temperatura de 122°C, maior % de catalisador, butanol como agente de transferência de fase e mais tempo de reação [entradas 1) 2) 3) condições C)]. Todavia, e apesar da utilização destas condições mais extremas também não ocorreu

polimerização dos monómeros. Por outro lado, no caso de entrada 4) e 5), observou-se o aparecimento de um novo produto mais polar, que foi isolado da mistura reacional e caracterizado por RMN ^1H e cromatografia de permeação em gel (GPC – do inglês “*Gel permeation chromatography*”). Considerando os espectros de RMN ^1H dos referidos produtos, observou-se em ambos os casos um alargamento dos sinais correspondentes aos prótons aromáticos da porfirina, quando comparado com o espectro correspondente ao monómero (**3.14** ou **3.15**), que poderá ser devido a um aumento do efeito de agregação. No caso da análise por GPC observou-se a distribuição de pesos moleculares apresentada na Figura 3.10.

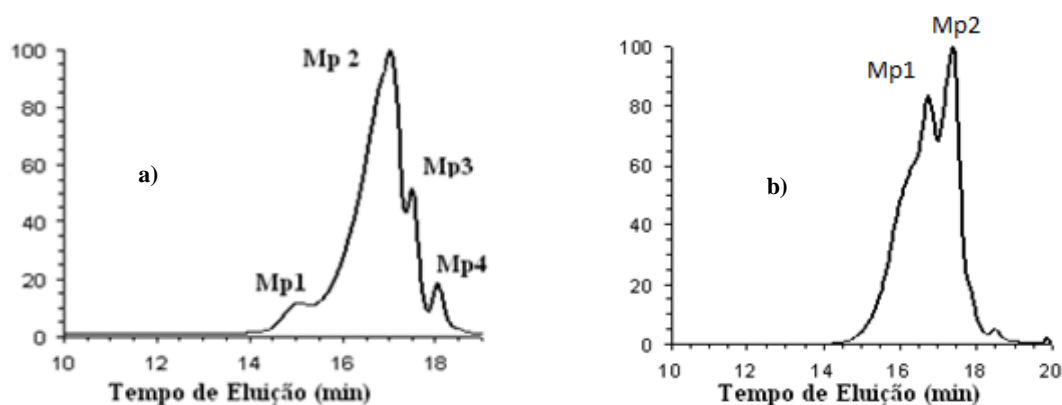
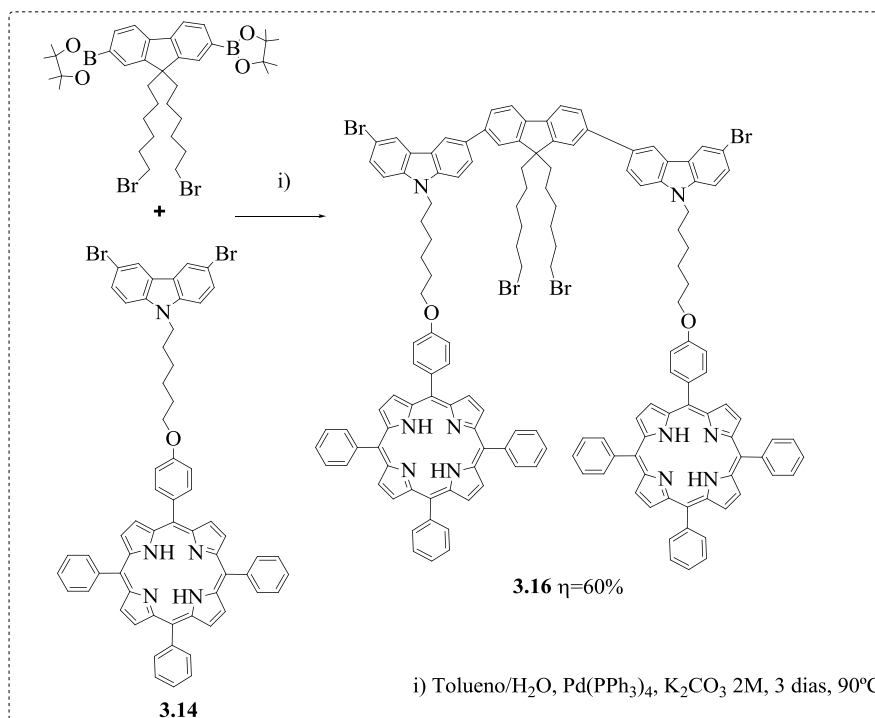


Figura 3.10 – Distribuição de pesos moleculares obtida por GPC, com o detetor DAD: a) corresponde à entrada 4) da Tabela 3.5 e b) corresponde à entrada 5) da Tabela 3.5.

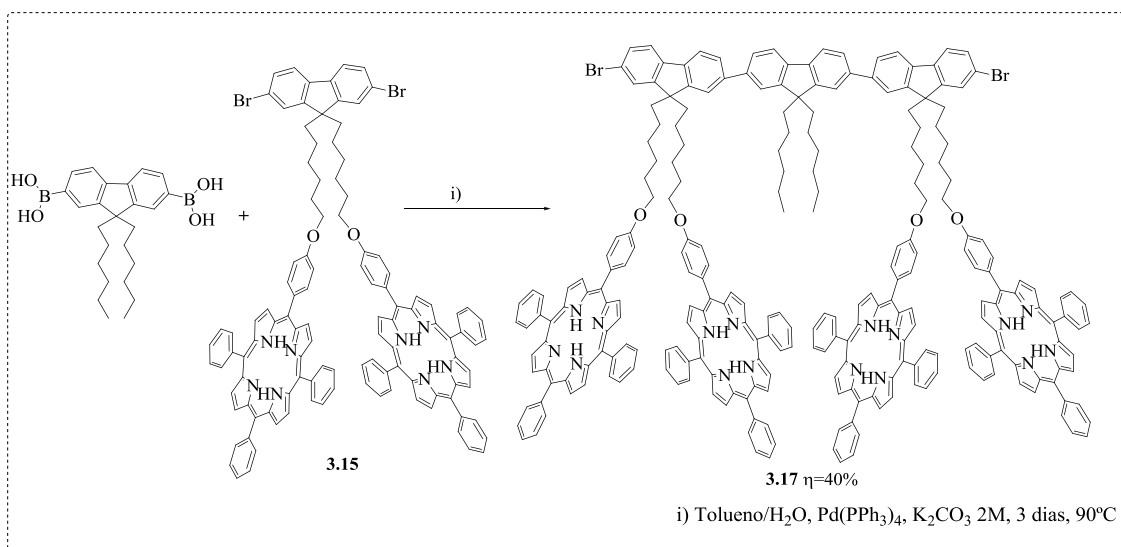
De acordo com os GPC obtidos concluiu-se que no caso em que se tentou polimerizar o monómero **3.14** com 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano), observou-se que o produto resultante maioritário (82%) correspondia a um oligómero com um peso molecular médio de $M_n=2389\text{g/mol}$, $M_w=5285\text{g/mol}$ e $M_w/M_n=1,86$. Neste caso também se observou a presença de um polímero com 14-17 unidades de repetição (2% - Mp1 – Figura 3.10 a)). Na amostra obtida pela polimerização do monómero **3.15** e o ácido 9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2,7-diil-borônico observou-se apenas a formação de dois oligómeros com um peso molecular de 3442 g/mol e 2371g/mol.

Uma vez que em nenhuma das experiências efetuadas foi possível obter polímeros contendo unidades fluoreno e/ou carbazol com porfirinas ligadas nas respectivas cadeias laterais e por GPC se verificou que com a estratégia apresentada na Tabela 3.5 (entradas 4) e 5)) se obtinham maioritariamente oligómeros, decidiu-se então

otimizar a síntese no sentido de obter preferencialmente este tipo de oligômeros. Para tal, e em ambos os casos, utilizaram-se 2eq do monômero que continha a porfirina (**3.14** ou **3.15**) e 1eq do monômero *bis*-borônico e utilizando condições experimentais semelhantes às referidas na Tabela 3.5 [entradas 4) e 5) – condições A)] (Esquemas 3.12 e 3.13).



Esquema 3.12



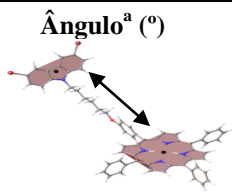
Esquema 3.13

Após o isolamento e purificação por cromatografia em coluna de gel de sílica, obtiveram-se respectivamente, os oligômeros **3.16** e **3.17** com rendimentos de 60% e

40%. A sua estrutura foi confirmada utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massa (MALDI-TOF). Em ambos os casos, no espectro de RMN ^1H , verificou-se um alargamento dos sinais atribuídos à porfirina, tal como já observado anteriormente. Para ambos os compostos foram obtidos espectros de massa que apresentaram picos maioritários correspondentes às massas dos oligómeros **3.16** ($m/z=2406,640$) e **3.17** ($m/z=3672,190$).

Para tentar interpretar a dificuldade de obtenção de polímeros de pesos moleculares médios foi iniciado um estudo de colaboração com o Dr. Mário Túlio Rosado⁵⁸ que utilizou cálculos semi-empíricos e *ab initio* a nível de Hartree-Fock, de forma a prever a geometria dos monómeros **3.14** e **3.15** e dos oligómeros **3.16** e **3.17**. Nas Tabela 3.6/Figura 3.11 e Tabela 3.7/Figura 3.12 apresentam-se alguns parâmetros geométricos obtidos para os conformémeros de mais baixa energia dos monómeros **3.14** e **3.15**.

Tabela 3.6 – Ângulos formados entre os planos das unidades carbazol e porfirina e ângulos diedros obtidos para os dois conformémeros de mais baixa energia do monómero **3.14**. De notar que 1 corresponde ao conformémero 1 e 2 corresponde ao conformémero 2, ambos representados na Figura 3.11.

Método	 Ângulo ^a (°)	Ângulo diedro ^b para 1 (°)	Ângulo diedro ^c para 2 (°)	Distância entre planos (Å)
PM6	124,1	-79,3	79,2	18,8
HF	124,1	-88,3	85,4	18,8

^a Ângulo entre o plano do carbazol e o da porfirina ^b Ângulo diedro Cc-N-Ca-Ca para o conformémero 1; ^c Ângulo diedro Cc-N-Ca-Ca para o conformémero 2; Cc-carbono do carbazole; Ca-carbono alquílico.

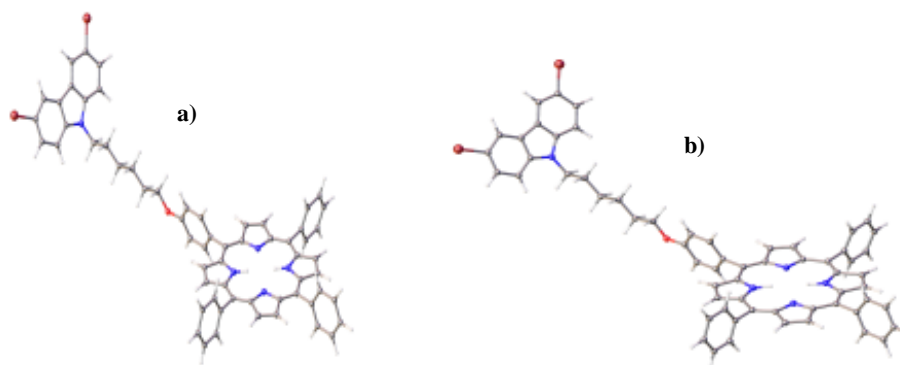


Figura 3.11 – Conforméros de mais baixa energia para o monómero **3.14** obtidos recorrendo a métodos semi-empíricos PM6 e *ab initio* Hartree-Fock: **a)** conforméromo 1; **b)** conforméromo 2.

Tabela 3.7 – Ângulos formados entre os planos das unidades carbazol e porfirina e ângulos diedros obtidos para os dois conforméros de mais baixa energia do monómero **3.15**, ambos representados na Figura 3.12.

Método	Ângulo ^a (°)	Ângulo ^b (°)	Ângulo ^c (°)	Ângulo diedro ^d para 1 (°)	Ângulo diedro ^e para 2 (°)
PM6	81,1	90,8	138,9	55,0	56,9
HF	82,5	76,7	89,5	52,9	52,7

^a Ângulo entre o plano do fluoreno e o da porfirina da esquerda; ^b Ângulo entre o plano do fluoreno e o da porfirina da direita; ^c Ângulo entre os planos das porfirinas ^d Ângulo diedro Cf-Cf-Ca-Ca para o conforméromo 1; ^e Ângulo diedro Cf-Cf-Ca-Ca para o conforméromo 2; Cf-carbono do fluoreno; Ca-carbono alquílico.

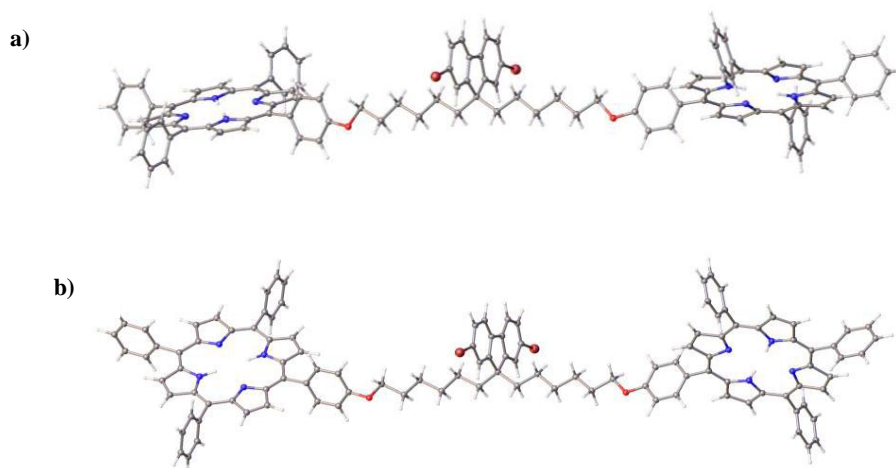


Figura 3.12 – Conforméros de mais baixa energia para o monómero **3.15** obtidos recorrendo a métodos semi-empíricos PM6 e *ab initio* Hartree-Fock: **a)** conforméromo 1; **b)** conforméromo 2.

Analisando os parâmetros apresentados na Tabela 3.6 e 3.7 conclui-se que ambos os métodos fornecem valores similares. Assim optou-se por utilizar apenas os métodos semi-empíricos PM6 para a otimização da estrutura dos oligômeros **3.16** e **3.13**, uma vez que este método apresenta menos custos computacionais. Na Figura 3.13 e 3.14 apresenta-se o conformero de mais baixa energia para os oligômeros **3.16** e **3.17**.

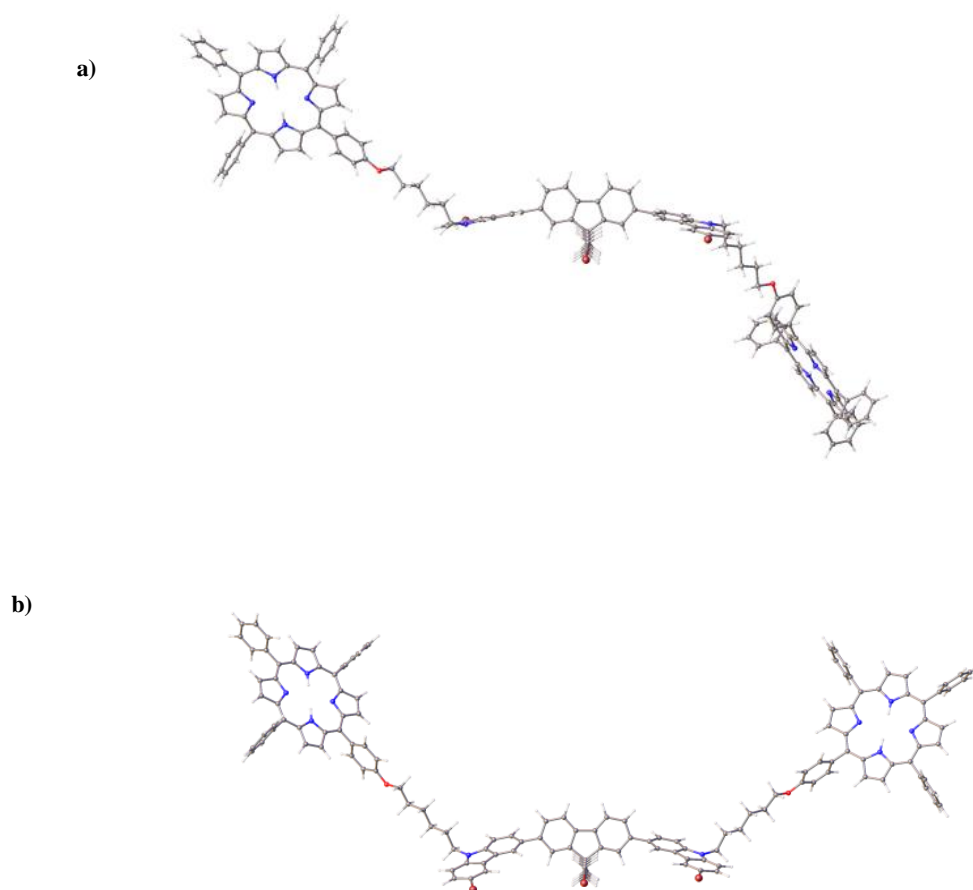


Figura 3.13 – Conformeros de mais baixa energia para o oligômero **3.16** obtido recorrendo a métodos semi-empíricos PM6: **a)** conformero com as duas porfirinas orientadas em direções opostas; **b)** conformero com as duas porfirinas orientadas na mesma direção.

Com o oligômero **3.16** com duas unidades carbazólicas observou-se que ambos os conformeros **a)** e **b)** possuíam energias similares, podendo ocorrer inter-conversão entre estas duas espécies, esperando-se por isso que em solução estes dois conformeros estejam presentes em equilíbrio dinâmico. Além disso, o conformero **a)** (Figura 3.13) do oligômero **3.16** apresenta as duas porfirinas orientadas em direções opostas o que forçaria a que a cadeia principal do polímero adotasse uma configuração alternada.

Contudo a presença do confórmero **b)** (Figura 3.13), com as duas porfirinas orientadas na mesma direção, e com uma energia ligeiramente inferior, pode alterar o equilíbrio dinâmico, provocando o fecho do oligómero dificultando o acesso dos monómeros e impedindo o crescimento da cadeia.⁵⁹ Esta observação explica o facto de quando se tentou polimerizar o monómero **3.14** com o 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborano), apenas se ter observado 2% de polimerização e 84% de um oligómero.

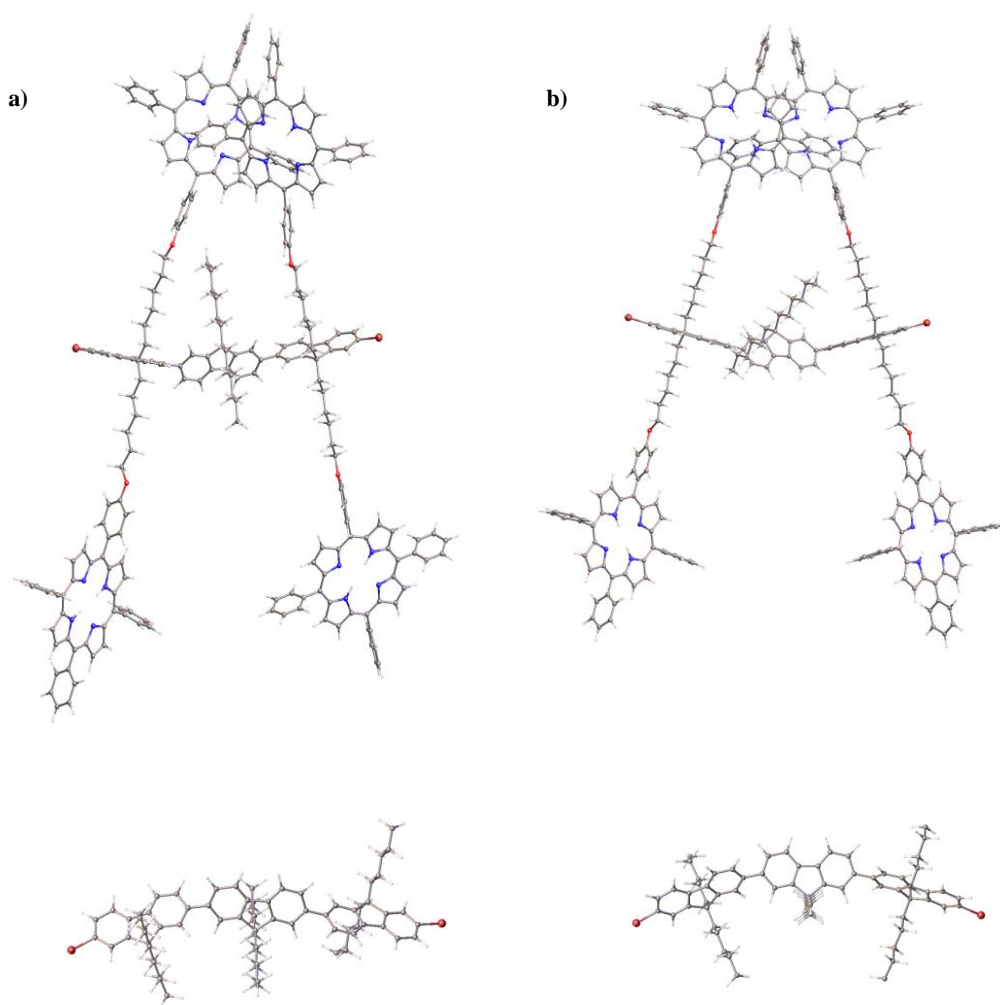


Figura 3.14 – Confórmero de mais baixa energia para o oligómero **3.17** obtido recorrendo a métodos semi-empíricos PM6: **a)** confórmero com configuração não-simétrica e correspondente ampliação da cadeia principal; **b)** confórmero com configuração simétrica e a correspondente ampliação da cadeia principal.

Com o oligómero **3.17** verificou-se que os confórmeros de mais baixa energia apresentavam uma forma em “A”. A principal diferença entre as estruturas apresentadas na Figura 3.14 reside no facto de o confórmero **b)** possuir as unidades fluoreno numa configuração simétrica enquanto no caso do confórmero **a)** se encontrarem numa configuração não-simétrica, com uma das unidades fluoreno orientada em direção oposta. Estes cálculos teóricos efetuados permitiram concluir que neste oligómero a liberdade conformacional presente permite que as porfirinas interajam a nível molecular, através de interações π - π . De notar que em ambos os confórmeros as porfirinas que sofrem interações π - π encontram-se a uma distância de 8,4Å (**a)** Figura 3.14) e 8,8Å (**b)** Figura 3.14) enquanto as outras duas porfirinas, em ambos os casos, se encontram a uma distância de 25,5Å. As observações efetuadas através dos cálculos teóricos permitem explicar a dificuldade encontrada quando se pretendeu efetuar a polimerização com este tipo de monómeros, uma vez que um elevado grau de interações π - π pode provocar uma precipitação prévia dos oligómeros de baixo peso molecular, não permitindo o crescimento da cadeia polimérica.

3.2.3 Absorção e Emissão dos Monómeros e Oligómeros Contendo Porphirinas na sua Estrutura

Tal como foi referido anteriormente, um dos objetivos do trabalho apresentado neste capítulo era a obtenção de sistemas dador-aceitador de energia, em que a entidade aceitadora de energia estaria ligada covalentemente às cadeias laterais da unidade dadora. Assim e após a obtenção dos monómeros e oligómeros porfirínicos adquiriram-se os respetivos espectros de absorção de UV/Vis e emissão de fluorescência de forma a avaliar preliminarmente a existência de transferência de energia. Na Figura 3.15 apresenta-se o espectro de absorção e de emissão de fluorescência dos monómeros **3.13** e **3.14**.

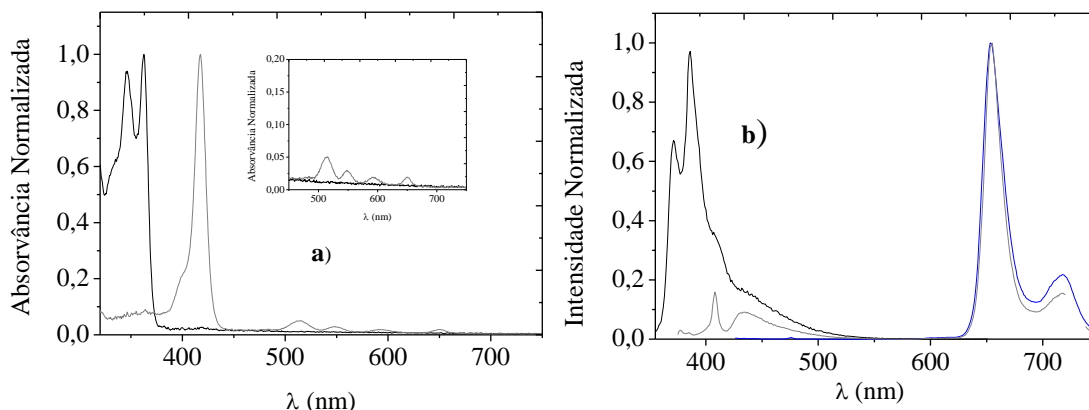


Figura 3.15 – a) Espectro de absorção normalizado do monómero **3.13** (preto) e do monómero **3.14** (cinzento); **b)** Espectro de emissão de fluorescência normalizado do monómero **3.13** (preto – $\lambda_{exc}=346nm$) e do monómero **3.14** (cinzento – $\lambda_{exc}=346nm$, linha a azul $\lambda_{exc}=418nm$). Todos os espectros foram adquiridos utilizando tolueno como solvente.

Pela observação dos espectros de absorção apresentados na Figura 3.15 verifica-se que o espectro do monómero **3.14** resulta das contribuições independentes dos espectros de absorção do carbazol (região entre 300-390nm) e da porfirina de base livre (região 400-700nm) (ver espectro absorção da TPPOH_m no capítulo 2). No caso dos espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc}=346nm$), observa-se que no caso do monómero **3.13** apresenta dois máximos de emissão a 390 e 400nm. Efetuando a excitação também a 346nm, mas com o monómero **3.14** verifica-se que o espectro de emissão (Figura 3.15 – b) a cinzento) apresenta duas regiões de emissão, uma (região entre 300-520nm) com um perfil similar ao observado com o monómero **3.13** mas atenuado pela elevada absorção da porfirina 419nm ligada ao carbazol ($\epsilon_{419nm}=4,5 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$) e outra, entre 625-775nm, com dois máximos de emissão cujo perfil indica a emissão de fluorescência por parte da porfirina. Estes resultados podem ser indicativos da ocorrência de transferência de energia intramolecular do carbazol para a porfirina, no monómero.

Os espectros de absorção dos monómeros 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno e **3.15** registados são muito semelhantes aos obtidos para os monómeros derivados do carbazol. No caso da emissão de fluorescência, o espectro de **3.15** apresenta um perfil semelhante ao obtido para o monómero **3.14**. Por outro lado, não foi possível adquirir o espectro de emissão de fluorescência do monómero 2,7-dibromo-

9,9-bis(6'-bromohexil)fluoreno uma vez que este apresenta emissão de fluorescência muito baixa.

Os oligômeros **3.16** e **3.17** também foram caracterizados, preliminarmente, utilizando espectroscopia de absorção UV/Vis e espectroscopia de emissão de fluorescência. Na Figura 3.16 apresentam-se os correspondentes espectros.

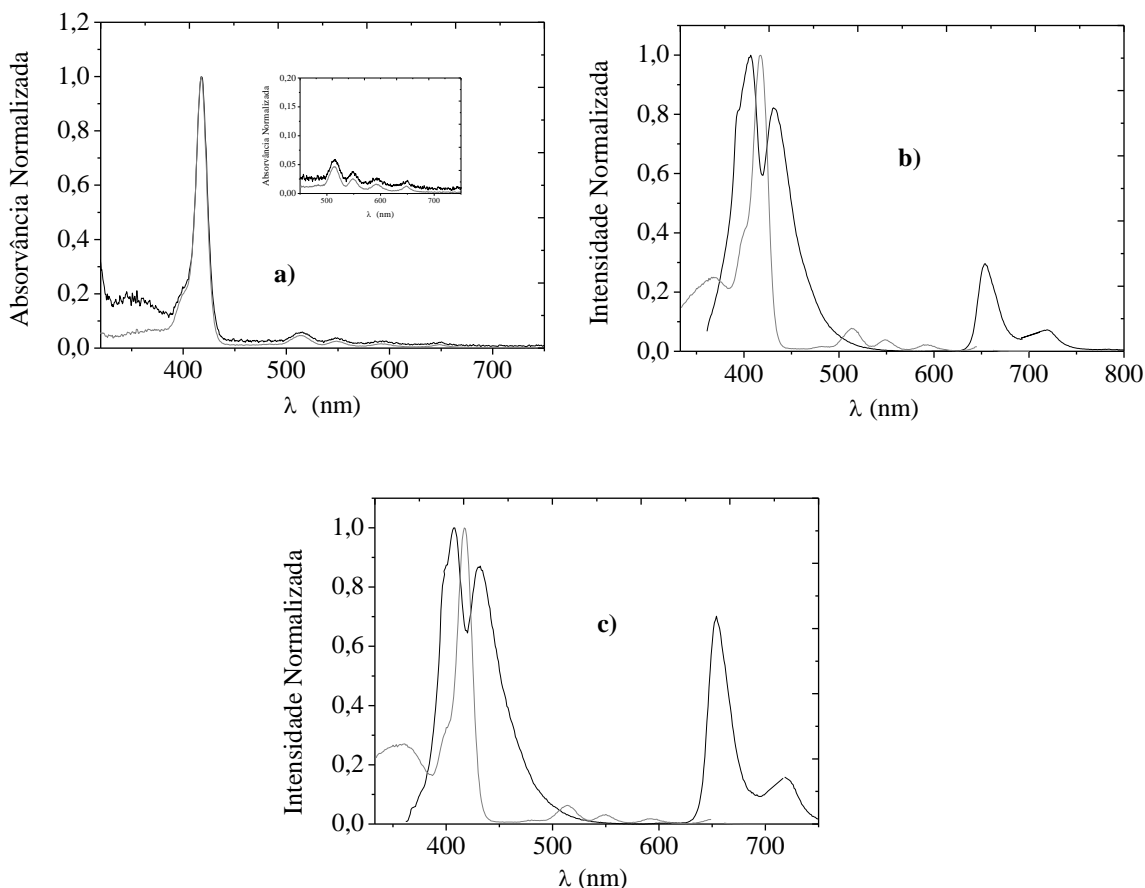


Figura 3.16 – **a)** Espectro de absorção normalizado do oligômero **3.16** (preto) e do oligômero **3.17** (cinzento); **b)** Espectro de emissão de fluorescência (preto, $\lambda_{exc}=355\text{nm}$) e espectro de excitação (cinzento, $\lambda_{emi}=659\text{nm}$) do oligômero **3.16**; **c)** Espectro de emissão de fluorescência (preto, $\lambda_{exc}=364\text{nm}$) e espectro de excitação (cinzento, $\lambda_{emi}=654\text{nm}$) do oligômero **3.17**. Todos os espectros foram adquiridos utilizando tolueno como solvente.

Pela análise dos espectros de emissão (Figura 3.16 b) e c)) dos oligômeros **3.16** e **3.17**, excitando a 355nm e a 364nm respectivamente, observa-se emissão de fluorescência na zona correspondente á cadeia principal do oligômero e também na zona de emissão de fluorescência da porfirina, indicando a possibilidade de ocorrência de transferência de energia intramolecular tal como tinha sido observado com os monómeros e também como é indicado pela observação no espectros de excitação com

observação na zona de emissão da porfirina (Figura 3.16 b) e c) a cinzento), de máximos de intensidade para ambas as unidades carbazol ($\lambda_{\text{máx}}=356\text{nm}$) /fluoreno ($\lambda_{\text{máx}}=366\text{nm}$) e porfirina ($\lambda_{\text{máx}}=419\text{nm}$). Apesar de não terem sido efetuados estudos quantitativos, os resultados preliminares efetuados permitem concluir que, após excitação da unidade carbazol ou fluoreno, quer nos monómeros porfirínicos quer nos oligómeros, se verificou existência de transferência de energia entre a componente dadora de energia e a aceitadora.

Estes resultados preliminares apontam claramente para a relevância de prosseguir os estudos no sentido de obter polímeros com porfirinas ligadas covalentemente para aplicação como novos materiais fotoluminescentes.

3.3 Conclusão

O trabalho que deu origem aos resultados apresentados no capítulo 3 desta dissertação permitiu a construção de sistemas *self-assembly* iónicos modulados por iões e envolvendo unidades dadoras de energia (polielectrólitos aniónicos ou catiónicos) e unidades aceitadoras de energia (porfirinas aniónicas e catiónicas). Para além disso, foram ainda sintetizadas estruturas oligoméricas onde a unidade aceitadora de energia (porfirina) se encontra ligada covalentemente às cadeias laterais da unidade dadora de energia (carbazol-fluoreno ou fluoreno-fluoreno), para posteriormente serem potencialmente aplicados em dispositivos eletroluminescentes.

Para se iniciarem os estudos envolvendo sistemas *self-assembly* iónicos, foi necessário efetuar a síntese das porfirinas solúveis em água capazes de estabelecer interações electrostáticas ao PBS-PFP e ao HTMA-PFP. Assim, seleccionou-se o método do nitrobenzeno¹⁸ para sintetizar as 5,10,15,20-tetraarilporfirinas que posteriormente foram funcionalizadas de forma originarem os derivados carregados. Com este método foi possível obter as porfirinas de partida com rendimentos semelhantes aos apresentados na literatura.¹⁸ A posterior funcionalização das porfirinas de partida **3.1,3.2** e **3.3** via clorossulfonação, com rendimentos de 80%, 90% e 91% respetivamente, seguida de hidrólise foi efetuada de acordo o método proposto na literatura^{23,24} tendo-se obtido as porfirinas pretendidas com rendimentos quase quantitativos. No caso da porfirina **3.4** como método de funcionalização elegeu-se a cationização recorrendo a iodometano, tendo-se obtido um rendimento de produto isolado de 12%.

Dos estudos de transferência de energia efetuados com os sistemas *self-assembly* concluiu-se que: a) existe transferência de energia singuleto-singuleto nos sistemas envolvendo o PBS-PFP+Ca²⁺ e as porfirinas **3.8** e **3.10**; b) no caso do sistema PBS-PFP+Ca²⁺+TDCPPS observa-se supressão da emissão na zona do polielectrólito mas não se observa aumento da emissão na zona da porfirina, sugerindo que, neste caso, a transferência ocorre a nível do tripleto-tripletto, uma vez que a presença dos iões cloro na estrutura da porfirina pode aumentar o cruzamento intersistemas e diminuir o tempo de vida do estado singuleto; c) com o sistema HTMA-PFP+SO₄²⁻+TPPNCH₃⁺ concluiu-se que não existe transferência de energia, mas sim supressão estática da fluorescência do polielectrólito podendo também estar a ocorrer supressão pela presença dos grupos

piridilo na porfirina. Concluiu-se ainda que no caso do PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS a transferência de energia é precedida por migração excitônica ao longo da cadeia polimérica ou nos agregados, tal como foi observado por *Burrows et al.*³⁴, cuja formação pode estar favorecida.

O trabalho apresentado neste capítulo tinha como segundo objetivo proceder à síntese de polímeros contendo porfirinas ligadas covalentemente às suas cadeias laterais e o seu estudo fotofísico. Para este fim, sintetizaram-se monómeros derivados do carbazol ou do fluoreno contendo com uma ou duas porfirinas ligadas covalentemente às respectivas nas suas cadeias alquílicas. Das tentativas de polimerização recorrendo ao acoplamento de Suzuki como estratégia sintética não foi possível obter compostos com um grau de polimerização aceitáveis. Contudo, nas reações do monómero **3.14** e 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano) e do monómero **3.15** com o 9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2,7-diil-borónico observou-se a formação preferencial dos oligómeros **3.16** e **3.17** com rendimentos de 60% e 40% respetivamente.

O recurso a cálculos computacionais (PM6 e Hartree-Fock) permitiu prever a geometria dos conformémeros mais estáveis. Concluiu-se que no caso do oligómero **3.16** os dois conformémeros de mais baixa energia possuíam energias relativas semelhantes e que inter-conversão entre estes dois conformémeros poderia ocorrer facilmente, existindo estes dois conformémeros em solução em equilíbrio dinâmico. A existência de um conformémero com as duas porfirinas orientadas na mesma direção e com uma energia ligeiramente inferior pode alterar o equilíbrio dinâmico, provocando o fecho do oligómero e dificultando o acesso dos monómeros e impedimento o crescimento da cadeia. Por outro lado, com o oligómero **3.17** observou-se que os conformémeros de mais baixa energia apresentavam uma forma em “A” e que a existência de liberdade conformacional poderia permitir que as porfirinas interagissem a nível molecular ocorrendo interações π - π podendo ocorrer precipitação dos oligómeros de baixo peso molecular e não permitindo o crescimento da cadeia polimérica.

Foram ainda apresentados os resultados qualitativos a nível da possibilidade de ocorrência de transferência de energia nos oligómeros sintetizados. Pelos espectros de emissão e excitação de **3.16** e **3.17** obtidos teve-se a indicação da existência de transferência de energia intramolecular, sendo importante como trabalho futuro efetuar um estudo mais quantitativo e detalhado a este nível.

Referências

- ¹ Morgado J., Barbagallo N., Charas A., Alcácer L., *Synth. Met.*, **2004**, 141, 219.
- ² Gather M.C., Kohnen A., Meerholz K., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 233.
- ³ Pinto S.M., Burrows H.D., Pereira M.M., Fonseca S.M., Dias F.D., Mallavia R., Tapia M.J., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 16093.
- ⁴ Marques A.T., Pinto S.M.A., Monteiro C.J.P., Melo J.S.S., Burrows H.D., Scherf U., Calvete M.J.F., Pereira M.M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2012**, 50, 1408.
- ⁵ Ryan A., Tuffy B., Horn S., Blau W.J., Senge M.O., *Tetrahedron*, **2011**, 67, 8248.
- ⁶ Huang F., Hou L., Shen H., Jiang J., Wang F., Zhen H., Cao Y., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2499.
- ⁷ Martínez-Tomé M.J., Esquembre R., Mallavia R., Mateo C.R., *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 1494.
- ⁸ Davies M.L., Douglas P., Burrows H.D., Miguel M.G., Douglas A., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 6885.
- ⁹ Huang C., Sartin M.M., Cozzuol M., Siegel N., Barlow S., Perry J.W., Marder S.R., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 4305.
- ¹⁰ Xia Y., Friend R.H., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1371.
- ¹¹ McNeill C.R., Greenham N.C., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 3840.
- ¹² Wu P.-T., Bull T., Kim F.S., Luscombe C.K., Jenekhe S.A., *Macromolecules*, **2009**, 42, 671.
- ¹³ Rothmund P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010.
- ¹⁴ Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.
- ¹⁵ Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969.
- ¹⁶ Wagner R.W., Lawrence D.S., Lindsey J.S., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3069.
- ¹⁷ Lindsey J.S., Wagner R.W., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 828.
- ¹⁸ Johnstone R.A.W., Nunes M.L.P.G., Pereira M.M., Gonsalves A.M. d'a.R., Serra A.C., *Heterocycles*, **1996**, 43, 1423.
- ¹⁹ Sharghi H., Nejad A.H., *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 408.
- ²⁰ Nascimento B.F.O., Pineiro M., Gonsalves A.M. d'A.R., Silvia M.R., Beja A.M., Paixão J.A., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, 11, 77.
- ²¹ Pineiro M., Carvalho A.L., Pereira M.M., Gonsalves A.M. d'A.R., Arnaut L.G., Formosinho S.J., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2299.

-
- ²² Pavinatto F.J., Junior A.F.G., Hidalgo A.A., Dinelli L.R., Romualdo L.L., Batista A.A., Neto N.M.B., Ferreira M., Junior O.N.O., *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, 254, 5946.
- ²³ Gonsalves A.M. d'A.R., Johnstone R.A.W., Pereira M.M., Santana A.M.P., Serra A.C., Sobral A.J.F.N., Stocks P.A., *Heterocycles*, **1996**, 43, 829.
- ²⁴ Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Pinto S.M.A., Simões A.V.C., Sá G.F.F., Arnaut L.G., Formosinho S.J., Simões S., Wyatt M.F., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5132.
- ²⁵ Pinto S.M.A., Tese de Mestrado – “*Estudos de Transferência de Energia entre um polielectrólito e porfirinas hidrofílicas em sistemas self-assembly*”, **2008**, Departamento de Química – Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra.
- ²⁶ Dabrowski J.M., Pereira M.M., Arnaut L.G., Monteiro C.J.P., Peixoto A.F., Karocki A., Urbanska K., Stochel G., *Photochem. Photobiol.*, **2007**, 83, 1.
- ²⁷ Zhu X.-J., Wang P., Leung H.W.C., Wong W.-K., Wong W.-Y., Kwong D.W.J., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 7041.
- ²⁸ Ishikawa Y., Yamashita A., Uno T., *Chem. Pharm. Bull.*, **2001**, 49, 287.
- ²⁹ Zhang J., Wu X., Cao X., Yang F., Wang J., Zhou X., Zhang X.-L., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, 13, 1097.
- ³⁰ Xiao Z., Dolphin D., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9111.
- ³¹ Jiang, H.; Zhao, X.; Schanze, K. S. *Langmuir*, **2006**, 22, 5541.
- ³² Da Costa J.L.T., Silva C.L., Valente A.J.M., Pais A.A.C.C., Burrows H.D., *RICI-2 Colloids and Interfaces - SPQ*, **2007**, 533.
- ³³ Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Azenha M.E., Burrows H.D., Serpa C., Arnaut L.G., Tapia M.J., Sarakha M., Wong-Wah-Chung P., Navaratnam S., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 617.
- ³⁴ Azenha E.G., Serra A.C., Pineiro M., Pereira M.M., de Melo J.S., Arnaut L.G., Formosinho S.J., Gonsalves A.M.d'A.R., *Chem. Phys.*, **2002**, 280, 177.
- ³⁵ Förster T., *Ann. Phys.*, **1948**, 2, 55.
- ³⁶ Shoustikov A., You Y., Burrows P.E., Thompson M.E., Forrest S.R., *Synth. Met.*, **1997**, 91, 217.
- ³⁷ Lakowicz J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **1993**, Plenum, USA.
- ³⁸ Morgado J., Cacialli F., Iqbal R., Moratti S.C., Holmes A.B., Yahioghu G., Milgrom L.R., Friend R.H., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 278.
- ³⁹ Demas J.N., Crosby G.A., *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 991.
- ⁴⁰ Murov S.L., Carmichel I., Hug G.L., *Handbook of Photochemistry*, **1993**, Dekker, USA.

-
- ⁴¹ Burrows H.D., Lobo V.M.M., Pina J., Ramos M.L., Melo J.S., Valente A.J.M., Tapia M.J., Pradhan S., Scherf U., *Macromolecules*, **2004**, 37, 7425.
- ⁴² Burrows H.D., Fonseca S.M., Silva C.L., Pais A.C.C., Tapia M.J., Pradhan S., Scherf U., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 4420.
- ⁴³ Tan C., Atas E., Muller J.G., Pinto M.R., Kleiman V.D., Schanze K.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13685.
- ⁴⁴ Wang J., Wang D., Miller E.K., Moses D., Bazan G.C., Heeger A.J., *Macromolecules*, **2000**, 33, 5153.
- ⁴⁵ Moons E., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 12235.
- ⁴⁶ Arnaut L.G., Formosinho S., Burrows H., *Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, **2007**, Elsevier, Portugal.
- ⁴⁷ Dias F.B., Maçanita A.L., Seixas de Melo J., Burrows H.D., Guntner R., Scherf U., Monkman A.P., *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 7119.
- ⁴⁸ Al Attar H.A., Monkman A.P., *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 2498.
- ⁴⁹ Uttamlal M., Holmes-Smith A.S., *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 454, 223.
- ⁵⁰ Koyuncu S., Zafer C., Koyuncu F.B., Aydin B., Can M., Sefer E., Ozdemir E., Icli S., *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **2009**, 47, 6280.
- ⁵¹ Chang D. W., Ko S.-J., Kim G.-H., Bae S.-Y., Kim J.Y., Dai L., Baek J.-B., *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **2012**, 50, 271.
- ⁵² Lee J.Y., Song H.J., Lee S.M., Lee J.H., Moon D.K., *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 1686.
- ⁵³ Wang X., Wang H., Yang Y., He Y., Zhang L., Li Y., Li X., *Macromolecules*, **2010**, 43, 709.
- ⁵⁴ Gómez R., Veldman D., Blanco R., Seoane C., Segura J.I., Janssen R.A.J., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2760.
- ⁵⁵ Li Y., Ding J., Day M., Tao Y., Lu J., D'iorio M., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2165.
- ⁵⁶ Manickam M., Belloni M., Kumar S., Varshney S.K., Rao D.S.S., Ashton P.r., Preece J.A., Spencer N., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2790.
- ⁵⁷ Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- ⁵⁸ Neves A.C.B., Pinto S.M.A., Henriques C.A., Rosado M.T.S., Mallavia R., Burrows H.D., Pereira M.M., Calvete M.J.F., *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1029, 199.
- ⁵⁹ Ostrauskaite J., Stroehriegl P., *Macromol. Chem. Phys.*, **(2003)** 204, 1713.

Capítulo 4

Experimental

Este capítulo encontra-se dividido em três secções experimentais, a 4.1 onde se encontra descrita a instrumentação, os reagentes, solventes e respetiva purificação, utilizados nos capítulos 2 e 3; a 4.3 onde se encontra descrita a síntese e caracterização dos compostos sintetizados presentes no capítulo 2 e a 4.4 que se refere aos compostos sintetizados e apresentados no capítulo 3. De notar que a numeração e a nomenclatura de todos os compostos, encontra-se de acordo com as recomendações da IUPAC. A atribuição do número dos compostos foi efetuada tendo como base o número do capítulo onde são apresentados, bem como a respetiva ordem de aparecimento.

4.1. Instrumentação

I. Espectroscopia de Ressonância Magnética

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (RMN ^1H) foram obtidos no espectrómetro *Brucker 400MHz* do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Como padrão interno utilizou-se tetrametilsilano (TMS) e como solvente clorofórmio deuterado, exceto quando devidamente referido

II. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa foram adquiridos num espectrómetro *Bruker Daltonics flexAnalysis Spectrometer* pertencente à *Unidade de Masas e Proteómica* da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha. Como técnicas de ionização utilizou-se MALDI-TOF (sendo a matriz a DCTB – 2-[(2E)-3-(4-*tert*-butilfenil)-2-(metilprop-2-enilidene)malononitrilo], FAB e no caso de massa exata utilizou-se ESI-TOF.

III. GPC (*Gel Permeation Chromatography*)

A análise utilizando GPC foi efetuada num HPLC (*Shimazu*) equipado com uma bomba LC-20AD, um auto-injetor SIL-10, um detetor RID-10 e/ou de dispersão de luz (*ELSD 3300, Alltech Associates, Inc.*). Como solvente utilizou-se o THF e a calibração foi efetuada com poliestireno (*Polymer Laboratories EasiCal*). Os resultados foram analisados utilizando o software *LCsolution*.

IV. Microanálise

A análise de carbono, hidrogénio e azoto foi efetuada num analisador *Thermo Finnigan modelo Flash 1112*, pertencente à *Unidade de Análisis Elemental* da Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

V. Pontos de Fusão

Os pontos de fusão, não corrigidos, foram determinados num microscópio de capilar *Electrothermal-Melting Point Apparatus* pertencente ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra. De salientar que nenhum dos compostos porfirínicos fundiu até à temperatura de 250°C, exceto quando devidamente referenciado.

VI. Ultrassons

De forma a facilitar a dissolução dos compostos, utilizou-se um aparelho de ultrassons da marca *Bandelin Sonorex TK52* do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

VII. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Os espectros de absorção de ultravioleta-visível (UV/Vis) foram adquiridos nos espectrofotómetros *Shimadzu U.V.-2100* e *Hitachi U-2010*, do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, utilizando células de quartzo de duas faces com 1cm de percurso ótico.

VIII. Espectroscopia de Emissão de Fluorescência/Fosforescência em Estado Estacionário

Os estudos de fluorescência no estado estacionário foram realizados a 25°C, num espectrofluorímetro *Horiba-Jobin-Ivon SPEX Fluorog 3-22* equipado com uma lâmpada de Xénon de 450W, do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, utilizando células de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1cm. No caso da emissão de fosforescência acoplou-se ao espectrofluorímetro uma unidade fosforimétrica 1934 D e uma lâmpada de Xénon pulsada de 150W. Em ambos os casos os espectros foram corrigidos para a resposta do comprimento de onda do sistema.

IX. Espectroscopia de Contagem de Monofotão

A instrumentação de espectroscopia de contagem de monofotão (TCSPS) utilizada é de construção própria¹ e constituída por um laser de picosegundos *Spectra Physics mode-lock Tsunami*[®] (*Ti:Safira*) – *Modelo 3950* (velocidade de repetição 82MHz, 700-1000nm), um gerador harmónico, modelo *GWU-23PS* (*Spectra Physics*), para produzir a segunda e terceira harmónica a partir da fonte de excitação. As amostras foram utilizadas com excitação a 423nm (capítulo 2) e 373nm (capítulo 3) e fazendo-se passar primeiramente o feixe polarizado horizontalmente, vindo do *GWU* (segunda

harmónica), pelo despolarizador *ThorLabs (WDPOL-A)* e em seguida pelo polarizador *Glan-Thompson (Newport 10GT04)* com polarização vertical. A emissão com uma geometria de 90° foi obtida no ângulo mágico de polarização e foi detetada utilizando um monocromador *Double Subtractive Oriel Cornerstone™ 260* equipado com fotomultiplicador *Hamamatsu Microchannel plate (R3809U50)*. A aquisição do sinal e o processamento dos dados foram efetuados utilizando um módulo *Becker & Hickl SPC-630-TCSPS*. O tratamento dos decaimentos foi efetuado utilizando o programa *OriginPro8*.

X. Espectroscopia de Absorção Transiente

A aquisição dos espectros de absorção transiente foi efetuada utilizando um espectrómetro de fotólise por relâmpago da *Applied Photophysics LKS.60*, equipado com um laser *Nd-YAG Spectra-Physics Quanta Ray GCR-130* e um osciloscópio digital *Hewlett Packard Infinium (1GS/s)*. A luz analisadora foi fornecida por intermédio de uma lâmpada de Xénon pulsada de 150W. Todos os compostos analisados foram irradiados com a segunda harmónica do laser (532nm). A deteção dos espectros de absorção transiente singuleto-triplete no intervalo 300-700nm foi conseguida com os fotomultiplicadores *Hamamatsu 1P28* e *R928*.

4.2 Solventes e Reagentes

Os reagentes e os solventes utilizados foram fornecidos pela *Sigma-Aldrich*, *Fluka* e *Acros Organics*. Os solventes usados foram previamente purificados e no caso do clorofórmio deuterado, antes da utilização, fez-se passar por uma coluna de alumina de grau I para retirar vestígios de ácido. Para os estudos fotofísicos, são necessários solventes de elevada qualidade por isso, utilizou-se o THF e o tolueno, fornecidos pela *Sigma-Aldrich* com a referência *CHROMASOLV® Plus, for HPLC, ≥99.9%*.

O controlo das reações foi efetuado por cromatografia em camada fina (TLC) utilizando placas de alumínio revestidas com gel de sílica 60 (*Fluka*) com indicador de fluorescência UV₂₅₄. No caso, da purificação dos compostos utilizou-se uma coluna cromatográfica em que a fase estacionária foi gel de sílica 60 (granulometria 0,06-0,2mm).

4.2.1 Purificação de Solventes

I. Clorofórmio e Diclorometano

Os solventes clorados foram colocados à temperatura de ebulição na presença de cloreto de cálcio anidro e pedra-pomes, durante duas horas. Seguidamente destilou-se, recolheu-se e passou-se por uma coluna de alumina básica de grau I para remover os vestígios de água, ácido e etanol que é utilizado como estabilizador no caso do clorofórmio. Armazenou-se no escuro sob peneiros moleculares de 4Å.

Em algumas reações, mais sensíveis à presença de água, em que se utilizou diclorometano foi necessário efetuar uma secagem mais cuidada do solvente e para tal o diclorometano foi colocado à temperatura de ebulição na presença de hidreto de cálcio durante três horas, seguida de destilação em atmosfera inerte diretamente para o frasco de reação.

II. Éter de petróleo

Num balão, colocou-se cloreto de cálcio anidro e pedra-pomes. Adicionou-se o *n*-hexano e colocou-se em à temperatura de ebulição, durante três horas. Efetuou-se a recolha e seguidamente fez-se passar por uma coluna de alumina básica de grau I. Armazenou-se num frasco contendo peneiros moleculares de 4Å.

III. Metanol

Colocou-se aproximadamente 5g de palhetas de magnésio e 0,5g de iodo num balão de dois litros. Adicionou-se 50mL de metanol e aqueceu-se até o desaparecimento da cor do iodo e o início da reação do magnésio com o álcool ocorrer. Após o magnésio ter sido consumido adicionou-se o restante metanol, mantendo em refluxo durante 2 horas. Manteve-se a mistura no balão durante uma noite e destilou-se a partir de peneiros moleculares de 3Å.

IV. Acetato de Etilo

O acetato de etilo permaneceu à temperatura de ebulição na presença de cloreto de cálcio anidro e pedra-pomes, durante duas horas. Recolheu-se por destilação e passou-se por alumina básica (grau I) de forma a remover vestígios de água. Armazenou-se sob peneiros moleculares de 4Å.

V. Dimetilformamida (DMF)

Colocou-se num balão DMF, juntamente com hidreto de cálcio e manteve-se a temperatura a 100°C durante 6 horas. De seguida destilou-se a pressão reduzida e após recolha, guardou-se num recipiente com peneiros moleculares ativados.

VI. Dimetoxietano e Tetra-hidrofurano (DME e THF)

Num balão colocou-se sódio, benzofenona e o solvente pretendido. Colocou-se à temperatura de ebulição até a mistura adquirir uma cor azul forte. O solvente foi recolhido e guardado num recipiente contendo peneiros moleculares ativados e em atmosfera inerte.

VII. Trietilamina

A trietilamina foi seca utilizando sódio e benzofenona. Colocou-se à temperatura de ebulição e após a mistura adquirir uma cor azul forte, recolheu-se por destilação. O solvente foi guardado num recipiente com peneiros moleculares ativados e em atmosfera inerte.

VIII. Piridina

A piridina foi seca sob hidreto de cálcio e colocando à temperatura de ebulição durante 4 horas. Após recolha por destilação guardou-se num recipiente contendo peneiros moleculares e em atmosfera inerte.

4.3 Secção Experimental referente ao Capítulo 2

4.3.1 Síntese de 5,10,15,20-tetraarilporfirinas

A) Método do Nitrobenzeno

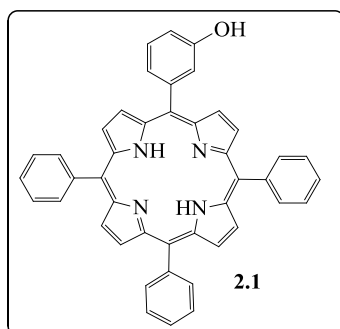
O método de síntese de 5,10,15,20-tetraarilporfirinas *via* Nitrobenzeno, desenvolvido por *Gonsalves e Pereira*²⁻⁵ foi um dos selecionados para a síntese das porfirinas mistas (**2.1**, **2.2** e **2.3**). Apesar das porfirinas **2.1** e **2.2** já se encontrarem descritas na literatura^{6,7} os dados da sua caracterização estrutural são apresentados nesta secção pelo fato de serem precursores de novos compostos para estudos fotofísicos.

Procedimento geral

Num balão de 500mL, colocou-se 210mL de ácido acético glacial e 105mL de nitrobenzeno. Aqueceu-se a mistura até à temperatura de 120°C, adicionou-se em seguida 15mmol de hidroxibenzaldeído, 45mmol de benzaldeído e, gota a gota, 60mmol (4,1mL) de pirrol ficando a reação a 140°C, com agitação durante 1 hora. Após arrefecimento da mistura reacional, evaporou-se, a pressão reduzida, o nitrobenzeno e o ácido acético e purificou-se através de cromatografia em coluna de gel de sílica, iniciando-se a eluição com éter de petróleo, seguindo-se éter de petróleo:CH₂Cl₂ (1:1) e terminando com CH₂Cl₂.

5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH_m) (**2.1**)

Na síntese da porfirina **2.1** utilizaram-se 1,83g de 3-hidroxibenzaldeído e 4,5mL de benzaldeído. Após a purificação cromatográfica descrita anteriormente, é de referir que a primeira fração recolhida foi identificada por TLC como sendo a TPP saindo a TPPOH apenas quando se iniciou a eluição com CH₂Cl₂. Obtiveram-se 600mg de TPPOH_m **2.1**, com um rendimento de 6%. A caracterização encontra-se de acordo com a literatura, na qual a síntese foi efetuada com recurso ao método de *Adler*.⁶



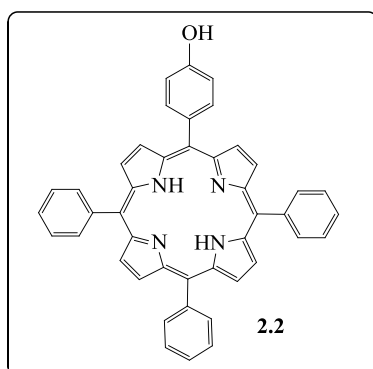
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,84-8,89 (m, 8H, β -H); 8,22 (d, $J=6\text{Hz}$, 6H, Ar-H); 7,73-7,80 (m, 11H, Ar-H); 7,52-7,62 (m, 1H, Ar-H); 7,60 (m, 1H, Ar-H), -2,79 (s, 2H, N-H)

MS (MALDI) m/z: 631,4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Microanálise ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}\cdot 0,5/2\text{H}_2\text{O}$): Calculado (%): C 78,20; H 5,22; N 8,29. Obtido (%): C 78,41; H 4,97; N 8,41.

5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH_p) (2.2)

Para a síntese desta porfirina utilizou-se o procedimento referido na secção 4.3.1A, mas utilizando o 4-hidroxibenzaldeído. O rendimento global da reação após isolamento foi de 7% (700mg). Tanto a caracterização como o rendimento encontram-se de acordo com a literatura, utilizando o mesmo método.⁷



RMN ^1H : (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,83-8,87 (m, 8H, β -H); 8,19-8,22 (m, 6H, Ar-H); 8,05 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, Ar-H); 7,72-7,78 (m, 9H, Ar-H); 7,14 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, Ar-H); -2,78 (s, 2H, N-H)

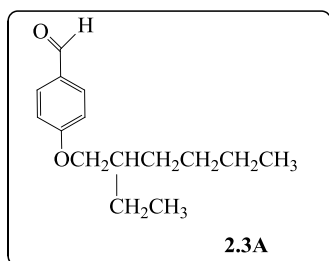
MS (MALDI) m/z: 631,4 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina (2.3)

Síntese do aldeído 4-(2-etil-hexiloxi) benzaldeído (2.3A)

Num balão de fundo redondo de 250mL colocou-se 0,041mol (5,1g) de 4-hidroxibenzaldeído dissolvido em acetonitrilo. Seguidamente adicionou-se 0,21mol (28g) de K_2CO_3 e a reação permaneceu a 25°C com agitação durante 30 minutos. Seguidamente adicionou-se 0,0615mol de 1-bromo-2-etil-hexano (11mL) e a reação permaneceu a 80°C durante 18h. Após o término da reação, controlado por TLC, filtrou-se o K_2CO_3 e lavou-se várias vezes o sólido com CH_2Cl_2 . Evaporaram-se os solventes orgânicos e o óleo resultante foi purificado utilizando cromatografia em coluna de gel

de sílica, como fase estacionária, e como eluente CH_2Cl_2 . O aldeído 4-(2-etil-hexiloxi)benzaldeído foi obtido com um rendimento de 95% (9g).



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 9,87 (s, 1H, -CHO); 7,82 (d, $J=4\text{Hz}$, 2H, Ar-H); 6,99 (d, $J=4\text{Hz}$, 2H, Ar-H); 3,91 (d, $J=4\text{Hz}$, 2H, - OCH_2); 1,75 (m, 1H, -CH); 1,32-1,47 (m, 8H, - CH_2); 0,88-0,95 (2 t-sobrepostos, 6H, - CH_3).

HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2=234,1620$ obtido= $235,1790$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina (2.3)

A porfirina **2.3** foi preparada segundo o método do nitrobenzeno, descrito em 4.3.1A, mas utilizando uma mistura de 4-hidroxibenzaldeído (0,015mol, 1,83g) e 4-(2-etil-hexiloxi)benzaldeído (0,045mol, 10mL), sintetizado anteriormente. A purificação foi efetuada através de cromatografia em coluna de gel de sílica, utilizando como eluente CH_2Cl_2 :*n*-hexano (2:1), inicialmente, seguido de CH_2Cl_2 . A porfirina **2.3** foi obtida com um rendimento de 2,5% (400mg) e como subproduto a 5,10,15,20-(4-(2-etil-hexiloxifenil)porfirina (**2.3B**) com um rendimento de 3,5% (600mg).

B) Método de Adler

A porfirina **2.3** foi também sintetizada de acordo com a metodologia descrita por Adler⁸ cujo procedimento geral se apresenta em seguida:

Num balão de fundo redondo de 250mL, colocou-se 315mL de ácido propiónico, 0,015mol (1,83g) de 4-hidroxibenzaldeído e 0,045mol (10mL) de 4-(2-etil-hexiloxi)benzaldeído. Aqueceu-se a mistura a uma temperatura de 150°C e adicionou-se 0,06mol (4,1mL) de pirrol, gota a gota. A reação permaneceu à mesma temperatura durante 2h. Após este período, arrefeceu-se a mistura até à temperatura ambiente e seguidamente evaporou-se o ácido através de destilação a pressão reduzida. O sólido foi redissolvido e a solução lavada (3x) com CH_2Cl_2 e uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Purificou-se a porfirina através de cromatografia em coluna utilizando gel de sílica como fase estacionária e como eluente o mesmo referido para o método do nitrobenzeno. A 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil)porfirina foi

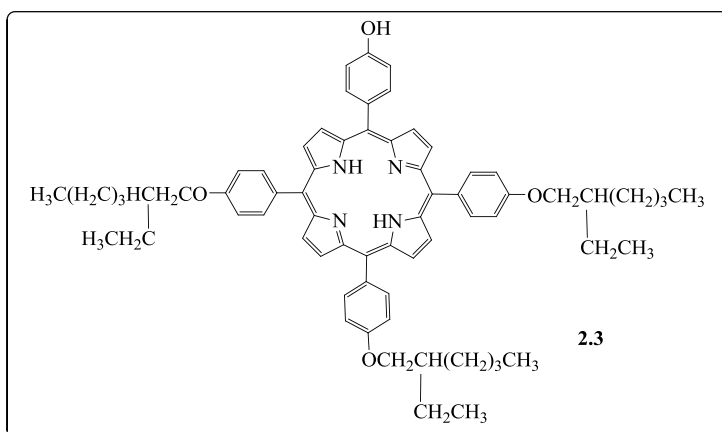
obtida com um rendimento de 11% (1,6g) e a 5,10,15,20-tetra(4-(2-etil-hexiloxi)fenil)porfirina (**2.3B**), obtida como subproduto, com um rendimento de 12% (2g).

C) Método de Dois Passos

A porfirina **2.3** foi também sintetizada de acordo com a metodologia descrita por *Lindsey*⁹ cujo procedimento geral se apresenta em seguida:

Colocou-se 1L de CH₂Cl₂ num balão de fundo redondo de 2L e deixou-se a desarejar durante 30 minutos. Seguidamente, adicionaram-se 0,011mol (2,58mL) de 4-(2-etil-hexiloxi)benzaldeído, 3,75×10⁻³mol (0,455g) de 4-hidroxibenzaldeído e 0,015mol (1,04mL) de pirrol colocou-se agitação, à temperatura ambiente e sob atmosfera inerte. Após o tempo referido, juntou-se 0,011mol (1mL) de ácido trifluoracético (TFA). Protegeu-se o balão da luz com papel de alumínio e deixou-se a reagir durante 1 hora, a 25°C. Seguidamente adicionou-se 0,011mol (2,5g) de 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ) ficando a reação a 45°C durante 1 hora. No final da reação, neutralizou-se com 20mL de trietilamina, retirou-se o balão do aquecimento e evaporaram-se os solventes. O crude obtido foi purificado utilizando uma coluna cromatográfica de gel de sílica e como eluente o referido nos métodos anteriores. O rendimento da porfirina **2.3** foi de 15% (600mg) e da porfirina **2.3B** 2% (50mg).

5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-tri(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina (**2.3**)



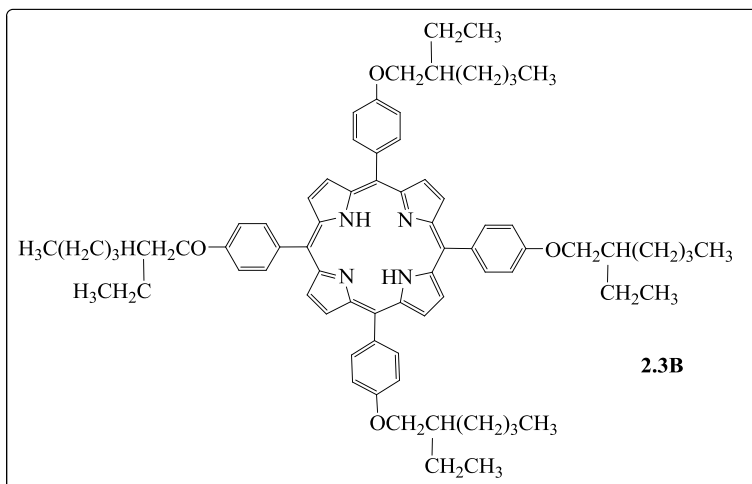
Ponto de fusão: 73-75°C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ

ppm: 8,85-8,87 (m, 8H, β-H); 8,10 (d, *J*=4Hz 6H, Ar-H); 8,06 (d, *J*=4Hz, 2H, Ar-H); 7,27 (d, *J*=4Hz, 6H, Ar-H); 7,15 (d, *J*=4Hz, 2H); 4,14 (s, 6H, -OCH₂); 1,89-1,95 (m, 3H, -CH); 1,26-1,49 (m, 24H, -CH₂);

0,99-1,09 (m, 18H, -CH₃); -2,75 (s, 2H, -NH). **HRMS (ESI-TOF) m/z:** calculado para C₆₈H₇₈N₄O₄ = 1014,6023 obtido = 1015,5491 [M+H]⁺.

5,10,15,20-tetra(4-(2-etil-hexiloxi)fenil) porfirina (2.3B)



Ponto de fusão: 152-154°C

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,79 (s, 8H, β-H); 8,02 (d, J=4Hz, 8H, Ar-H); 7,19 (d, J=4Hz, 8H, Ar-H); 4,05 (s, 8H, -OCH₂); 1,81-1,86 (m, 4H, -CH); 1,36-1,61 (m, 32H, -CH₂); 0,89-1,01 (m, 24H, -CH₃); -2,81 (s, 2H, -NH).

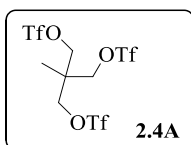
HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para C₇₆H₉₄N₄O₄ = 1126,7275 obtido = 1127,6411 [M+H]⁺.

4.3.2 Síntese de Díades e Tríades de Porfirinas e Metaloporfirinas

A) Síntese das Pontes

2-metil-2-((trifluorometilsulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(trifluorometanosulfonato) (2.4A)

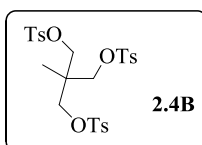
Num balão de fundo redondo contendo uma solução de 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol ($4,2 \times 10^{-3}$ mol, 0,5g) em 15mL CH₂Cl₂ seco, adicionou-se sequencialmente a 0°C, 5mL de trietilamina seca e anidrido trifílico ($2,0 \times 10^{-2}$ mol, 3,5mL). A reação foi deixada sob atmosfera de azoto durante a noite à temperatura ambiente. Evaporaram-se os solventes e purificou-se utilizando uma coluna cromatográfica de gel de sílica e CH₂Cl₂ como eluente. O 2-metil-2-((trifluorometilsulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(trifluorometanosulfonato) foi obtido com um rendimento de 74% (1,6g), encontrando-se de acordo com o publicado na literatura.¹⁰



RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3), δ ppm: 3,40 (s, 6H, $-\text{CH}_2$); 0,95 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).
HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_9\text{NaO}_9\text{S}_3=538,9263$
 obtido=538,9157 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

2-metil-2-((4-toluenosulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(4-toluenosulfonato) (2.4B)

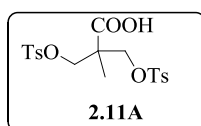
A uma solução de hidróxido de sódio ($2,65 \times 10^{-2}$ mol, 1,1g) em 5mL de água, foi adicionado o 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol ($7,5 \times 10^{-3}$ mol) em THF seco (5mL), a 0°C . Seguidamente, adicionou-se lentamente uma solução de cloreto de 4-toluenosulfonilo ($6,65 \times 10^{-1}$ mol, 3,15g) em THF e após 2horas com agitação e a 0°C , verteu-se a mistura reacional sobre uma solução 10% em ácido clorídrico. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água e com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. O sólido branco obtido foi recristalizado em acetato de etilo/MeOH, precipitando o 2-metil-2-((4-toluenosulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(4-toluenosulfonato), com um rendimento de 60%.



RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3), δ ppm: 7,75 (d, $J=4\text{Hz}$, 6H, Ar-H), 7,37 (d, $J=4\text{Hz}$, 6H, Ar-H), 3,76 (s, 6H, $-\text{CH}_2$), 2,45 (s, 9H, Ar- CH_3), 0,88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).
HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_3=582,1052$
 obtido=583,1154 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Ácido 2-metil-3-(4-toluenosulfoniloxi)-[2-(4-toluenosulfoniloximetil)propanóico] (2.11A)

Num balão de fundo redondo de 250mL colocou-se 37mmol (5g) de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propanóico e dissolveu-se em 40mL de piridina seca. Seguidamente, a 0°C , adicionou-se 111mmol (21,56g) de cloreto de *p*-toluenosulfonilo e deixou-se a reação durante 12h, com agitação e à temperatura ambiente. Após se ter verificado por TLC a formação do produto pretendido, precipitou-se o composto colocando a mistura reacional sob uma solução de HCl 4M. Observou-se a formação de um precipitado branco e após decantação, dissolveu-se o produto em acetona e extraiu-se utilizando acetato de etilo e uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Após evaporação do solvente purificou-se utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e como eluente CH_2Cl_2 :acetato de etilo (1:2). O produto foi isolado com um rendimento de 40%.



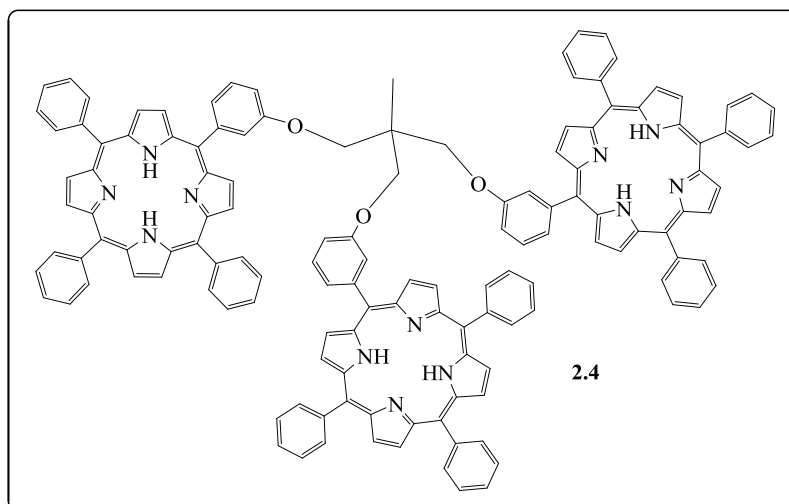
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 9,41 (s, 1H, -COOH); 7,73 (sl, 4H, Ar-H), 7,35 (sl, 4H, Ar-H); 3,64-3,66 (m, 4H, -CH₂); 2,35 (s, 3H, Ar-CH₃); 1,12 (s, 3H, -CH₃); **MS (MALDI-TOF) m/z:** 443,076 [M+H]⁺

B) Síntese de Díades e Tríades

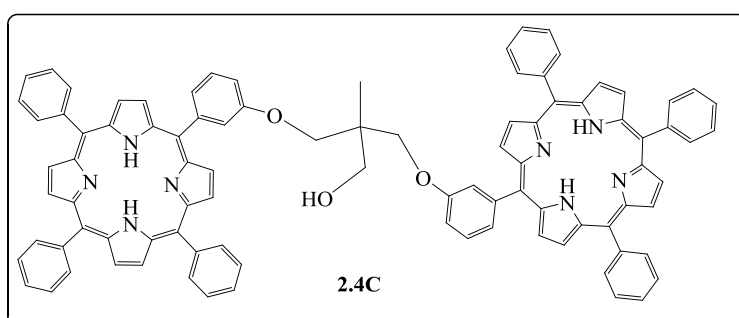
2-metil-2-(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)-porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)-porfirina)] (2.4)

Num balão de fundo redondo de 50mL colocou-se 0,158mmol (0,1g) de 5-(3-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (**2.1**) e 0,948mmol (0,3g) de Cs₂CO₃. Adicionou-se 2mL de DMF e colocou-se a mistura reacional a 25°C durante 30 minutos, com agitação. Seguidamente adicionou-se, lentamente, 0,036mmol (0,02g) de 2-metil-2-((trifluorometilsulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(trifluorometanosulfonilo), ficando a reação a 25°C durante 48h. Após este período, adicionou-se CH₂Cl₂ e extraiu-se com CH₂Cl₂:H₂O (5x), de forma a remover o DMF e os sais. Adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica, evaporou-se e purificou-se utilizando cromatografia de gel de sílica e CH₂Cl₂ como eluente. Posteriormente o trímero obtido foi recristalizado a partir de CH₂Cl₂ e MeOH tendo-se obtido após filtração e secagem 0,042g (η=60%). De notar que se obteve como subproduto o dímero **2.4C**, com o rendimento de 5%.¹¹

A síntese deste trímero foi também efetuada utilizando o 2-metil-2-((4-toluenosulfoniloxi)metil)propano-1,3-diil-bis(4-toluenosulfonilo) **2.4B**. De notar, que nesta experiência, a reação permaneceu a 50°C durante 1 semana e após, o isolamento o rendimento obtido foi de 35%.



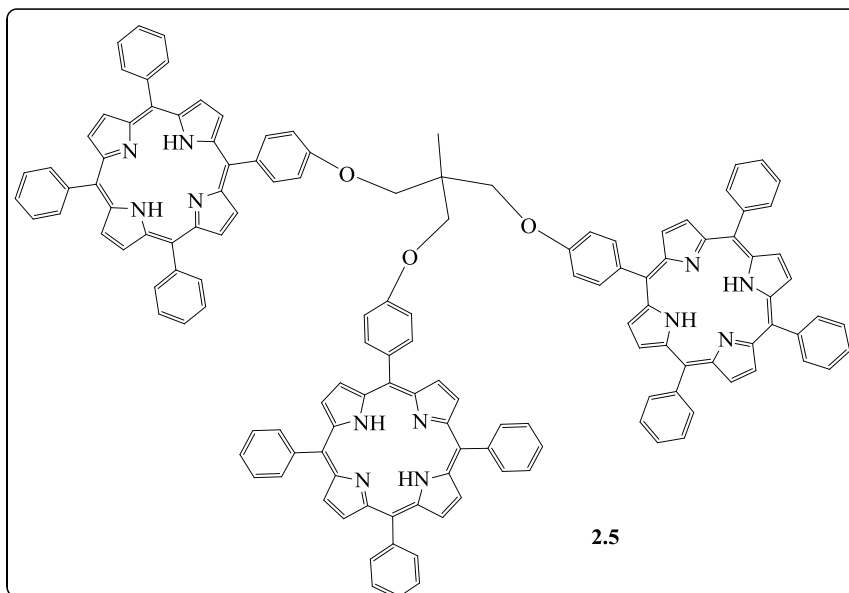
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,70–8,77 (m, 24H, β -H), 7,93–8,14 (m, 18H, Ar-H), 7,41–7,75 (m, 36H, Ar-H), 7,24–7,26 (m, 3H, Ar-H), 4,33 (s, 6H, $-\text{CH}_2$), 1,02 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), -2,82 (s, 6H, $-\text{NH}$); **HRMS (ESI-TOF) m/z:** calculado para $\text{C}_{137}\text{H}_{96}\text{N}_{12}\text{O}_3 = 1957,7762$ obtido = 979,3937 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,80–8,87 (m, 16H, β -H), 8,07–8,15 (m, 12H, Ar-H), 7,62–7,74 (m, 22H, Ar-H), 7,26–7,28 (m, 2H, Ar-H), 4,22 (s, 4H, $-\text{CH}_2$), 3,83 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 0,82 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), -2,87 (s, 4H, $-\text{NH}$); **MS (MALDI-TOF) m/z:** 1345,567 $[\text{M}]^+$.

2-metil-2-(5-(4-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(4-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato)] (2.5)

O procedimento utilizado para síntese desta tríade foi semelhante ao anterior, sendo a única diferença a porfirina utilizada, que neste caso foi a 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina, **2.2**. Após isolamento, obtiveram-se 0,039g de **2.5** com um rendimento de 56% (0,039g).

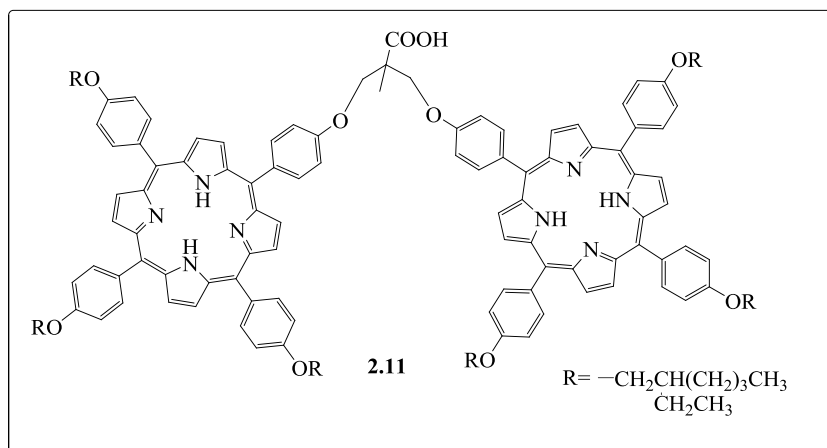


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,61–8,74 (m, 24H, β -H), 8,05–8,15 (m, 18H, Ar-H), 7,49–7,74 (m, 39H, Ar-H), 4,22 (s, 6H, $-\text{CH}_2$), 1,18 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), -2,87 (s, 6H, $-\text{NH}$);

HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{137}\text{H}_{96}\text{N}_{12}\text{O}_3 = 1957,7762$ obtido = 979,3937 $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$;

Ácido 2-metil-3-[5-(4-feniloxi)-10,15,20-(4-(2-etil-hexiloxifenil)porfirino)]-2-[5-(4-feniloximetil)-10,15,20-(4-(2-etil-hexiloxifenil)porfirino)] propanóico (2.11)

Num balão de fundo redondo de 50mL colocou-se 0,19mmol (200mg) de 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-(4-(2-etil-hexiloxifenil) porfirina (**2.3**) e 0,78mmol (250mg) de Cs_2CO_3 . Adicionou-se 3mL de DMF e colocou-se a mistura reacional durante 30 minutos à temperatura ambiente e com agitação. Seguidamente adicionou-se lentamente 0,0066mmol (30mg) de ácido 2-metil-3-(4-toluenosulfoniloxi)-2-(4-toluenosulfoniloximetil) propanóico (**2.11A**) ficando a reação a 50°C durante 48h. Após este período, adicionou-se CH_2Cl_2 e extraiu-se com $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ (5x), de forma a remover o DMF e os sais. Adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase orgânica, evaporou-se e purificou-se utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e *n*-hexano: CH_2Cl_2 como eluente. A díade foi obtida com um rendimento de 60% (14mg).



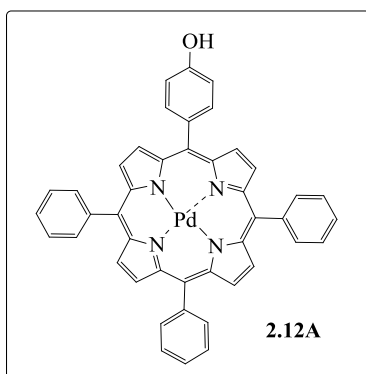
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,80 (m, 16H, β -H); 8,02-8,04 (m, 16H, Ar-H), 7,61-7,76 (m, 16H, Ar-H); 4,10 (s, 4H, $-\text{OCH}_2$); 4,00 (m, 12H, $-\text{OCH}_2$ alquilo); 1,79-1,83 (m, 6H, $-\text{CH}$); 1,30-1,43 (m, 48H, $-\text{CH}_2$); 0,99-1,13 (m, 39H, $-\text{CH}_3$); -2,76 (s, 4H, $-\text{NH}$).

HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{141}\text{H}_{162}\text{N}_8\text{O}_{10}$: 2128,2433 obtido=2129,6537 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

C) Síntese de Complexos Metálicos

5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirinato de paládio (2.12A)

Num balão de fundo redondo de 50mL colocou-se 0,24mmol (150mg) de 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (**2.2**), 0,48mmol de acetato de paládio (II) (100mg) e 4mL de DMF. Seguidamente adicionaram-se algumas gotas 2,6-lutidina e deixou-se em refluxo durante 24h. O controlo da reação foi efetuado por espectroscopia de UV/Vis. Após o desaparecimento das bandas correspondentes à porfirina **2.2** e o aparecimento das bandas correspondentes ao complexo de paládio da porfirina 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina, extraiu-se com $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ e adicionou-se sulfato de sódio anidro na fase orgânica. De seguida, filtrou-se o agente secante e evaporou-se o CH_2Cl_2 . Purificou-se utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e como eluente CH_2Cl_2 . O produto isolado foi obtido com um rendimento de 75% (170mg).

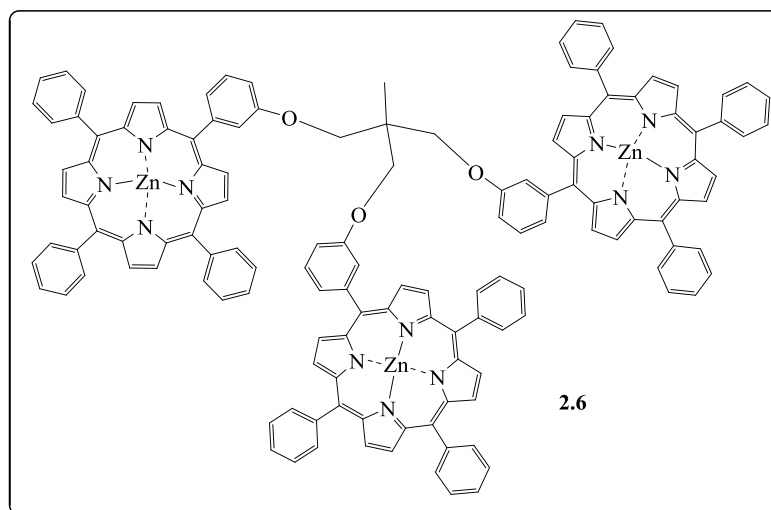


RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,85-8,90 (m, 8H, β -H); 8,22-8,26 (m, 6H, Ar-H); 8,08 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, Ar-H); 7,72-7,80 (m, 9H, Ar-H); 7,13 (d, $J=8,5\text{Hz}$, 2H, Ar-H);

MS (MALDI-TOF) m/z: 735,12 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-metil-2-(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato)] de zinco (II) (2.6)

Colocou-se 0,051mmol (0,100g) da tríade (**2.4**), num balão de 50mL e adicionou-se 3mL de DMF e 8 equivalentes de acetato de zinco (II). A mistura foi colocada a 70°C , com agitação, durante 5h. O controlo da reação foi efetuado por espectroscopia UV/Vis. Com o desaparecimento das bandas Q correspondentes à tríade **2.4**, e após arrefecimento, evaporou-se o solvente e o crude obtido foi lavado com $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se sulfato de sódio anidro na fase orgânica e após filtração do agente secante evaporou-se o CH_2Cl_2 . Para a purificação do material obtido utilizou-se cromatografia de gel de sílica e como eluente CH_2Cl_2 . O rendimento de produto isolado foi de 75% (0,082g).¹⁰

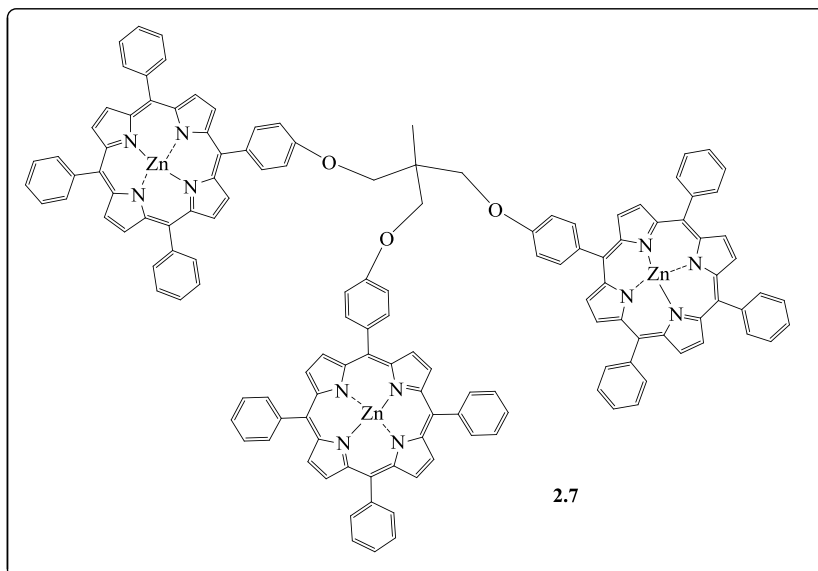


RMN H^1 (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,61-8,74 (m, 24H, β -H), 7,93-8,14 (m, 18H, Ar-H), 7,30-7,69 (m, 39H, Ar-H), 4,33 (s, 6H, $-\text{CH}_2$), 1,02 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{137}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Zn}_3=$ 2149,5193
obtido= $2150,4940[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-metil-2-(5-(4-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(4-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato)] de zinco (II) (2.7)

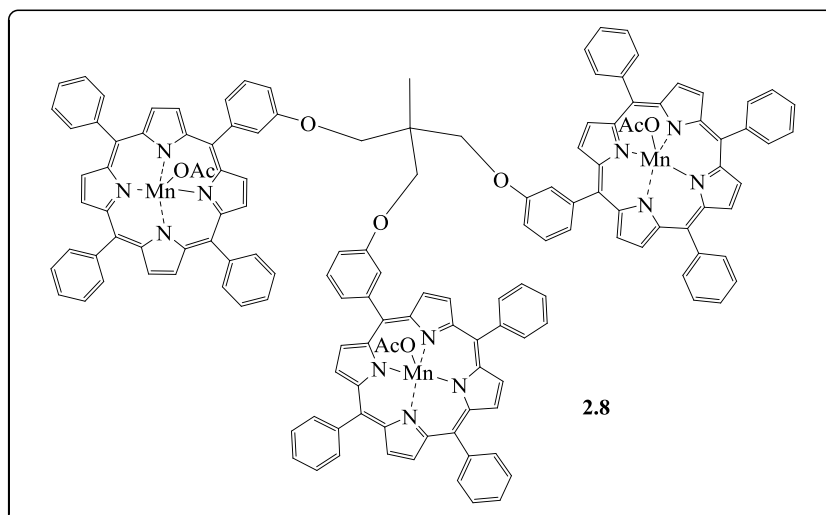
A complexação com o acetato de zinco (II) foi realizada utilizando o procedimento referido anteriormente. O rendimento de produto isolado foi de 71% (0,076g).



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,93–8,99 (m, 24H, β-H), 8,21–8,27 (m, 18H, Ar-H), 7,98 (d, 6H, *J*=4Hz, Ar-H), 7,66–7,77 (m, 27H, Ar-H), 7,40–7,44 (m, 6H, Ar), 4,18 (s, 6H, -CH₂), 1,03 (s, 3H, -CH₃); **HRMS (ESI-TOF) m/z:** calculado para C₁₃₇H₉₀N₁₂O₃Zn₃= 2149,5193 obtido=2149,4940 [M+H]⁺.

Acetato de 2-metil-2-(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato)] de manganésio (III) (2.8)

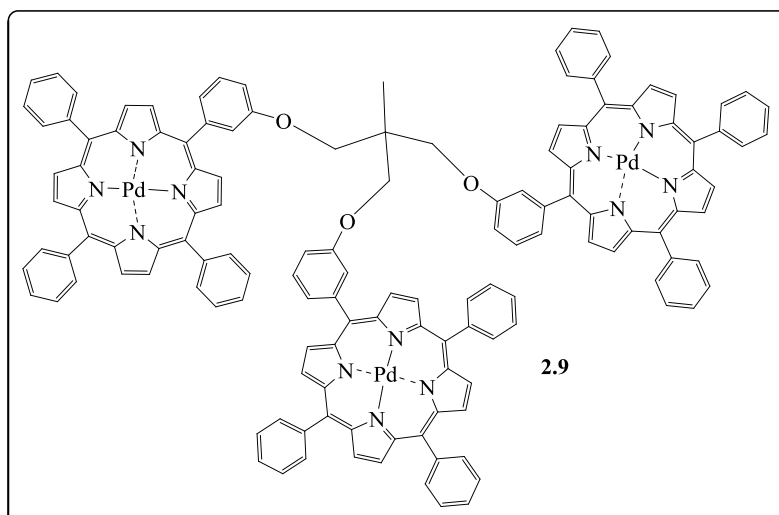
O procedimento utilizado para metalação com manganésio foi o mesmo referido anteriormente para a tríade de zinco, contudo utilizou-se um maior excesso de acetato de manganésio (III) (10eq.) e a temperatura utilizada foi de 120°C, durante 8h. O rendimento de produto isolado foi de 63% (0,072g).¹⁰



HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $C_{143}H_{99}Mn_3N_{12}O_9$ = 2293,1510 obtido= 2294,1440 $[M+H]^+$.

2-metil-2-(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato] de paládio (II) (2.9)

Num balão de 50mL colocou-se 0,022mmol (50mg) da tríade de porfirinas (**2.4**), 0,661mmol (150mg) de acetato de paládio (II) e 3mL de DMF. Seguidamente adicionaram-se 3 gotas de 2,6-lutidina e a mistura ficou à temperatura de ebulição, com agitação, durante 24h. O controlo da reação foi efetuado por espectroscopia de UV/Vis. Após o desaparecimento das bandas Q do espectro de absorção de UV/Vis correspondentes à tríade de porfirinas de base livre e o aparecimento das bandas correspondentes à tríade do complexo de paládio (II), extraiu-se com $CH_2Cl_2:H_2O$ e adicionou-se sulfato de sódio anidro na fase orgânica. De seguida, filtrou-se o agente secante e evaporou-se o CH_2Cl_2 . Purificou-se utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e como eluente CH_2Cl_2 . O rendimento foi de 70% (30mg).¹¹



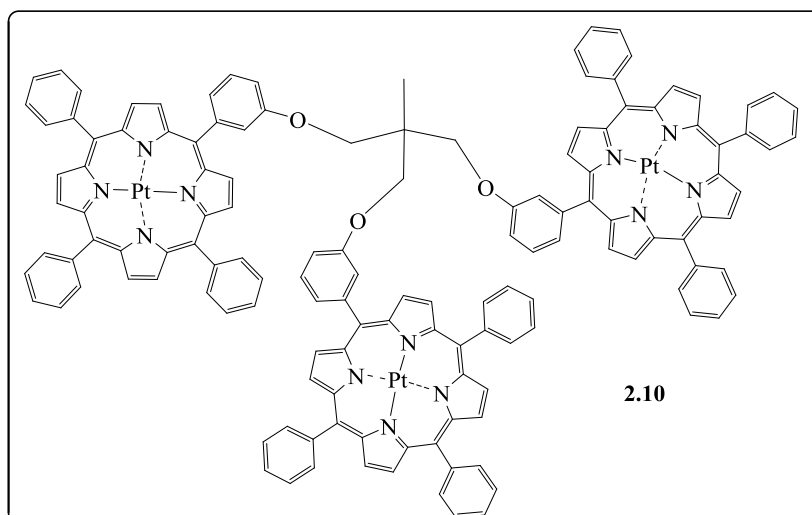
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,51-8,70 (m, 24H, β -H), 7,80-8,07 (m, 18H, Ar-H), 7,27-7,66 (m, 39H, Ar-H), 4,27 (s, 6H, $-\text{CH}_2$), 1,02 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

MS (MALDI-TOF): $m/z = 2271,780$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Microanálise ($\text{C}_{137}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Pd}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Calculado (%): C 70,76; H 4,16; N 7,23. Obtido (%): C 70,75; H 4,18; N 7,24.

2-metil-2-(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirino)[propano-1,3-diil-bis(5-(3-oxofenil)-10,15,20-(trifenil)porfirinato] de platina (II) (2.10)

Num balão de 50mL colocou-se 0,022mmol (50mg) da tríade (**2.4**) e dissolveu-se em benzonitrilo. Adicionou-se 0,66mmol (315mg) de cloreto de dibenzonitriloplatina (II) e deixou-se a reação durante 48h, com agitação em atmosfera inerte e em refluxo. O controlo da reação foi efetuado por UV/Vis e após o desaparecimento das bandas correspondentes à tríade **2.4** precipitou-se o composto do meio reacional com MeOH. Seguidamente purificou-se o precipitado obtido através de uma coluna cromatográfica de gel de sílica e utilizando CH_2Cl_2 como eluente. O rendimento obtido foi de 71% (45mg).¹¹



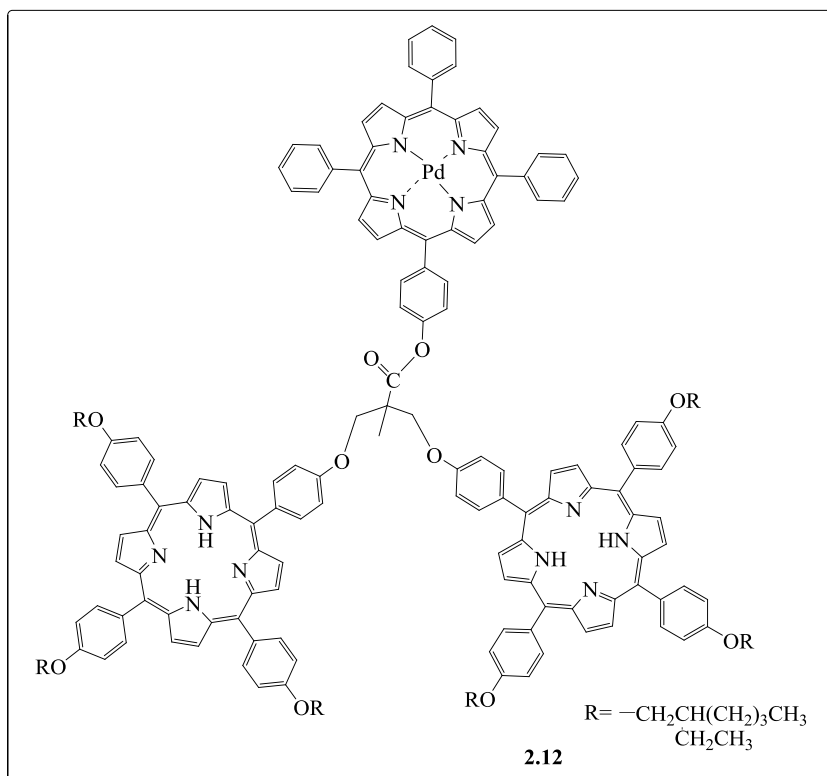
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,58-8,75 (m, 24H, β -H); 7,94-8,07 (m, 18H, Ar-H), 7,29-7,67 (m, 39H, Ar-H); 4,32 (s, 6H, $-\text{CH}_2$); 0,89 (s, 3H, $-\text{CH}_3$);

MS (MALDI-TOF): $m/z = 2537,6578$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Microanálise ($\text{C}_{137}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Pt}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Calculado (%): C 64,85; H 3,57; N 6,62. Obtido (%): C 64,86; H 3,54; N 6,63.

2-bis[(5-(4-oxofenil)-10,15,20-(4-(2-etil-hexiloxifenil)porfirino)metil]-propanoato de [5-(4-fenilo)-10,15,20-(trifenil)porfirinato de paladio (II)] (2.12)

Num schlenck de 50mL colocou-se 0,012mmol (25mg) de **2.11**, 0,023mmol (15mg) da porfirina **2.12A** e 5mL de CH_2Cl_2 com umas gotas de DMF. Seguidamente adicionou-se 0,07mol (15mg) de N,N-diciclo-hexil-carbodiimida (DCC) e 10% de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), a 0°C . A reação permaneceu à temperatura ambiente, em atmosfera inerte e com agitação durante 24horas. O controlo da reação foi efetuado por TLC. Após o término da reação evaporou-se o solvente e purificou-se o produto obtido utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica e como eluente CH_2Cl_2 com algumas gotas de MeOH. O rendimento do produto isolado foi de 80% (27mg).



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,76-8,89 (m, 24H, β -H); 8,12-8,23 (m, 24H, Ar-H), 7,63-7,76 (m, 27H, Ar-H); 4,72-4,82 (2s, 4H, $-\text{OCH}_2$); 3,18-3,21 (s, 12H, $-\text{OCH}_2$ alquilo); 1,80-1,85 (m, 6H, $-\text{CH}$); 1,32-1,51 (m, 48H, $-\text{CH}_2$); 0,99-1,13 (m, 39H, $-\text{CH}_3$); -2,76 (s, 4H, $-\text{NH}$).

HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para $\text{C}_{185}\text{H}_{188}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Pd}$: 2845,3701 obtido 2846,4126 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.3.3 Caracterização Fotofísica e Fotoquímica

4.3.3.1 Espectroscopia de absorção de UV/Visível

Tal como foi referido anteriormente, na secção 4.1-Instrumentação, os espectros de absorção de UV/Vis foram obtidos utilizando células de quartzo de duas faces com 1cm de percurso ótico. De notar que todos os espectros de absorção UV/Vis adquiridos e apresentados no capítulo 2 desta dissertação foram adquiridos utilizando THF como solvente.

Para a determinação dos coeficientes de absorção molar¹¹ foram preparadas soluções em THF com concentrações compreendidas entre 10^{-5} - 10^{-7} M. Seguidamente representou-se graficamente a absorção para o máximo da banda considerada em função da concentração das diferentes soluções, obtendo-se uma reta cujo valor do declive corresponde ao valor do coeficiente de absorção molar, tal como é indicado pela lei de *Beer-Lambert* referida no capítulo 2. Na Figura 4.1 é apresentada a representação gráfica da absorvância em função da concentração de tríade **2.4** para a banda de absorção com um máximo a 514nm (banda $Q_y(1,0)$), a título de exemplo.

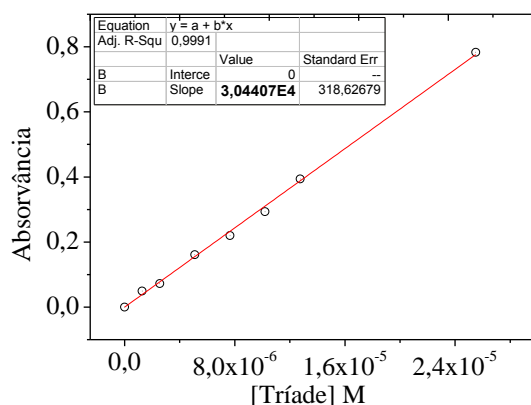


Figura 4.1 – Representação gráfica da absorvância em função da concentração de tríade **2.4**, para a banda de absorção $Q_y(1,0)$.

Os espectros de absorção apresentados na secção 2.3.3 do capítulo 2 foram adquiridos colocando 2,5mL de uma solução da tríade **2.4** com uma concentração de $2,55 \times 10^{-5}$ M e adicionando gradualmente, uma solução de ácido trifluoracético, com concentração entre 2-8M. No caso da titulação com trietilamina, esta foi adicionada diretamente do frasco onde estava armazenada.

Os espectros de absorção de UV/Vis apresentados na secção 2.4 do capítulo 2 foram adquiridos colocando 2,5mL de uma solução da tríade de zinco **2.6** ou da tríade de manganésio **2.8** com concentração entre $4,275-4,743 \times 10^{-5}$ M. A concentração da solução-mãe das diferentes aminas utilizadas e adicionadas gradualmente variou entre 1×10^{-6} M e 2M.¹⁰

4.3.3.2 Espectroscopia de Emissão Fluorescência/Fosforescência em Estado Estacionário

Todos os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência foram adquiridos utilizando células de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1cm. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando a configuração FF (*front face*), fendas 0,5nm de modo a evitar problemas de auto-absorção, excitando no comprimento de onda máximo de absorção de cada amostra. No caso dos espectros de emissão de fosforescência utilizou-se também uma configuração FF (*front face*) mas fendas maiores, 6nm. De notar que como solvente utilizou-se THF.

De referir, que na titulação com ácido trifluoracético e trietilamina (secção 2.3.3), as concentrações utilizadas foram as mesmas referidas anteriormente para a espectroscopia de absorção de UV/Vis.

Na avaliação do efeito da presença de O₂ molecular nos espectros de emissão de fosforescência apresentados (secção 2.3.4), utilizaram-se concentrações da tríade **2.9** e **2.10** em THF de $3,43 \times 10^{-5}$ M e $4,17 \times 10^{-5}$ M, respetivamente. Colocou-se 2,5mL da tríade pretendida e desarejou-se durante 30 minutos. De seguida, deixou-se em contacto com O₂ agitando. Adquiriu-se os espectros de fluorescência após 2, 4, 6 e 60 minutos.

O cálculo do rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) para os diferentes compostos sintetizados foi efetuado de acordo com o procedimento descrito por *Parker et al.*¹². Como referência utilizou-se a TPP que apresenta um rendimento quântico de fluorescência, conhecido, de 0,11 em tolueno.¹³ Posteriormente prepararam-se as soluções em THF e a da referência em tolueno, de forma a apresentarem no espectro de absorção uma absorvância de 0,2 a 419nm (comprimento de onda de excitação). Todas as

soluções foram diluídas num fator de 1/10, de modo a obter absorvâncias de 0,02 no mesmo comprimento de onda. Seguidamente, as soluções foram desarejadas durante 30 minutos em N₂ e os espectros de emissão de fluorescência registados. Através da comparação da integração da área do espectro de emissão da referência com a área do espectro de emissão de cada composto e utilizando a equação 2.2 apresentada no capítulo 2.

$$\frac{\Phi_F(\text{composto})}{\Phi_F(\text{referência})} = \frac{\text{área}(\text{composto})}{\text{área}(\text{referência})} \times \frac{\text{Abs}(\text{referência})}{\text{Abs}(\text{composto})} \times \frac{n^2(\text{composto})}{n^2(\text{referência})}$$

(Equação 2.2)

4.3.3.3 Determinação dos Tempos de Vida de Fluorescência

A determinação dos tempos de vida de fluorescência foi efetuada, adquirindo os decaimentos de fluorescência a $\lambda_{\text{exc}}=423\text{nm}$, de cada composto, utilizando a instrumentação de espectroscopia de contagem de monofotão de picosegundos (TCSPC), de construção própria¹, referida na secção 4.1 deste capítulo. A absorvância de cada composto, dissolvido em THF, foi previamente, acertada a 0,2 (423nm). Os decaimentos foram desconvoluídos utilizando o programa *OriginLab*¹⁴.

4.3.3.4 Espectroscopia de Absorção Transiente

De forma a obter o espectro de absorção singuleto-triplete das tríades **2.6**, **2.9**, **2.10**¹¹ acertou-se a absorvância a 0,2 a 532nm, uma vez que no espectrómetro de fotólise por relâmpago se iria irradiar as amostras com a segunda harmónica do laser (532nm). Os espectros de absorção singuleto-triplete foram adquiridos, tal como referido anteriormente na secção 4.1, entre 300-700nm na presença e na ausência de O₂.

Os tempos de vida do tripleto foram obtidos ajustando os decaimentos com uma ou duas exponenciais, utilizando o programa *OriginLab*.¹⁴

4.3.3.5 Determinação da Constante de Associação por Espectroscopia de Absorção UV/Visível

A determinação das constantes de associação, por UV/Vis, foram efetuadas considerando a absorvância a 401nm, e que:

$$A = \varepsilon cl \text{ onde } \varepsilon = 5929,34 \text{ e } [T]_T = [T]_{\text{livre}} + [TA]$$

Considerando $[A_m]_T = x$ então:

$$[T]_{\text{livre}} = Ax/\varepsilon = 1,816 \times 10^{-5} M$$

$$[TA] = [T]_T - [T]_{\text{livre}} \leftrightarrow [TA] = 2,855 \times 10^{-5} M$$

Sabendo que:

$$K = ([T]_T - [T]_{\text{livre}}) / ([T]_{\text{livre}} [A_m]_T) = 9,8 \times 10^4 M^{-1}$$

Onde: A representa a absorvância; ε o coeficiente de extinção molar a 401nm (em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); c a concentração das espécies absorventes (em mol L^{-1}); l o comprimento do caminho de absorção (espessura do meio absorvente em cm); $[T]_T$ a concentração de trímero total; $[T]_{\text{livre}}$ a concentração de trímero livre; $[TA]$ a concentração do complexo trímero-amina; $[A_m]_T$ a concentração de amina total; Ax a absorvância a 401nm com o máximo de amina e K a constante de associação.¹⁰

4.3.3.6 Determinação da Constante de Associação utilizando Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Para o cálculo da constante de associação, por RMN ^1H , utilizou-se uma concentração de tríade de zinco de $1,87 \times 10^{-3} M$ e adicionou-se gradualmente uma solução de piperidina ($c = 3,9 \times 10^{-7} M$), em clorofórmio deuterado. Seguidamente representou-se a $\Delta\delta$, considerando os desvios químicos iniciais de 9,05ppm e 8,94ppm, em função da concentração de piperidina e fez-se um ajuste linear, para as concentrações iniciais. O valor aproximado da constante de associação foi obtido pelo

declive da reta. De notar que os valores obtidos considerando a mudança nos desvios químicos iniciais, 9,05 e 8,94ppm, foi semelhante.¹⁰

4.4 Secção Experimental referente ao Capítulo 3

A síntese das porfirinas TPP, TDCPP, TDFPP e TPPN foi efetuada utilizando o método do *Nitrobenzeno*², anteriormente descrito (secção 4.2). A reação de clorossulfonação das porfirinas TPP, TDCPP e TDFPP foi realizada de acordo com o método descrito por *Gonsalves et al.*¹⁵ e *Pereira et al.*⁴.

A 5,10,15,20-*tetraquis*(2,6-difluoro-3-sulfonilfenil)porfirina (TDFPPS - 3.10) foi gentilmente cedida por um dos elementos do grupo de Catálise e Química Fina da UC (AVC Simões).

Na síntese do monómero 3,6-dibromo-9-(6-bromo-hexil)-9*H*-carbazol utilizou-se um procedimento baseado no artigo de *Ding et al.*¹⁶ e *Preece et al.*¹⁷. De referir que os monómeros 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromo-hexil)fluoreno, 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9*H*-fluoreno-2,7-diil)bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano), ácido 9,9-di-hexil-9*H*-fluoreno-2,7-diil-borónico e o polielectrólito HTMA-PFP foram gentilmente cedidos pelo Dr. Ricardo Mallavia da *Universidade Miguel Hernández de Elche-Espanha*. O polielectrólito aniónico PBS-PFP foi gentilmente cedido pela Dra. Ana Marques do Grupo de Fotoquímica da Universidade de Coimbra.

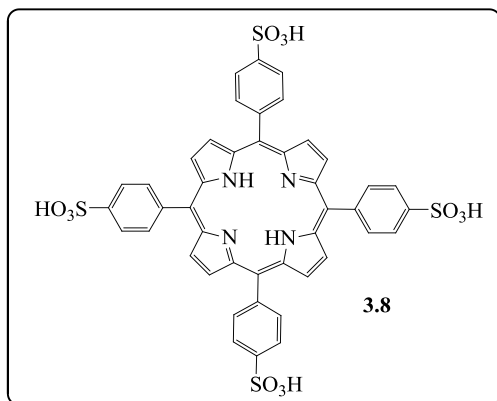
4.4.1 Síntese de Porfirinas Sulfonadas *via* Hidrólise de Clorosulfonatos

Procedimento Geral

Num balão de fundo redondo colocou-se 100mg de porfirina clorossulfonada, 120mL de água destilada e a 80°C durante 12h. A solução resultante é concentrada num evaporador rotativo dando origem a um sólido que posteriormente é seco numa estufa a 120°C.³

5,10,15,20-tetra(4-sulfonilfenil)porfirina (TPPS - 3.8)

Partindo de 0,1mmol (100mg) de 5,10,15,20-tetra(4-clorossulfonilfenil)porfirina foram obtidas 94mg de TPPS com um rendimento de 97%. O rendimento e a caracterização encontram-se de acordo com a literatura.³

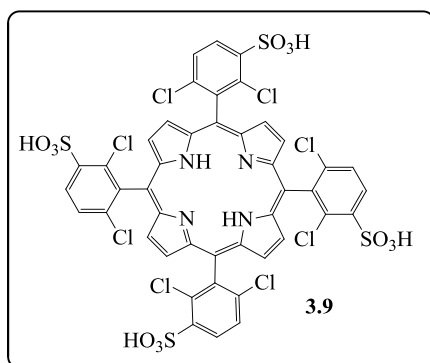


RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD), δ ppm: 8,75 (s, 8H, β-H); 8,30-8,50 (m, 8H, o-H); 7,20-7,32 (m, 8H, m-H); -2,70 (s, 2H, -NH).

MS (MALDI) m/z: 933,21 [M+H]⁺.

5,10,15,20-tetra(2,6-dicloro-3-sulfonilfenil)porfirina (TDCPPS - 3.9)

Da hidrólise de 0,08mmol (100mg) de 5,10,15,20-tetra(2,6-dicloro-3-clorossulfonilfenil)porfirina obtiveram-se 94mg de TDCPPS com um rendimento de 93%.¹⁸

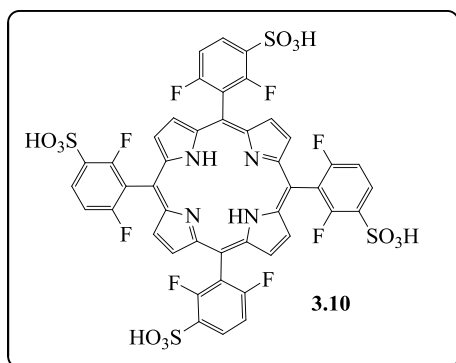


RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD), δ ppm: 8,61-9,0 (sl, 8H, β-H); 8,20-8,50 (m, 4H, Ar-H); 7,80-8,0 (m, 4H, Ar-H); -2,32 (s, 2H, -NH).

MS (MALDI) m/z: 1205,12 [M+H]⁺.

5,10,15,20-tetra(2,6-difluoro-3-sulfonilfenil)porfirina (TDFPPS - 3.10)

Da hidrólise de 0,095mmol (100mg) de 5,10,15,20-tetra(2,6-difluoro-3-clorossulfonilfenil)porfirina obtiveram-se 95mg de TDFPPS com um rendimento de 91%.



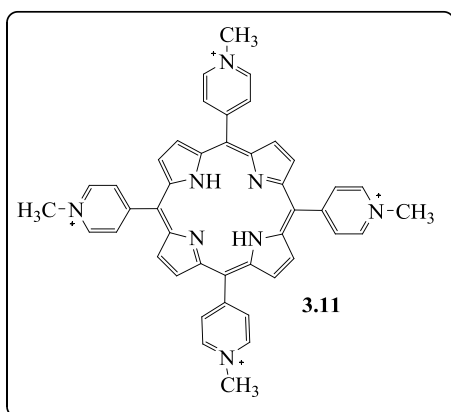
RMN ^1H (400 MHz, CD_3OD), δ ppm: 9,20 (sl, 8H, β -H); 8,34-8,43 (m, 4H, Ar-H); 7,62-7,65 (m, 4H, Ar-H); -2,35 (s, 2H, -NH).

RMN ^{19}F (282 MHz, CDCl_3), δ ppm: -132,67 a -132,35 (m, 8F, Ar-F);

MS (MALDI) m/z: 1078,26 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Síntese de Iodeto de 5,10,15,20-tetra(4-metilpiridínio)porfirina (TPPNCH₃ - 3.11)

Num tubo de reator colocou-se 0,081mmol (50mg) de 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina (TPPN) dissolvida em 3mL de DME. Seguidamente adicionou-se excesso (40x) de CH_3I , fechou-se o reator e deixou-se durante 18h a 42°C com agitação. Posteriormente abriu-se o reator e observou-se que se tinha formado um precipitado que não era solúvel em DME mas bastante solúvel em H_2O . Seguidamente lavou-se várias vezes o precipitado formado com CH_2Cl_2 de forma a remover a porfirina de partida que não tinha reagido. O composto **3.11** foi obtido com um rendimento de 97%.



RMN ^1H (400 MHz, DMSO), δ ppm: 9,47 (d, $J=3\text{Hz}$, 8H, *o*-H); 9,19 (s, 8H, H- β); 8,98 (d, $J=3\text{Hz}$, 8H, *m*-H); 4,72 (s, 12H, - CH_3); -2,91 (s, 2H, -NH)

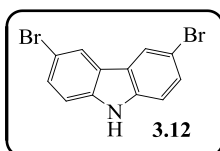
MS (MALDI-TOF) m/z: 678,44 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.4.2 Síntese de Monómeros derivados de Carbazol e Fluoreno

3,6-dibromo-9H-carbazol (3.12)

Num balão de duas tubuladuras de 250mL colocou-se 42,6mmol (7,42g) de carbazol e adicionou-se 80mL de DMF. Arrefeceu-se a mistura a 0°C e adicionou-se lentamente 17g de *n*-bromosuccinimida, previamente dissolvida em 22mL de DMF,

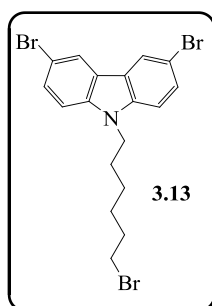
deixando-se a 25°C, com agitação durante 2 horas. Seguidamente precipitou-se o crude reacional com água fria, filtrou-se o precipitado obtido e recristalizou-se com etanol a ferver. O 3,6-dibromo-9*H*-carbazol foi obtido com um rendimento de 62%. O rendimento e a caracterização encontram-se de acordo com a literatura.¹⁶



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,13 (s, 2H, Ar-H); 7,52 (d, *J*=4Hz, 2H, Ar-H); 7,31 (d, *J*=4Hz, 2H, Ar-H);
MS (MALDI-TOF) m/z: 324,6 [M]⁺.

3,6-dibromo-9-(6-bromo-hexil)-9*H*-carbazol (3.13)

Num balão de fundo redondo de 500mL colocou-se 27mmol (8,7g) de 3,6-dibromo-9*H*-carbazol e adicionou-se DMF:THF (40mL:80mL). Seguidamente colocou-se o balão num banho de água com gelo e juntou-se 66mmol (1,58g) de NaH. Após 15minutos adicionou-se 160mmol de 1,6-dibromohexano e deixou-se a reação a 25°C, com agitação durante 72h. O controlo da reação foi efetuado por TLC. Após o término da reação adicionou-se 160mL de MeOH e evaporou-se o solvente até à secura. De seguida, lavou-se várias vezes a fase orgânica com uma solução aquosa de HCl 3M seguida de H₂O. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e após evaporação da fase orgânica, purificou-se o produto obtido utilizando cromatografia em cromatográfica de gel de sílica e como eluente éter de petróleo:CHCl₃ (5:1). O 3,6-dibromo-9-(6-bromo-hexil)-9*H*-carbazol foi obtido com um rendimento de 23%.



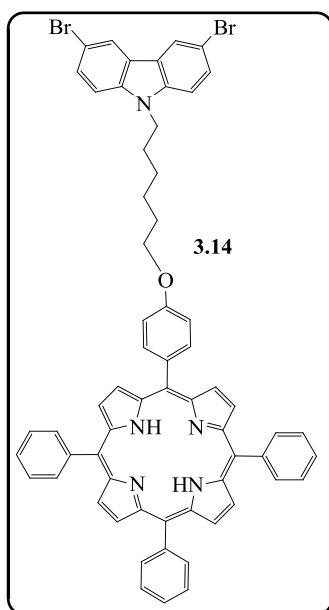
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,12 (sl, 2H, H-Ar); 7,54-7,56 (m, 2H, Ar-H); 7,25-7,27 (m, 2H, Ar-H); 4,25(t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-N); 3,35 (t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-Br); 1,78-1,87 (m, 4H, -CH₂); 1,34-1,38 (m, 4H, -CH₂).
HRMS (ESI-TOF) m/z: calculado para C₁₈H₁₈Br₃N= 486,8969 obtido=487,4562 [M+H]⁺.

Procedimento Geral para a síntese de monómeros porfirina-carbazol ou porfirina-fluoreno

Num balão de fundo redondo de 50mL colocou-se 0,39mmol (250mg) da 5-(4-hidroxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (**2.2**), previamente dissolvida em DMF seco, e adicionou-se 1,98mmol (645mg) de carbonato de céσιο. Deixou-se a reação a 25°C durante 30 minutos e juntou-se o monómero bromado, dissolvido em DMF, gota a gota, ficando a reação durante 60h a 25°C. Após o término da reação, observado por TLC, lavou-se o crude obtido com H₂O:CH₂Cl₂ (5x), secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se. O produto obtido foi purificado utilizando cromatografia em coluna de gel de sílica, utilizando como eluente CH₂Cl₂:*n*-hexano (3:1).¹⁹

3,6-dibromo-9-(5-(4-feniloxi)-10,15,20-trifenilporfirina)-9H-carbazol (3.14)

Neste caso, utilizou-se 0,39mmol (230mg) de 3,6-dibromo-9-(6-bromo-hexil)-9H-carbazol (**3.15**) e obteve-se um rendimento de 54%.



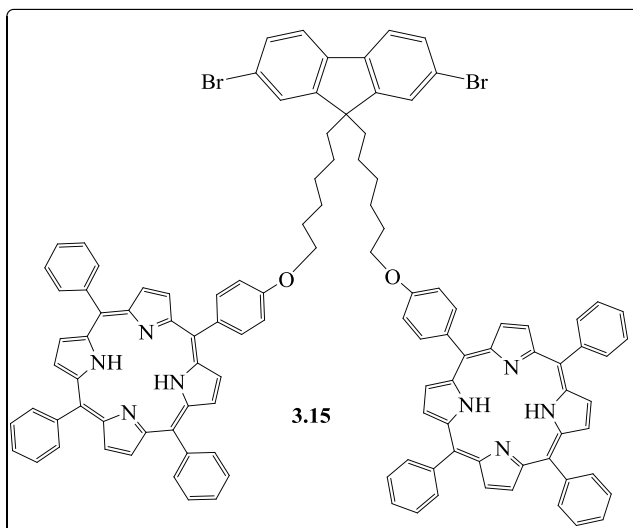
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,76-8,79 (m, 8H, β-H); 8,10-8,15 (m, 8H, Ar-H); 8,02-8,04 (m, 2H, Ar-carbazol-H); 7,67-7,69 (m, 9H, Ar-H); 7,51-7,53 (m, 2H, Ar-carbazol-H); 7,25-7,27 (m, 2H, Ar-carbazol-H); 7,13-7,15 (m, 2H, Ar-H); 4,26 (t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-N-carbazol); 4,12 (t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-O-porfirina); 1,92-1,95 (m, 8H, -CH₂-carbazol); -2,84 (s, 2H, -NH-porfirina).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1039,000 [M]⁺.

Microanálise (C₆₂H₄₉Br₂N₅O): Calculado (%): C 71,61; H 4,75; N 6,73; Obtido (%): C 70,91; H 4,99; N 6,38.

2,7-dibromo-9,9-bis[6-(5-(4-feniloxi)-10,15,20-trifenilporfirino-9H-il)hexil]-fluoreno (3.15)

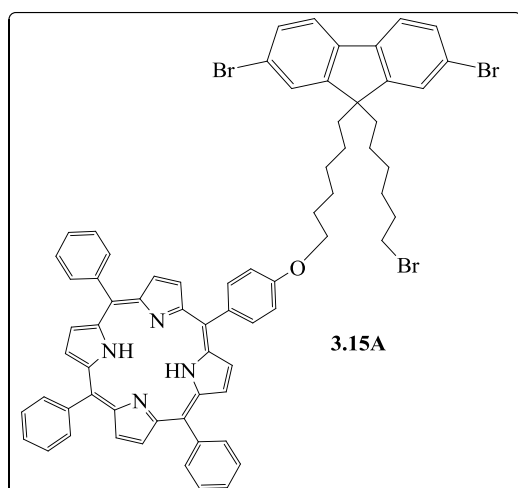
Este monómero foi obtido utilizando 0,19mmol (127mg) de 2,7-dibromo-9,9-bis(6'-bromo-hexil)fluoreno. Neste caso obteve-se o produto pretendido com um rendimento de 45% (**3.17**) e um subproduto 7% (**3.17A**).



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,83-8,86 (m, 16H, β-H); 8,20 (d, *J*=4Hz, 12H, Ar-H); 8,06 (d, *J*=8Hz, 4H, Ar-H); 7,68-7,71 (m, 18H, Ar-H); 7,54 (s, 2H, Ar-fluoreno-H); 7,45 (t, *J*=8Hz, 4H, Ar-fluoreno-H); 7,16-7,20 (m, 4H, Ar-H); 4,04-4,07 (m, 4H, -CH₂-O-porfirina); 2,02-2,06 (m, 4H, -CH₂-fluoreno); 1,74-1,77 (m, 4H, -CH₂-fluoreno); 1,25-1,28 (m, 4H, -CH₂-fluoreno); 0,78-0,8 (m, 8H, -CH₂-

fluoreno); -2,75 (s, 2H, -NH-porfirina). **MS (MALDI-TOF) m/z:** 1749,440 [M]⁺.

Microanálise (C₁₁₃H₈₈Br₂N₈O₂): Calculado (%): C 77,57; H 5,07; N 6,04; Obtido (%): C 76,97; H 5,57; N 5,97.



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ ppm: 8,83-8,86 (m, 8H, β-H); 8,21 (d, *J*=4Hz, 12H, Ar-H); 8,08 (d, *J*=8Hz, 2H, Ar-H); 7,73-7,78 (m, 11H, Ar-H); 7,49-7,56 (m, 4H, Ar-fluoreno-H); 7,21-7,23 (m, 2H, Ar-fluoreno-H); 4,13 (t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-O-porfirina); 3,42 (t, *J*=8Hz, 2H, -CH₂-Br); 1,81-2,00 (m, 8H, -CH₂-fluoreno); 1,19-1,32 (m, 8H, -CH₂-fluoreno); 0,62-0,89 (m, 4H, -CH₂-fluoreno); -2,77 (s, 2H, -NH-porfirina).

MS (MALDI-TOF) m/z: 1198,440 [M]⁺.

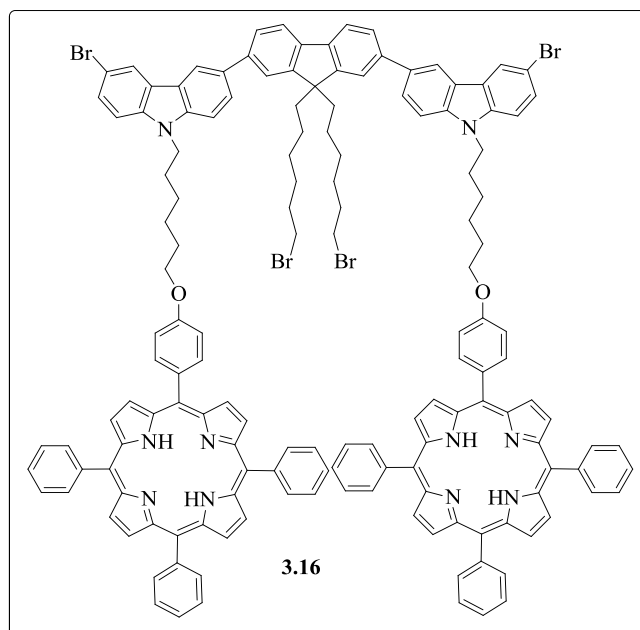
4.4.4 Síntese de Oligómeros derivados de Carbazol-Porfirina e Fluoreno-Porfirina

Procedimento geral para a síntese de oligómeros

Num balão do tipo schlenck de 50mL colocou-se 0,193mmol de monómero derivatizado com porfirina (**3.16** ou **3.17**), 0,095mmol do fluoreno *bis*-borónico e 1,35mmol de K₂CO₃. Dissolveu-se numa mistura de tolueno:H₂O (5:1) e deixou-se a reação com agitação vigorosa durante 5 minutos. Seguidamente, juntou-se 7% de Pd(PPh₃)₄, após desarejamento, deixou-se em atmosfera inerte durante 3 dias a 90°C. Após este período, precipitou-se o produto com MeOH e após filtração lavou-se o sólido com MeOH, H₂O e acetona (várias vezes) de forma a remover os monómeros que não tinham reagido. A purificação da mistura obtida foi efetuada recorrendo inicialmente a uma coluna de celite e posteriormente a uma coluna cromatográfica de gel de sílica e utilizando, em ambos os casos, CH₂Cl₂ como eluente.¹⁹

6,6'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)bis(3-bromo-9-[6-(5-(4-feniloxi)-10,15,20-trifenilporfirino)]-9H-carbazol) (3.16)

Para a síntese deste oligómero utilizou-se 0,193mmol (200mg) do monómero **3.16** e 0,095mmol (70mg) de 2,2'-(9,9-bis(6-bromo-hexil)-9H-fluoreno-2,7-diil)-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborano). O rendimento obtido foi de 60%.



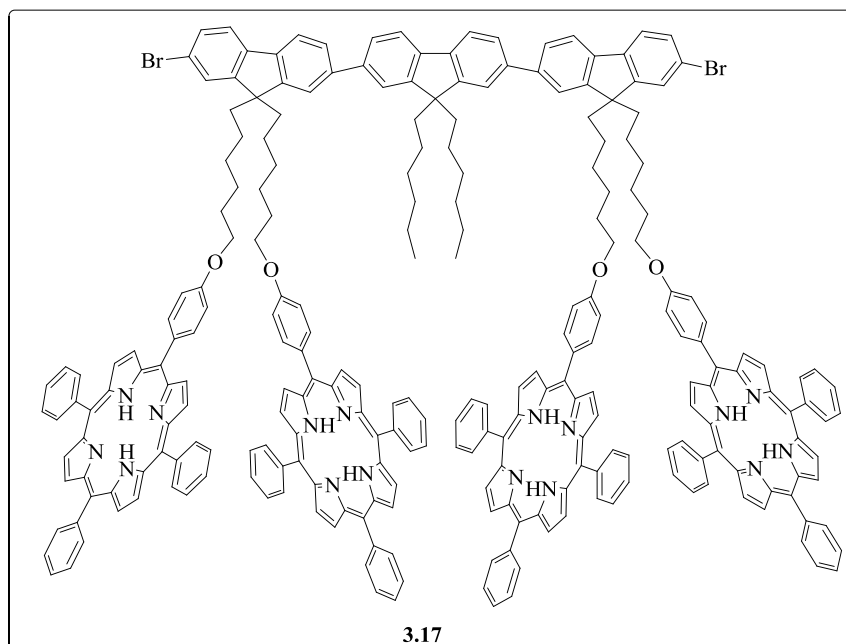
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,86-8,89 (m, 16H, β -H); 8,10-8,54 (m, 20H, Ar-porfirina-H + Ar-carbazol-H); 7,59-7,85 (m, 36H, Ar-porfirina-H+ Ar-carbazol-H+ Ar-fluoreno-H); 4,17-4,34 (m, 8H, $-\text{CH}_2$ -carbazol); 3,23-3,25 (m, 4H, $-\text{CH}_2$ -fluoreno); 0,80-2,10 (m, 30H, $-\text{CH}_2$ -fluoreno+ $-\text{CH}_2$ -carbazol); -2,72 (s, 4H, $-\text{NH}$ -porfirina).

MS (MALDI-TOF) m/z: 2406,640 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Microanálise ($\text{C}_{149}\text{H}_{124}\text{Br}_4\text{N}_{10}\text{O}_2$): Calculado (%): C 74,37; H 5,19; N 5,82; Obtido (%): C 74,01; H 5,59; N 5,74.

2,7-bis(9,9-bis(6-(5-(4-feniloxi)-10,15,20-trifenilporfirino)-9H-fluoreno-2-il)-9,9-bis(hexil)-9H-fluoreno (3.17)

Este oligómero foi obtido utilizando 0,193 (330mg) de **3.17** e 0,095mmol (40mg) de ácido 9,9-di-hexil-9H-fluoreno-2,7-diilborónico. O rendimento de produto isolado foi de 40%.



RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm: 8,87-8,90 (m, 32H, β -H); 8,12-8,24 (m, 32H, Ar-porfirina-H); 7,60-7,78 (m, 44H, Ar-porfirina-H+ Ar-fluoreno-H); 7,25-7,29 (m, 8H, Ar-porfirina-H); 4,06-4,16 (m, 12H, $-\text{CH}_2$ -fluoreno); 0,79-2,12 (m, 46H, $-\text{CH}_2$ -fluoreno); -2,72 (s, 8H, -NH-porfirina).

MS (MALDI-TOF) m/z: 3672,190 $[\text{M}]^+$.

Microanálise ($\text{C}_{251}\text{H}_{208}\text{Br}_2\text{N}_{16}\text{O}_4$): Calculado (%): C 82,09; H 5,71; N 6,10; Obtido (%): C 81,21; H 5,89; N 5,74.

4.4.4 Caracterização Fotofísica e Fotoquímica

4.4.4.1 Espectroscopia de Absorção UV/Visível

Tal como foi referido anteriormente, na secção 4.1-Instrumentação, os espectros de absorção de UV/Vis foram obtidos utilizando células de quartzo de duas faces com 1 cm de percurso ótico.

Nos estudos de transferência de energia, os espectros de absorção foram adquiridos mantendo o volume de polielectrólito, em C12E5 ou em tampão *tris* com 4% de DMSO (2,5mL), e variando o volume de porfirina em tampão *tris* (5 μ L-100 μ L, 10^{-8} - 10^{-6} M). Para modular o *self-assembly* com o PBS-PFP e as porfirinas aniónicas utilizou-se o dicatão cálcio (30 μ L).²⁰ Com o polielectrólito HTMA-PFP e a porfirina catiónica utilizou-se ou o dianião carbonato ou o dianião sulfato (42 μ L), para modular o *self-assembly*.

A determinação dos coeficientes de absorção molar foi efetuada em tolueno utilizando o procedimento referido na secção 4.3.2.1.

4.4.4.2 Espectroscopia de Emissão de Fluorescência em Estado Estacionário

Todos os espectros de emissão de fluorescência adquiridos utilizando células de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1cm. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando a configuração FF (*front face*), fendas 0,5nm de modo a evitar problemas de auto-absorção.

Para os estudos de transferência de energia, adquiriram-se os espectros de emissão mantendo o volume (2,5mL) de uma solução de polielectrólito de concentração conhecida ([PBS-PFP]= 1×10^{-4} M²⁰ ou [HTMA-PFP]= $5,5 \times 10^{-6}$ M) em conjunto com o volume de dianião ou dicatão (30 μ L para o cálcio ou 42 μ L para o sulfato e carbonato) e variando o volume de porfirina (5 μ L-100 μ L, 10^{-8} - 10^{-6} M) adicionado. De notar que os espectros foram adquiridos excitando no máximo de absorção do polielectrólito.

Com os monómeros/oligómeros os espectros de emissão de fluorescência foram adquiridos excitando no máximo de absorção da unidade carbazol ou fluoreno, em tolueno.

4.4.4.3 Espectroscopia de Contagem de Monofotão

Para a obtenção dos decaimentos de fluorescência²⁰, para o polieletrólito na presença de diferentes concentrações de porfirina, manteve-se o volume do primeiro em conjunto com o dianião ou dicatião (2,5mL) na cuvete e variou-se o volume de porfirina (de 5µL até 450µL, 10^{-8} - 10^{-5} M). O comprimento de excitação utilizado foi de 373nm, sendo a absorvância dos polieletrólitos utilizados 0,2 neste comprimento de onda. Para modular o *self-assembly* adicionou-se ao polieletrólito cálcio, carbonato ou sulfato (30 e 42µL respectivamente). Os decaimentos foram desconvoluídos utilizando o programa *OriginLab*.¹⁴

Referências

-
- ¹ Pina J., Seixas de Melo J., Burrows H. D., Maçanita A. L., Galbrecht F., Bünnagel T., Scherf U., *Macromolecules*, **2009**, 42, 1710.
- ² Johnstone R.A.W., Nunes M.L.P.G., Pereira M.M., Gonsalves A.M.d'A.R., Serra A.C., *Heterocycles*, **1996**, 43, 1423.
- ³ Dabrowski J.M., Pereira M.M., Arnaut L.G., Monteiro C.J.P., Peixoto A.F., Karocki A., Urbanska K., Stochel G., *Photochem. Photobiol.*, **2007**, 83,897.
- ⁴ Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Pinto S.M.A., Simões A.V.C., Sá G.F.F., Arnaut L.G., Formosinho S.J., Simões S., Wyatt M.F., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 5132.
- ⁵ Henriques C.A., Gonçalves N.P.F, Abreu A.R., Calvete M.J.F., Pereira M.M., *J. Porphyrins Phtalocyanines.*, **2012**, 16,290
- ⁶ D'Souza F., Gadde S., Zandler M.E., Itou M., Araki Y., Ito O., *Chem. Comm.*, **2004**, 20, 2276.
- ⁷ Tomé J.P.C., Neves M.G.P.M.S., Tomé A.C., Cavaleiro J.A.S., Mendonça A.F., Pegado I.N., Duarte R., Valdeira M.L., *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, 13, 3878.
- ⁸ Adler A.D., Longo F. R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.
- ⁹ a)Lindsey J.S, Hsu H.C., Schreiman I.C., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969;b)Wagner R.W., Lawrence D.S., Lindsey J.S., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3069;c) Lindsey J.S., Wagner R.W., *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 828.
- ¹⁰ Pinto S.M.A., Lourenço M.A.O., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Burrows H.D., Pereira M.M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7916.
- ¹¹ Pinto S.M.A., Neves A.C.B., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Costa T., Burrows H.D., Pereira M.M., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2012**, 242, 59.
- ¹² Parker C. A., Rees W. T, *Analyst*, **1960**, 1013, 587.
- ¹³ Murov S.L., Carmichel I., Hug G.L., *Handbook of Photochemistry*, **1993**, Dekker, USA.
- ¹⁴ www.originlab.com
- ¹⁵ Gonsalves A.M. d'A.R., Johnstone R.A.W., Pereira M.M., Santana A.M.P., Serra A.C., Sobral A.J.F.N., Stocks P.A., *Heterocycles*, **1996**, 43, 829.
- ¹⁶ Li Y., Ding J., Day M., Tao Y., Lu J., D'iorio M., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2165.
- ¹⁷ Manickam M., Belloni M., Kumar S., Varshney S.K., Rao D.S.S., Ashton P.R., Preece J.A., Spencer N., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2790.

¹⁸ Monteiro C.J.P., Pereira M.M., Azenha M.E., Burrows H.D., Serpa C., Arnaut L.G., Tapia M.J., Sarakha M., Wong-Wah-Chung P., Navaratnam S., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 617.

¹⁹ Neves A.C.B., Pinto S.M.A., Henriques C.A., Rosado M.T.S., Mallavia R., Burrows H.D., Pereira M.M., Calvete M.J.F., *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1029,199.

²⁰ Marques A.T., Pinto S.M.A., Monteiro C.J.P., Melo J.S.S., Burrows H.D., Scherf U., Calvete M.J.F., Pereira M.M., *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **2012**, 50, 1408.

Anexo 1

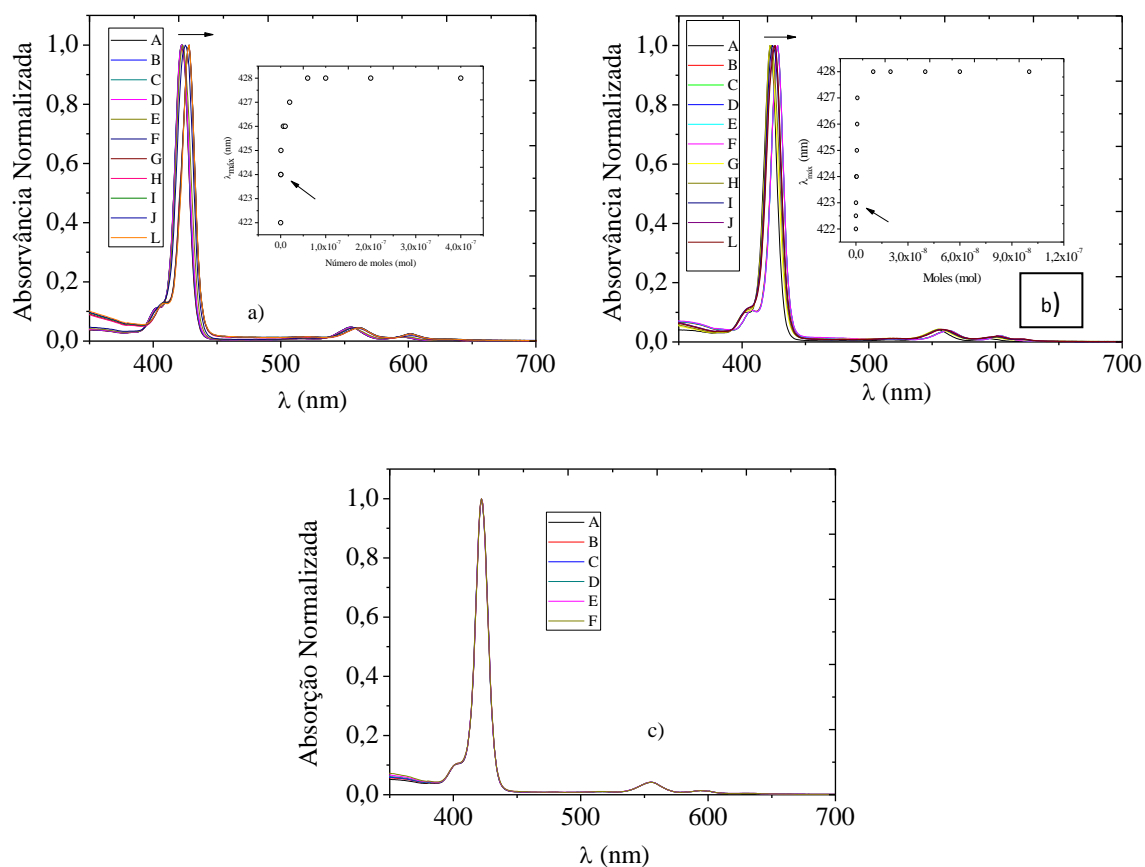


Figura A1 – Espectros de absorção da tríade de zinco em THF à medida que se adiciona **a)** Metilamina [A] 0mol; B) 1×10^{-11} mol; C) 2×10^{-11} mol; D) 1×10^{-10} mol; E) 6×10^{-10} mol; F) 1×10^{-8} mol; G) 2×10^{-8} mol; H) 6×10^{-8} mol; I) 1×10^{-7} mol; J) 2×10^{-7} mol; L) 4×10^{-7} mol]; **b)** Piperidina [A] 0mol; B) $1,3 \times 10^{-11}$ mol; C) $3,1 \times 10^{-11}$ mol; D) $5,1 \times 10^{-11}$ mol; E) $4,3 \times 10^{-10}$ mol; F) $5,3 \times 10^{-10}$ mol; G) $7,3 \times 10^{-10}$ mol; H) $8,3 \times 10^{-10}$ mol; I) 1×10^{-8} mol; J) 2×10^{-8} mol; L) 4×10^{-8} mol], **c)** Trietilamina [A] 0mol; B) 2×10^{-11} mol; C) $4,1 \times 10^{-10}$ mol; D) $7,6 \times 10^{-10}$ mol; E) $3,6 \times 10^{-8}$ mol; F) $7,5 \times 10^{-7}$ mol].

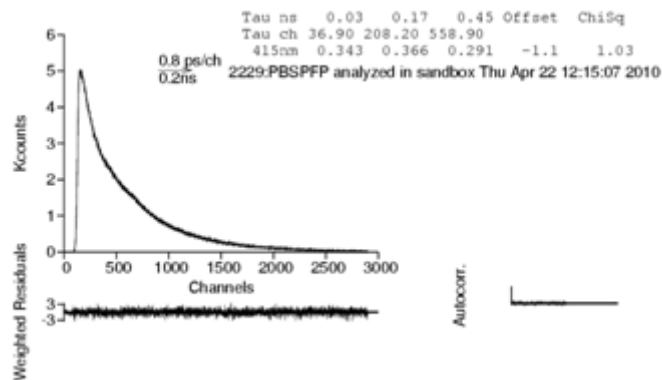


Figura A2 – Decaimento de fluorescência do sistema PBS-PFP+Ca²⁺+TPPS, com uma concentração de porfirina de $1,27 \times 10^{-7}$ M, obtido a $\lambda_{exc}=373$ nm e adquirido a 415 nm, à temperatura ambiente.

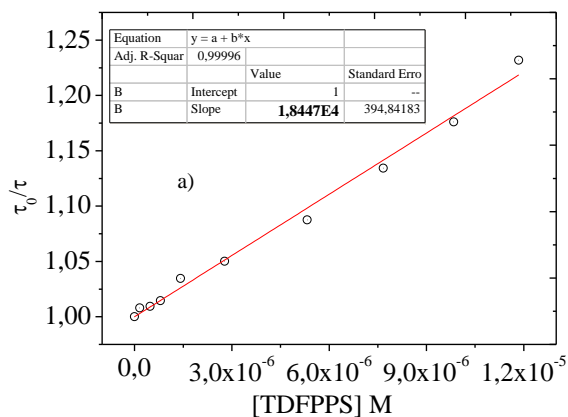
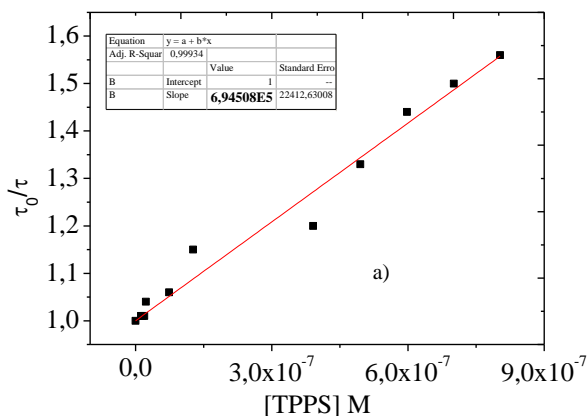


Figura A3 – Representação gráfica dos tempos da cinética de Stern-Volmer utilizando a componente τ_3

- a) PBS-PFP+Ca²⁺+TPPTS
- b) PBS-PFP+Ca²⁺+TDFPPTS