

Mariana Nobre Ribeiro

# SÍNTESE DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS DE COBALTO (II) PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> GASOSO

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Mariana Nobre Ribeiro

# **SÍNTESE DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS DE COBALTO (II) PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> GASOSO**

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em  
Controle de Qualidade e Ambiente

Orientação: Prof. Dr. Abílio J. F. N. Sobral

**Julho de 2014**

**Universidade de Coimbra**

Esta tese não foi, propositadamente, escrita de acordo com o novo Acordo Ortográfico.



# Agradecimentos

Para a realização deste trabalho foi imprescindível a colaboração de algumas pessoas, às quais quero deixar aqui o meu agradecimento.

Agradeço, em primeiro lugar ao Professor Doutor Abílio Sobral pela disponibilidade, orientação e transmissão de conhecimentos e sabedoria, assim como à Cláudia T. Arranja pela co-orientação.

Agradeço também à Joana de Almeida e Silva, pelo apoio dentro e fora do laboratório pela ajuda, dedicação e amizade, assim como a todos os colegas do grupo, pelos bons momentos de companhia, ajuda, dentro do laboratório: Daniel Rotelok, Arona Pires, Carlos Dias, Carla Almeida, Joana Costa, Sónia Fiuza, Avula Balakrishna, Mohmmade Younus Wani, Santosh Kumar e Balu Krisnakumar.

Agradeço à FCT/QREN/COMPETE o apoio financeiro através dos Projetos PTDC/AAC-CLI/098308/2008 e PTDC/AAC-CLI/118092/2010.

À minha grande amiga, desde os tempos de licenciatura até hoje, Beatriz Batista, por podermos partilhar aventuras de laboratório, mesmo ela estando em Aveiro e eu em Coimbra, por vezes ultrapassarmos juntas os mesmos obstáculos científicos.

Também quero deixar um ”谢谢” aos colegas da turma de Chinês III, por contribuírem para um final de dia com boa disposição.

Quero agradecer aos meus pais, sem os quais a realização deste capítulo da minha vida seria impossível, assim como às minhas irmãs, Catarina e Joana.

Ao Nelson Oliveira, agradeço por me ter apoiado de forma incondicional, por todas as palavras de força, carinho e amor, e por estar ao meu lado em todos os momentos.

“O Senhor está comigo entre aqueles que me ajudam” Salmos 118.7



# Resumo

A Química como ciência que estuda a matéria e as suas transformações, engloba várias áreas de estudo. A Química aplicada ao controlo ambiental, visa o desenvolvimento de métodos para resolução de problemas ambientais específicos, tais como o consumo de energia (economia dos recursos naturais), a ecologia (preocupação com ecossistemas) e a degradação ambiental, devido à poluição e aos gases do efeito de estufa.

Uma vez que um dos maiores problemas ambientais actuais, consiste no aquecimento global, devido ao efeito de estufa causado pela grande quantidade de poluentes atmosféricos (metano, dióxido de carbono, óxidos de azoto, entre outros), surge a necessidade de se agir com vista à diminuição destes gases na atmosfera. A química ambiental surge neste âmbito para investigar métodos para captação do dióxido de carbono e sua eventual conversão, baseados em novas tecnologias.

Assim sendo, neste trabalho procuraram-se novos materiais para adsorção do CO<sub>2</sub> gasoso recorrendo a porfirinas e metaloporfirinas de cobalto, com vários grupos substituintes nas posições *meso*.

Os estudos aqui apresentados permitem entender as interações entre os diferentes materiais e a molécula de CO<sub>2</sub>. O conhecimento dessas interações é fundamental para o planeamento futuro da síntese de novas moléculas capazes de coordenar e adsorver CO<sub>2</sub> e dessa forma permitir diminuir a sua concentração na atmosfera.

Dos estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso realizados, verificou-se que a adsorção de CO<sub>2</sub> pela *p*-amino-fenil-porfirina de cobalto e *p*-nitro-fenil-porfirina são significativas e abrem perspectivas muito boas para utilização ambiental.





# Abstract

Chemistry as a science that studies matter and its transformations, comprises several areas of knowledge. Applying Chemistry to the environmental control, aims the development of methods to solve environmental problems, like energy consumption (natural resources economy), ecology (concern for ecosystems) and environmental degradation, caused by pollution and global warming.

Since one of the major problems nowadays is the global warming caused by the greenhouse effect due to the large amount of gaseous air pollutants (methane, carbon dioxide, nitrogen oxides, and others), the necessity of greenhouse gases reduction is very important. Environmental Chemistry appears under the need of CO<sub>2</sub> capture and conversion based in new technologies.

Thus, in the present work we searched for new materials aiming gaseous CO<sub>2</sub> adsorption using porphyrins and cobalt metallo-porphyrins with different substituent groups at *meso* positions.

These studies here described allow us understand the nature of the interactions between different materials and CO<sub>2</sub>. This knowledge is essential for planning the synthesis of new molecules capable of CO<sub>2</sub> adsorption and thus, decrease its quantity in the atmosphere.

From the CO<sub>2</sub> adsorption studies performed, we conclude that cobalt-*p*-amino-phenyl-porphyrin and *p*-nitro-phenyl-porphyrin showed the best results, opening good perspectives for future environmental utilization.



# Índice

Resumo .....	i
Abstract.....	iii
Índice.....	v
Índice de figuras .....	ix
Nomenclatura das Porfirinas .....	xiii
Abreviaturas.....	xv
1. Introdução .....	1
1.1 Ambiente e química: o caso do CO <sub>2</sub> .....	1
1.2 Qualidade ambiental: aquecimento global e a posição mundial face ao problema .....	2
1.3 Captura e Armazenamento de CO <sub>2</sub> .....	5
1.4 O papel desempenhado pelo cobalto .....	7
1.5 Porfirinas.....	8
2. Objectivos e plano de trabalho .....	13
3. Secção experimental .....	15
3.1 Descrição dos reagentes e solventes .....	15
3.2 Instrumentação .....	15
3.2.1 Cromatografia em camada fina e coluna .....	15
3.2.2 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível.....	16
3.2.3 Espectrometria de massa.....	16
3.2.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear .....	16
3.2.5 Sistema <i>Sievert</i> para estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> gasoso .....	17
4. Síntese e caracterização de porfirinas e metaloporfirinas <i>meso</i> substituídas.....	23
4.1 Síntese das porfirinas livres .....	23
4.1.1 Síntese da <i>meso</i> -tetra-fenil-porfirina .....	23
4.1.2 Síntese da <i>meso</i> -tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina.....	26
4.1.3 Síntese da <i>meso</i> -tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina .....	28

4.1.4	Síntese da <i>meso</i> -tetra-3-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina	30
4.1.5	Síntese da <i>meso</i> -tetra-2-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina	32
4.1.6	Síntese da <i>meso</i> -tetra-3-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina por alquilação da T(3-OH)PP	33
4.1.7	Síntese da T(3-2EH)PP por condensação do 3-2-etil-hexiloxi- benzaldeído com pirrol	35
4.1.7.1	Síntese do 3-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído	35
4.1.7.2	Síntese da T(3-2EH)PP	35
4.1.8	Síntese da <i>meso</i> -tetra-2-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina por alquilação da T(2-OH)PP	37
4.1.9	Síntese da T(2-2EH)PP por condensação do 2-(2-etil-hexiloxi)- benzaldeído com pirrol	39
4.1.9.1	Síntese de 2-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído	39
4.1.9.2	Síntese da T(2-2EH)PP	39
4.1.10	Síntese da <i>meso</i> -tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina	41
4.1.10.1	Síntese do 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído	41
4.1.10.2	Síntese da <i>meso</i> -tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina	42
4.1.11	Síntese da <i>meso</i> -tetra-4-nitro-fenil-porfirina	45
4.1.12	Síntese da <i>meso</i> -tetra-4-amino-fenil-porfirina	47
4.2	Sínteses dos complexos metálicos de cobalto (II)	50
4.2.1	Síntese do <i>meso</i> -tetra-fenil-porfirinato de cobalto (II)	50
4.2.2	Síntese do <i>meso</i> -tetra-3-hidroxi-fenil-porfirinato de cobalto (II)	51
4.2.3	Síntese do <i>meso</i> -tetra-4-nitro-fenil-porfirinato de cobalto (II)	52
4.2.4	Síntese do <i>meso</i> -tetra-4-amino-fenil-porfirinato de cobalto (II)	54
5.	Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> em porfirinas e metaloporfirinas de cobalto	57
5.1	Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> gasoso em porfirinas livres	60
5.1.1	TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP	60
5.1.2	TPP, NO <sub>2</sub> TPP e NH <sub>2</sub> TPP	63
5.2	Estudos de adsorção de CO <sub>2</sub> gasoso em porfirinas metaladas com cobalto (II)	65
5.2.1	Co-TPP	66

5.2.2	Co-NO <sub>2</sub> TPP e Co-NH <sub>2</sub> TPP.....	67
6.	Conclusões e perspectivas futuras .....	71
7.	Referências bibliográficas .....	73



# Índice de figuras

Figura 1- Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo Fischer e a IUPAC.....	xiii
Figura 2- Variações das concentrações de CO <sub>2</sub> atmosférico: a) Era Paleozóica, b) Era Paleozóica e Mezóica e c) Evolução após a Revolução Industrial.....	1
Figura 3- Ciclo do Carbono.....	2
Figura 4- Percentagem de emissões de CO <sub>2</sub> produzidas pelos vários sectores económicos.....	3
Figura 5- Maiores emissores mundiais de CO <sub>2</sub> de origem antropogénica no ano de 2005. ....	4
Figura 6- Número de patentes publicadas em função do ano de publicação. (*número de todas as patentes publicadas até 1980). ....	5
Figura 7- Diversas formas de armazenamento de CO <sub>2</sub> . As reservas salinas, reservatórios esgotados de petróleo, gás natural e de carvão fazem parte do armazenamento geológico. A azul escuro estão representados os valores mínimos de armazenamento, e a azul claro os valores máximos. ....	7
Figura 8- Estrutura básica de uma porfirina. A partir desta estrutura, podem existir várias variantes: com grupos funcionais e cadeias carbonadas em várias posições deste corpo principal, assim como a existência, ou não, de um átomo metálico no centro.....	8
Figura 9- Deslocalização electrónica do macrociclo da porfirina. ....	9
Figura 10- Exemplos de estruturas porfirínicas naturais (grupo heme e clorofilas). ....	9
Figura 11- Reacção de síntese da TPP pelo método de Rothmund-Adler-Longo.....	10
Figura 12- Mecanismo de reacção da TPP. ....	11
Figura 13- Espectro característico apresentado pelas porfirinas (a), característico pela presença de quatro bandas Q e pelas metaloporfirinas (b), onde as bandas Q passam a ser duas. ....	12
Figura 14- Sistema volumétrico para adsorção de CO <sub>2</sub> onde se pode observar, à esquerda, as válvulas de operação do sistema e a câmara onde fica introduzida a amostra e, à direita, os instrumentos de medida.....	17
Figura 15- Esquema representativo do sistema de adsorção de CO <sub>2</sub> . ....	18
Figura 16- Câmara onde é inserida a amostra e respectivas peças. ....	19
Figura 17- Isotérmica de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo e lâ de quartzo (procedimento normal, sem amostra).....	19

Figura 18- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo, lâ de quartzo e vedação com Molykote <sup>®</sup> (procedimento normal, sem amostra).....	20
Figura 19- Reacção de síntese da TPP.....	23
Figura 20- Oxidação da <i>meso</i> -tetra-fenil-clorina pela DDQ. ....	24
Figura 21- Espectro UV-Vis apresentado pela TPP sintetizada em diclorometano. ....	24
Figura 22- Espectro de massa da TPP. ....	25
Figura 23- RMN <sup>1</sup> H da TPP em CDCl <sub>3</sub> .....	25
Figura 24- Reação de síntese da T(3-OH)PP, por reação de quatro moléculas de pirrol com quatro de 3-hidroxibenzaldeído. ....	26
Figura 25- Espectro UV-Vis da T(3-OH)PP em diclorometano. ....	27
Figura 26- RMN <sup>1</sup> H da T(3-OH)PP em CDCl <sub>3</sub> . ....	27
Figura 27- Representação do grupo 3-hidroxi-fenil da T(3-OH)PP, com referência aos vários hidrogénios que possuem sinal RMN <sup>1</sup> H.....	28
Figura 28- Reação de síntese de T(2-OH)PP, por reação entre quatro moléculas de pirrol e quatro de 2-hidroxibenzaldeído. ....	28
Figura 29- Espectro UV-Vis apresentado pela T(2-OH)PP em diclorometano. ....	29
Figura 30- RMN <sup>1</sup> H da T(2-OH)PP em CDCl <sub>3</sub> . ....	29
Figura 31- Representação do grupo 2-hidroxi-fenil da T(2-OH)PP, com referência aos vários hidrogénios que possuem sinal RMN <sup>1</sup> H.....	30
Figura 32- Reacção de alquilação da T(3-OH)PP com 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno, originando a T(3-MFP)PP.....	30
Figura 33- Espectro UV-Vis da T(3-MFP)PP obtido em diclorometano. ....	31
Figura 34- Espectro de massa da T(3-MFP)PP. ....	31
Figura 35- Reacção de alquilação da T(2-OH)PP com 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno originando a T(2-MFP)PP.....	32
Figura 36- Espectro da T(2-MFP)PP em diclorometano.....	32
Figura 37- Espectro de massa da T(2-MFP)PP. ....	33
Figura 38- Reacção de alquilação da T(3-OH)PP com o brometo de 2-etil-hexilo, originando a T(3-2EH)PP.....	34
Figura 39- Espectro de Massa obtido para a T(3-2EH)PP. ....	34
Figura 40- Reacção de alquilação do 3-hidroxibenzaldeído com brometo de 2-etil-hexilo. ....	35
Figura 41- Espectro UV-Vis apresentado pela T(3-2EH)PP em diclorometano.....	36



Figura 42- RMN $^1\text{H}$ da T(3-2EH)PP em $\text{CDCl}_3$ .....	37
Figura 43- Grupo 3-(2-etil-hexiloxi)-fenil, presente na T(3-2EH)PP. ....	37
Figura 44- Reacção de alquilação da T(2-OH)PP com o brometo de 2-etil-hexilo, originando a T(2-2EH)PP.....	38
Figura 45- Espectro de massa para a T(2-2EH)PP.....	38
Figura 46- Reacção de alquilação do 2-hidroxibenzaldeído com brometo de 2-etil-hexilo. ....	39
Figura 47- Espectro de absorvância apresentado pela T(2-2EH)PP em diclorometano.	40
Figura 48- RMN $^1\text{H}$ da T(2-2EH)PP em $\text{CDCl}_3$ .....	41
Figura 49- Grupo 2-2-etil-hexiloxi-fenilo, presente na T(2-2EH)PP.....	41
Figura 50- Reacção de alquilação do 3,5-dihidroxibenzaldeído com o brometo de 2-etil-hexilo. ....	42
Figura 51- Estrutura da T(3,5-2-EH)PP, obtida pela reacção de pirrol com o 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído.....	42
Figura 52- Espectro de absorvância apresentado pela T(3,5-2EH)PP em diclorometano. ....	43
Figura 53- RMN $^1\text{H}$ da T(3,5-2EH)PP em $\text{C}_7\text{D}_8$ .....	44
Figura 54- Grupo 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenilo presente na T(3,5-2EH)PP.....	44
Figura 55- Reacção de síntese da <i>meso</i> -tetra-4-nitro-fenil-porfirina.....	45
Figura 56- Espectro de Absorvância UV-Vis apresentado pela $\text{NO}_2\text{TPP}$ em diclorometano. ....	46
Figura 57- Espectro de Massa obtido para a $\text{NO}_2\text{TPP}$ .....	46
Figura 58- RMN $^1\text{H}$ da $\text{NO}_2\text{TPP}$ em $\text{CDCl}_3$ .....	47
Figura 59- Reacção de redução da $\text{NO}_2\text{TPP}$ , originando a $\text{NH}_2\text{TPP}$ . ....	47
Figura 60- Espectro de Absorvância UV-Vis apresentado pela $\text{NH}_2\text{TPP}$ em acetonitrilo. ....	48
Figura 61- Espectro de Massa da $\text{NH}_2\text{TPP}$ .....	49
Figura 62- RMN $^1\text{H}$ da $\text{NH}_2\text{TPP}$ em $\text{CDCl}_3$ .....	49
Figura 63- TPP com o centro metálico de Cobalto: Co-TPP. ....	50
Figura 64- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-TPP em DMF.....	51
Figura 65- Espectro de massa obtido para a Co-TPP.....	51
Figura 66- Espectro UV-Visível apresentado pela Co-T(3-OH)PP em DMF, com o espectro da T(3-OH)PP sobreposto para comparação.....	52

Figura 67- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-NO <sub>2</sub> TPP em DMF, com evidência do espectro da NO <sub>2</sub> TPP para comparação. ....	53
Figura 68- Espectro de massa para a Co-NO <sub>2</sub> TPP. ....	53
Figura 69- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-NH <sub>2</sub> TPP em DMSO. Para comparação está também representado o espectro UV-Vis da NH <sub>2</sub> TPP em acetonitrilo. ....	54
Figura 70- Espectro de massa para a Co-NH <sub>2</sub> TPP. ....	54
Figura 71- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> pela TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga e os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	60
Figura 72- Modelo da TPP(ChemBio 3D Pro 12.0.2). ....	61
Figura 73- Configuração mais estável para interação no complexo CO <sub>2</sub> e benzeno... 61	
Figura 74- Configurações mais estáveis para o complexo fenilo-CO <sub>2</sub> <sup>Adaptado de 48</sup> ..... 62	
Figura 75- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> pela NO <sub>2</sub> TPP e NH <sub>2</sub> TPP, com TPP para comparação, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	63
Figura 76- Configurações mais estáveis para o complexo nitro-benzeno-CO <sub>2</sub> <sup>1</sup> ..... 64	
Figura 77- Configurações estáveis para o complexo amino-benzeno-CO <sub>2</sub> <sup>48</sup> ..... 65	
Figura 78- Isotérmicas de adsorção/desadsorção da Co-TPP e TPP, para comparação, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	66
Figura 79- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> pela NH <sub>2</sub> TPP e Co NH <sub>2</sub> TPP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	67
Figura 80- Isotérmicas de adsorção/desadsorção da NO <sub>2</sub> TPP e da Co-NO <sub>2</sub> TPP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	68
Figura 81- Esquema proposto para a coordenação do dióxido de carbono com o grupo nitro da Co-NO <sub>2</sub> TPP. ....	69
Figura 82- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO <sub>2</sub> pela CoNO <sub>2</sub> TPP, CoNH <sub>2</sub> TPP e, para comparação, Co-TPP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga). ....	70
Figura 83- Modelo da T(2-2EH)PP (ChemBio 3D Pro 12.0.2). ....	71

# Nomenclatura das Porfirinas

Os sistemas de nomenclatura utilizados para os macrociclos tetrapirrólicos são a nomenclatura de Fischer e o sistema IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). A primeira a ser desenvolvida foi a nomenclatura de Fischer<sup>i</sup>, em 1934, baseada em nomes triviais com o sistema de numeração designando as posições periféricas por posições  $\beta$ , e as pontes metileno interpirrólicas por posições *meso*. As posições  $\beta$  são numeradas de 1 a 8 e as posições *meso* são designadas com as letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Os anéis pirrólicos são ainda designados pelas letras A, B, C e D. Na nomenclatura IUPAC os carbonos são numerados de 1 a 20 e os azotos tetrapirrólicos de 21 a 24<sup>ii</sup>.

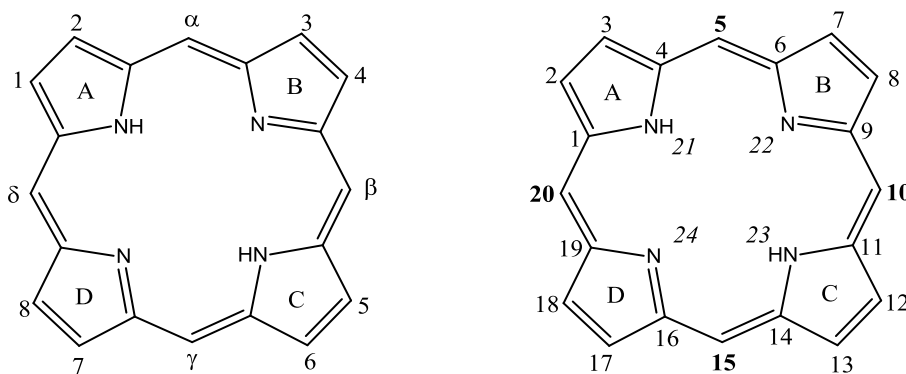


Figura 1- Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo Fischer e a IUPAC.

<sup>i</sup> H. Fischer, H. Orth. *Die Chemie des Pyrrols* (1934). Akad Verlagsges Leipzig Vol I.

<sup>ii</sup> G. O. Moss. *Pure & Appl. Chem.*, Vol 59 (1987) 779-832.

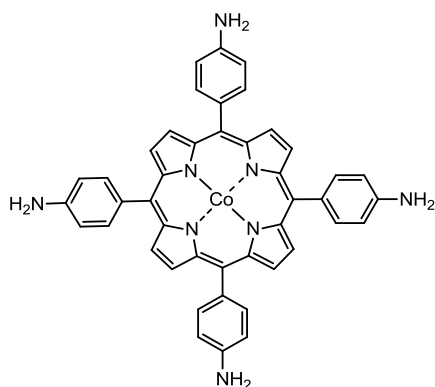


# Abreviaturas

<b>CCS</b>	Sequestrantes de CO <sub>2</sub> (do inglês <i>Carbon Capture and Storage</i> )
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DDQ</b>	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
<b>DFT</b>	Teoria Funcional de Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i> )
<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamida
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<b>LUMO</b>	Orbital molecular livre de menor energia (do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<b>MOF</b>	<i>Metal Organic Frameworks</i>
<b>MS</b>	Espectrometria de Massa (do inglês <i>Mass Spectrometry</i> )
<b>m/z</b>	Relação massa/carga
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear (ppm – partes por milhão; $\delta$ – desvio químico em relação ao TMS; o sinal (*) corresponde a picos de resíduos não identificados. Os sinais de solventes estão identificados nos espectros)
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton
<b>TFA</b>	Ácido trifluoroacético
<b>THF</b>	Tetra-hidrofurano
<b>TLC</b>	Cromatografia em camada fina (do inglês <i>Thin-Layer Chromatography</i> )
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>TPC</b>	<i>Meso</i> -tetra-fenil-clorina
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível

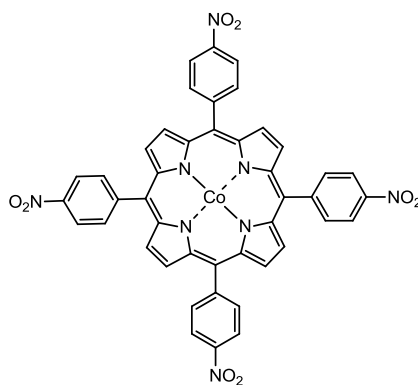
**Co-NH<sub>2</sub>TPP**

*Meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirinato de cobalto (II)



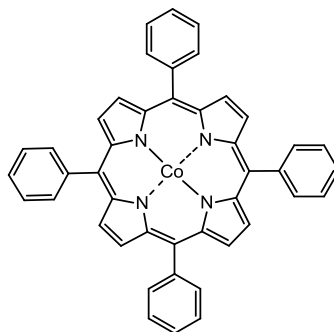
**Co-NO<sub>2</sub>TPP**

*Meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirinato de cobalto (II)



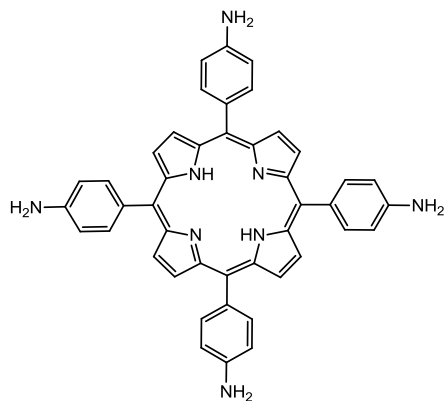
**Co-TPP**

*Meso*-tetra-fenil-porfirinato de cobalto (II)



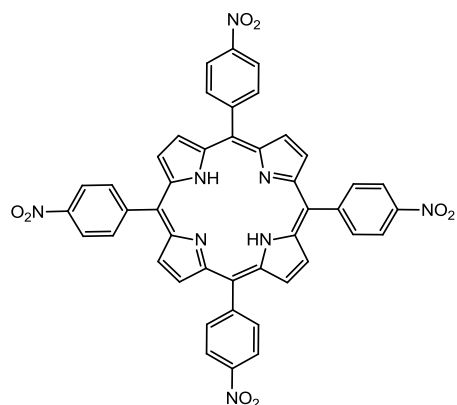
**NH<sub>2</sub>TPP**

*Meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirina



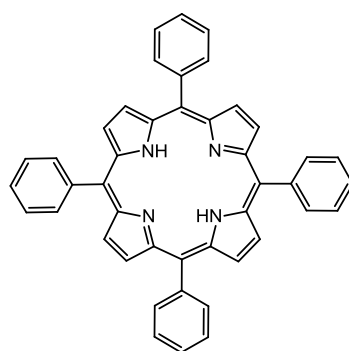
**NO<sub>2</sub>TPP**

*Meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirina



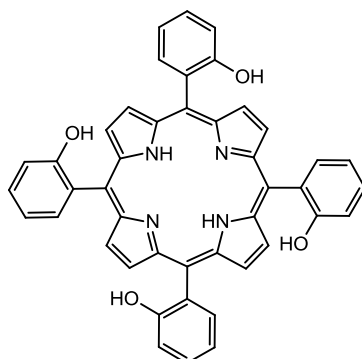
**TPP**

*Meso*-tetra-fenil-porfirina



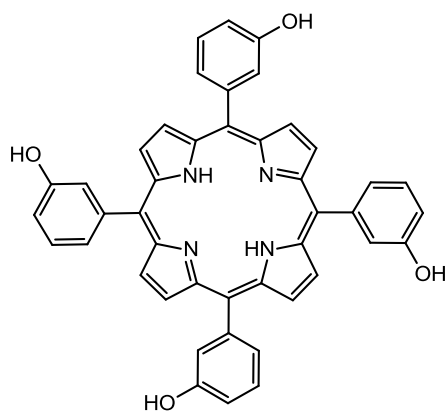
**T(2-OH)PP**

*Meso*-tetra-2-hidroxifenil-porfirina



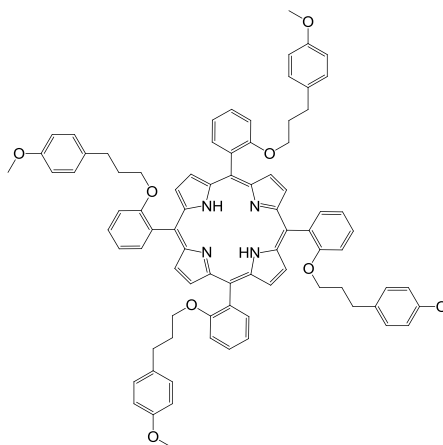
**T(3-OH)PP**

*Meso*-tetra-3-hidroxifenil-porfirina



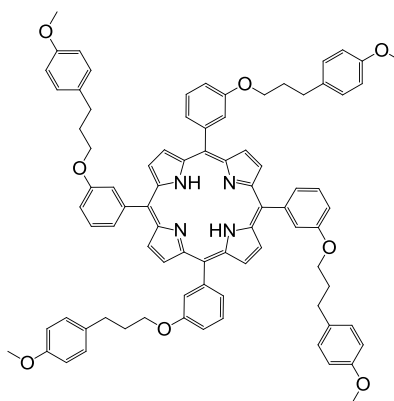
**T(2-MFP)PP**

*Meso*-tetra-2-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina



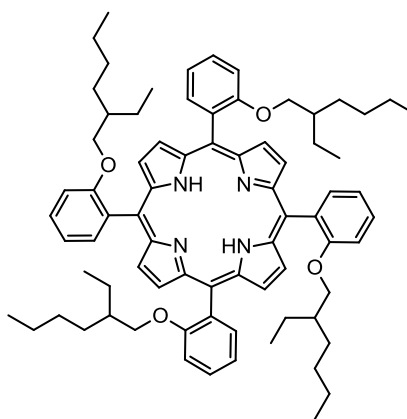
**T(3-MFP)PP**

*Meso*-tetra-3-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina



**T(2-2EH)PP**

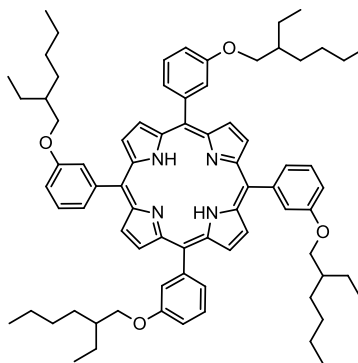
*Meso*-tetra-2-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina





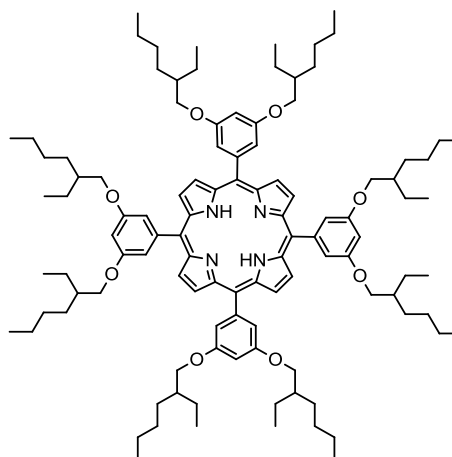
**T(3-2EH)PP**

*Meso*-tetra-3-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina



**T(3,5-2EH)PP**

*Meso*-tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina





# 1. Introdução

## 1.1 Ambiente e química: o caso do CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o vapor de água são os principais gases causadores do efeito de estufa da terra, o qual controla a temperatura da superfície terrestre. É um efeito natural que ocorre na atmosfera, e que proporciona ao planeta Terra a capacidade única de possuir vida, pois mantém uma temperatura favorável ao desenvolvimento da mesma.

Assim como houve alterações ao longo das Eras nas placas tectónicas, na evolução das plantas, no clima e outras, a concentração de CO<sub>2</sub> também sofreu alterações ao longo dos tempos, passando por vários níveis de concentração devido a processos biológicos, químicos e geológicos.

O aparecimento das plantas na Era Paleozóica causou uma grande diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> atmosférica (Figura 2a). Também devido ao aparecimento de matéria orgânica resistente, principalmente a lenhina, começaram a surgir sedimentos orgânicos ricos em CO<sub>2</sub>. Desta forma, a criação dos depósitos de Carvão levou ao armazenamento de grandes quantidades de CO<sub>2</sub>.

No fim da Era Paleozóica e Mezóica houve uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> libertada para a atmosfera, devido à expansão territorial (Figura 2b). Ainda devido à proliferação dos biotas no período Cretáceo, essa diminuição foi ainda mais acentuada.

Mais recentemente, na Era Industrial, verificam-se novos aumentos da concentração de CO<sub>2</sub> - principalmente devido à combustão excessiva dos combustíveis fósseis, desenvolvimento industrial e à desflorestação<sup>2</sup> (Figura 2c).

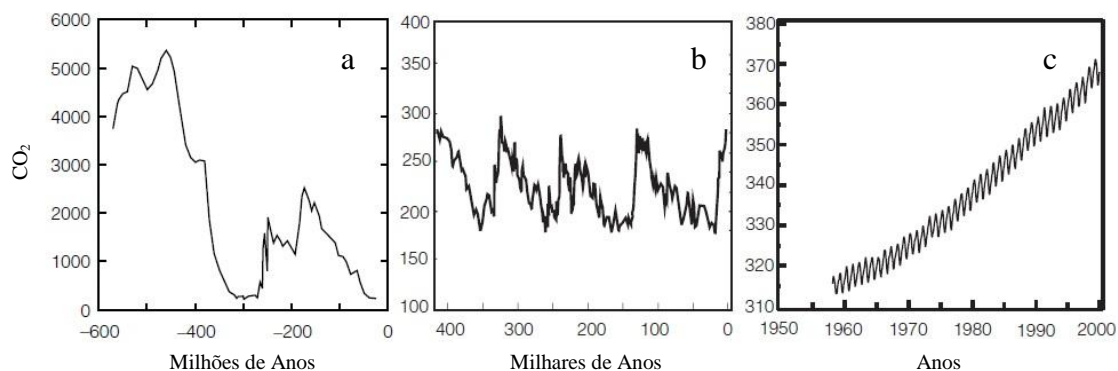


Figura 2– Variações das concentrações de CO<sub>2</sub> atmosférico: a) Era Paleozóica, b) Era Paleozóica e Mezóica e c) Evolução após a Revolução Industrial<sup>iii</sup>.

<sup>iii</sup> Adaptado da Ref. 2

## 1.2 Qualidade ambiental: aquecimento global e a posição mundial face ao problema

No planeta Terra o ciclo natural do carbono (Figura 3) faz com que haja um equilíbrio entre o dióxido de carbono libertado e assimilado pelos seres vivos, solo e oceanos. Este equilíbrio entre a atmosfera, seres vivos, e oceanos, foi alterado devido aos efeitos antropogénicos, provocando um desequilíbrio cada vez mais acentuado. Em 2011, cerca de 90% das emissões de CO<sub>2</sub> foram devidas à utilização dos combustíveis fósseis<sup>3</sup>.

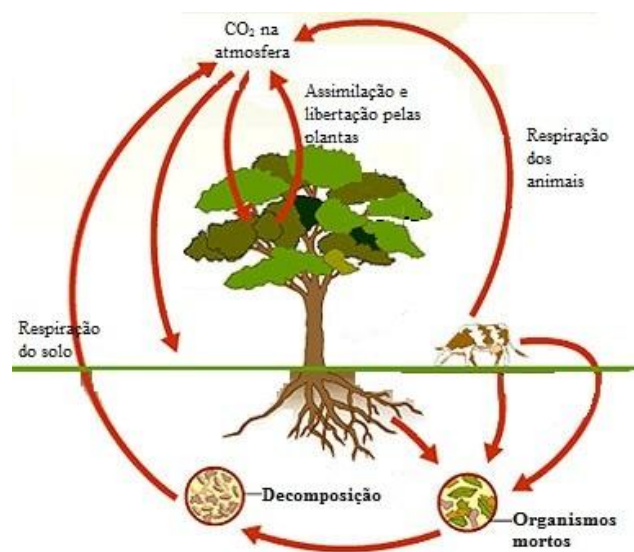


Figura 3- Ciclo do Carbono<sup>iv</sup>.

Na Figura 4 encontram-se distribuídos os vários sectores económicos com referência à percentagem de CO<sub>2</sub> emitido por cada um. O sector responsável pela maior quantidade de CO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera é o da produção de energia e o dos transportes, com percentagens de 39 e 23% respectivamente<sup>4</sup>.

---

<sup>iv</sup> Adaptado de world4green.org.

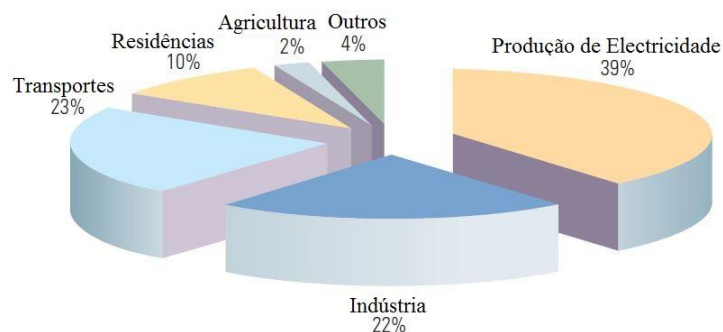


Figura 4- Percentagem de emissões de CO<sub>2</sub> produzidas pelos vários sectores económicos<sup>v</sup>.

Com o aumento do CO<sub>2</sub> atmosférico, o efeito de estufa (naturalmente existente e que proporciona ao nosso planeta características únicas capazes de criar condições para a existência de vida) tem vindo a aumentar. Acredita-se que cerca de três quartos dos gases responsáveis pelo efeito de estufa são constituídos por CO<sub>2</sub>.

Desta forma, como principal consequência do efeito de estufa o planeta Terra tem aquecido de forma não natural, sendo esse aquecimento denominado por aquecimento global. Este fenómeno origina várias consequências tais como o degelo dos polos terrestres, e aumento do nível médio das águas, assim como consequências ao nível da fauna e flora, exigindo que inúmeras espécies sofram adaptações ao meio, enquanto que outras não possuindo capacidade de adaptação acabam por se extinguir.

Uma vez que o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases causadores do efeito de estufa, surge assim a necessidade de encontrar meios alternativos para captura e conversão, a fim de diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> atmosférico. Trata-se de uma necessidade urgente, pois prevê-se que sem nenhuma medida tomada, o planeta sofrerá um aumento de 4 graus Celsius desde a Revolução Industrial até ao fim do século XXI<sup>5</sup>.

Na Figura 5 encontram-se representadas as emissões de CO<sub>2</sub> de origem antropogénica pelos principais países a nível mundial no ano 2005<sup>6</sup>.

---

<sup>v</sup> Adaptado da Ref. 4

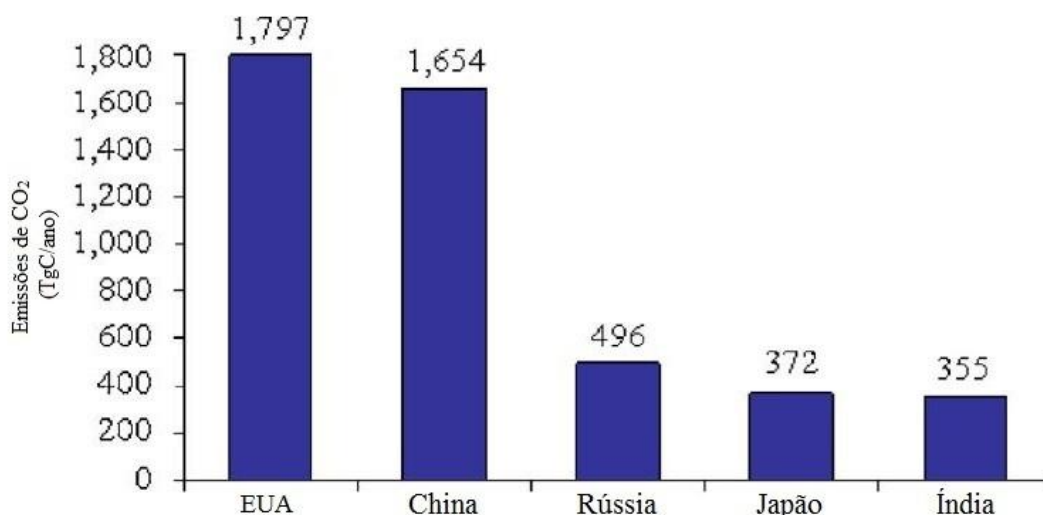


Figura 5- Maiores emissores mundiais de CO<sub>2</sub> de origem antropogénica no ano de 2005<sup>vi</sup>.

Em 2010, apenas 10 países contribuíram para cerca de dois terços de emissões mundiais de CO<sub>2</sub>, dois dos quais são a China, com a maior percentagem, de 23,8% e os Estados Unidos da América (EUA), com 17,7%, seguidos pela Índia, Rússia e Japão<sup>7</sup>. Em suma, os dois países que mais contribuem para as emissões de CO<sub>2</sub> a nível mundial, são os EUA e a China.

Face às grandes emissões de CO<sub>2</sub> a nível mundial, existem já algumas previsões de diminuição anunciadas, principalmente pelos EUA e pela União Europeia (UE). Os EUA prevêm uma redução das emissões de CO<sub>2</sub> de 17% até 2020 e de 83% até 2050. A UE, espera uma redução até 30%, até 2020. Estas percentagens estão relacionadas com valores de emissão de CO<sub>2</sub> existentes no ano 1990 e foram acordadas primeiramente no Protocolo de Quioto e posteriormente emendadas ao mesmo<sup>8</sup>.

A China, anunciou em 2009 uma redução até 45% até 2020, porém, prevê um aumento de 15% até 2020 nas emissões de CO<sub>2</sub> por consumo de energia primária de combustíveis não-fósseis. Isto porque a China é um país que se encontra num período de industrialização e urbanização, e por isso, as emissões de CO<sub>2</sub> continuarão a aumentar, a curto prazo<sup>9</sup>.

Neste caso, a tecnologia dos Sequestrantes de CO<sub>2</sub> (CCS) são de extrema relevância, pois são uma alternativa para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> na China<sup>10</sup>.

Como resposta à necessidade de redução de CO<sub>2</sub> atmosférico surgem imensos estudos de tecnologias para sequestro de CO<sub>2</sub>. Na Figura 6 encontra-se demonstrado o número de patentes publicadas em função do ano de publicação, até

<sup>vi</sup> Adaptado da Ref. 7.

2012. No ano de 2011 registaram-se 189 patentes, e verifica-se um aumento do número de publicações crescente<sup>11</sup>. No que corresponde ao ano de 1980 encontram-se todas as patentes publicadas até esse ano.

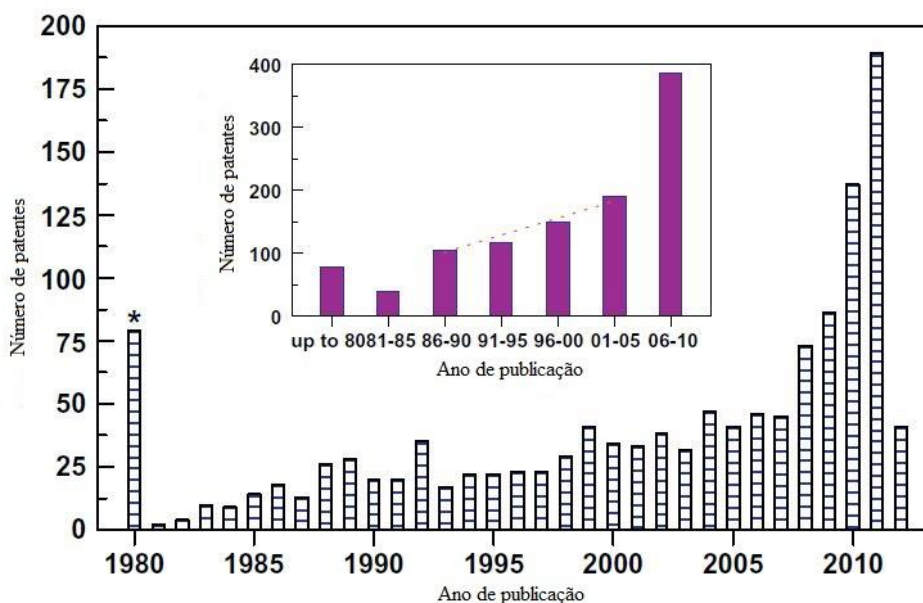


Figura 6- Número de patentes publicadas em função do ano de publicação. (\*número de todas as patentes publicadas até 1980)<sup>vii</sup>.

### 1.3 Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub>

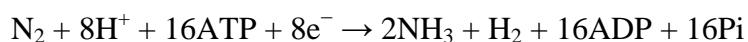
Os CCS (do inglês “*Carbon Capture and Storage*”) consistem em meios e tecnologias desenvolvidos para diminuir a quantidade de CO<sub>2</sub> libertado para a atmosfera - nomeadamente em actividades relacionadas com o consumo combustíveis fósseis (essencialmente para produção de energia), indústria do ferro, cimento e produção de amoníaco, e que visam o armazenamento do CO<sub>2</sub> a longo prazo. A tecnologia dos CCS apresenta-se como boa solução para a diminuição do CO<sub>2</sub> atmosférico. Até 2050, a redução de emissões de CO<sub>2</sub> recorrendo a CCS prevê-se que seja entre 50 e 85%<sup>12</sup>, apesar de actualmente ainda não estar nenhuma aplicação em vigor à escala industrial. Espera-se ainda que esta tecnologia esteja activa em grande escala antes de 2020<sup>9</sup>.

Existem desafios a ultrapassar, tais como a necessidade de investimentos, desenvolvimento de infraestruturas de transporte adequadas e de armazenamento definitivo, criação de legalização de segurança e consultoria pública adequada.

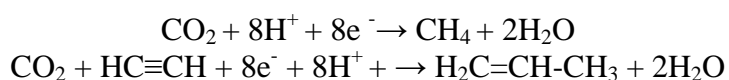
Certamente que o melhor meio de captura do CO<sub>2</sub> atmosférico conhecido consiste na fotossíntese realizada por plantas e bactérias. Para além disso, existem em

<sup>vii</sup> Adaptado da Ref. 11

bactérias denominadas metanogénicas<sup>13,14</sup> enzimas capazes de converter CO<sub>2</sub> em metano. As nitrogenases, enzimas da família das oxidoreductases, existem em bactérias responsáveis pela fixação do azoto (N<sub>2</sub>) no solo. A redução de N<sub>2</sub> por estas enzimas ocorre segundo a reacção bioquímica seguinte:



Conhecem-se estudos sobre nitrogenases modificadas, que as tornaram capazes de reduzir compostos de carbono, redução essa que segue processos semelhantes ao do N<sub>2</sub> no mesmo sistema enzimático<sup>15</sup>. Porém, a redução de CO<sub>2</sub> não é uma reacção fácil. Poucas enzimas são capazes de realizar esta conversão. A reacção de redução do CO<sub>2</sub> pela nitrogenase além de transformar CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>, ainda faz conversão de CO<sub>2</sub> a propileno<sup>16</sup>:



Artificialmente, para a captura de CO<sub>2</sub> recorrem-se a materiais porosos, sendo alguns deles cristalinos. Os materiais porosos tais como zeólitos<sup>17,18</sup>, carvão activado<sup>19,20</sup> e cinzas, são muito utilizados, e têm a vantagem de serem economicamente acessíveis. Dos materiais porosos de origem biológica também se recorre a Biochar para captura de CO<sub>2</sub><sup>21</sup>, o qual é obtido pela degradação térmica de biomassa, na ausência de oxigénio. Estes materiais têm, porém a desvantagem de não serem modificados estruturalmente.

De entre os materiais artificiais utilizados para captura de CO<sub>2</sub> destacamos os MOFs (do inglês *Metal organic frameworks*<sup>22,23</sup>), que consistem em estruturas tridimensionais porosas de moléculas orgânicas coordenadas com iões metálicos, e as porfirinas e metaloporfirinas. Estes, apesar de serem relativamente caros, providenciam uma excelente gama de estruturas sintéticas pois permitem a alteração de função por modificação de grupos funcionais ou estrutura. Assim, podem-se estudar efeitos de grupos funcionais específicos e efeitos de metais nas estruturas e a sua relação com a capacidade de adsorver CO<sub>2</sub>.

Existem variados fins a dar ao CO<sub>2</sub> retirado da atmosfera. Pode ser convertido por redução em outras moléculas orgânicas de interesse comercial, tais como metano e



outros alcanos de cadeia curta, pode ser transformado em solvente, como por exemplo o CO<sub>2</sub> supercrítico ou noutras moléculas como aditivos de combustíveis.

As formas de armazenamento de CO<sub>2</sub> actualmente em estudo consistem no armazenamento geológico e oceânico. O armazenamento geológico traduz-se na injeção de CO<sub>2</sub> em reservas salinas e reservatórios esgotados de petróleo, gás natural e carvão.<sup>4</sup> O armazenamento oceânico consiste na passagem de CO<sub>2</sub> atmosférico para a água dos oceanos, onde se produz natural e consequentemente ácido carbónico. O aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> nos oceanos leva a um acréscimo da acidez e isto tem efeito negativo ecossistemas marinhos<sup>24</sup>.

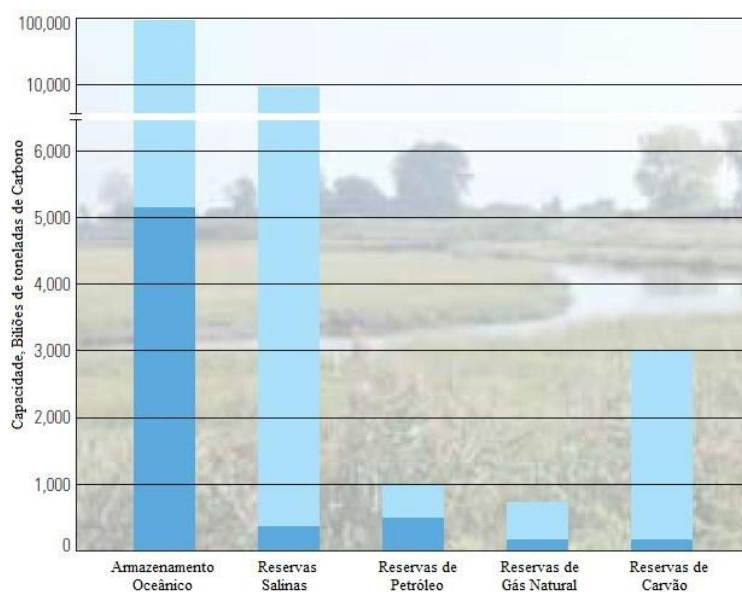


Figura 7- Diversas formas de armazenamento de CO<sub>2</sub>. As reservas salinas, reservatórios esgotados de petróleo, gás natural e de carvão fazem parte do armazenamento geológico. A azul escuro estão representados os valores mínimos de armazenamento, e a azul claro os valores máximos<sup>viii</sup>.

#### 1.4 O papel desempenhado pelo cobalto

A utilização de cobalto como activador de reacções de redução ou só mesmo como adsorvervente/conversor de gases tem sido amplamente estudada.

A conversão de NO em N<sub>2</sub> por redução ou decomposição tem sido também estudada, e para tal já se recorreram a complexos de cobalto<sup>25</sup>. Este estudo de Ferrari *et al.* descreve que o cobalto desempenha um papel importante na activação da redução.

Já na área do CO<sub>2</sub>, um estudo de acoplamento de CO<sub>2</sub> a epóxidos, com formação de carbonetos cíclicos recorrem a complexos de cobalto como catalisadores<sup>26</sup>. Os complexos catalisadores utilizados são manganites de cobalto-zinco. Neste caso, a

<sup>viii</sup> Adaptado da Ref. 4

activação do CO<sub>2</sub> por complexos de Co(II) foi muito elevada e eficiente, sendo isto muito importante, numa reacção como esta, pois tem elevado interesse industrial.

Do ponto de vista dos complexos de porfirinas, o cobalto pode estar no estado mais comum, Co<sup>2+</sup>, ou no estado de oxidação Co<sup>3+</sup>. Este último requer um ligando extra, fazendo com que o espaço livre nos cristais seja maior e por isso com maior potencial para adsorver CO<sub>2</sub>.

## 1.5 Porfirinas

Neste trabalho recorreremos a porfirinas (Figura 8), sintéticas como modelos para o estudo de materiais porosos e cristalinos na adsorção de CO<sub>2</sub>.

A palavra Porfirina já remonta da Grécia antiga<sup>27</sup>, referindo-se a pigmentos de cor intensa. Deriva da palavra grega *porphura* a qual descreve a cor púrpura, realmente apresentada por certas porfirinas<sup>28</sup>. As porfirinas apresentam cores intensas, são geralmente cristalinas e possuem fluorescência. Têm em comum o macrociclo aromático, denominado por anel porfirínico, formado por 20 átomos de carbonos e 4 átomos de azotos. Estes estão organizados em 4 anéis pirrólicos ligados entre si por pontes metilo.

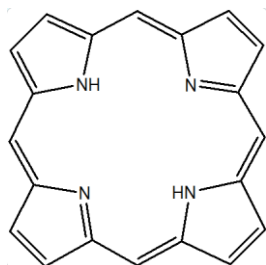


Figura 8- Estrutura básica de uma porfirina. A partir desta estrutura, podem existir várias variantes: com grupos funcionais e cadeias carbonadas em várias posições deste corpo principal, assim como a existência, ou não, de um átomo metálico no centro.

A existência de vinte e dois electrões  $\pi$  conjugados confere a cor púrpura, os quais seguem a regra de Hückel para a aromaticidade ( $4n + 2$ ,  $n=5$ ). Destes vinte e dois electrões, apenas dezoito possuem capacidade de deslocalização electrónica (Figura 9).

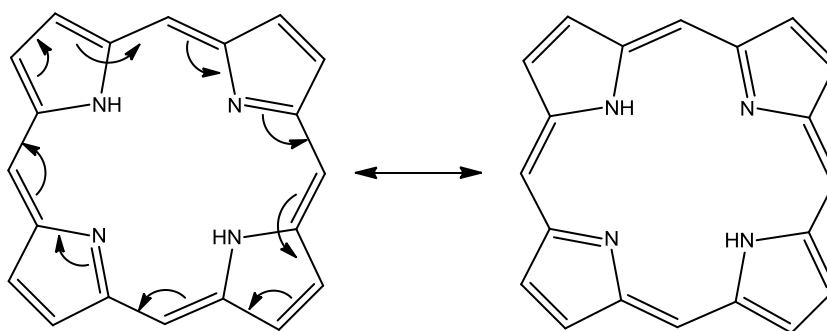


Figura 9- Deslocalização electrónica do macrociclo da porfirina.

Além das porfirinas sintetizadas em laboratório, estas estruturas macrocíclicas também se encontram largamente distribuídas na Natureza, tal como na hemoglobina, presente nos hematócitos, a qual possui um centro de Ferro e nas clorofilas, presentes em plantas e alguns organismos unicelulares, com um centro de magnésio, como representado na Figura 10.

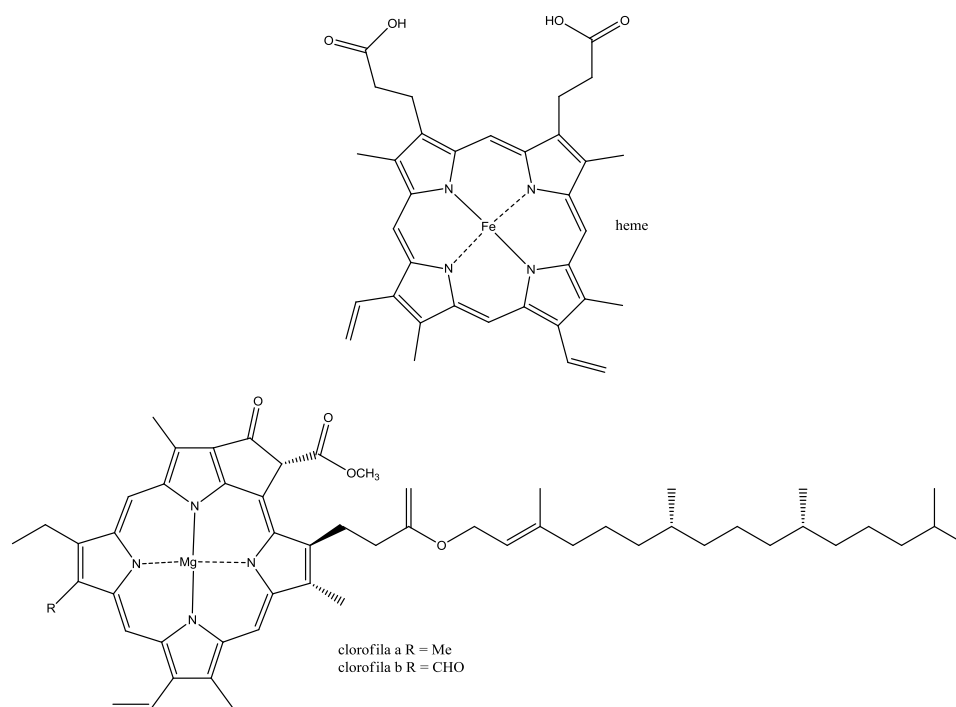


Figura 10- Exemplos de estruturas porfirínicas naturais (grupo heme e clorofilas).

As porfirinas têm inúmeras aplicações actualmente, graças as suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas. As aplicações incluem as áreas da medicina<sup>29</sup>, catálise<sup>30,31</sup>, transferência de energia<sup>32</sup>, nanotecnologia, ambiente, entre outras.

Os métodos de síntese de porfirinas já sofreram vários desenvolvimentos devido ao interesse destas moléculas em diversas áreas científicas. Os primeiros estudos com porfirinas deram-se em 1912 com Küster, que propôs a estrutura do macrociclo da porfirina. Contudo, essa teoria não foi aceite, por não se acreditar que estruturas assim

grandes pudessem ser estáveis. Mais tarde Fisher em 1929 sintetizou a primeira porfirina a partir do pirrol<sup>33</sup>.

Hoje, existem basicamente duas formas de sintetizá-las: método direto - que envolve um só passo - e métodos indiretos - envolvendo vários passos, e consequentemente, várias etapas. O método direto foi descoberto por Rothmund<sup>34</sup> a partir do ano de 1935 e posteriormente melhorado por A. D. Adler e F. R. Longo. Este método direto é atualmente conhecido como método de Rothmund-Adler-Longo, e a síntese consiste em deixar em refluxo e em meio ácido, pirrol e um aldeído em atmosfera ambiente, a 120°C. É geralmente utilizados para a síntese de porfirinas simétricas, tais como a *meso*-tetra-fenil-porfirina (TPP). Na Figura 11 encontra-se a reacção de síntese da TPP pelo método de Tohemund-Adler-Longo.

Verifica-se, que algumas porfirinas precipitam, diretamente no meio de reacção, tornando fácil a sua recuperação. No entanto, muitas porfirinas exigem um grande trabalho de isolamento do meio reaccional e vários passos de purificação após a sua síntese.

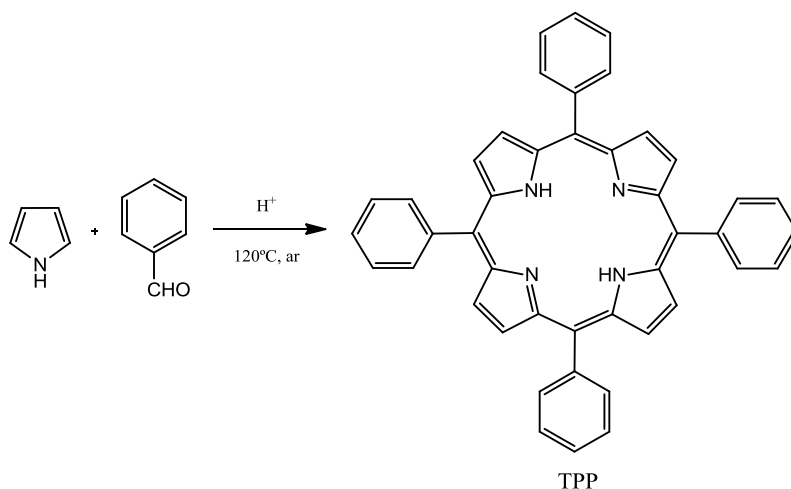


Figura 11- Reacção de síntese da TPP pelo método de Rothmund-Adler-Longo.

Os métodos indiretos envolvem várias etapas, separando-se geralmente a etapa de condensação da de oxidação. A síntese desenvolve-se passo a passo, por isso, é mais trabalhosa e demorada, apresentando rendimentos baixos. Na síntese de porfirinas mais complexas os métodos indirectos são, por vezes são a única solução para a síntese.

O mecanismo de síntese da TPP (Figura 12) descreve a a condensação consecutiva de 4 moléculas de pirrol e 4 de aldeído até ao estágio de tetrapirrilmetano. Por fim há ciclização em porfirinogénio o qual é oxidado graças ao oxigénio

atmosférico. Por esse motivo a reação em refluxo é realizada em sistema aberto, permitindo que o ar circule dentro do balão de reação.

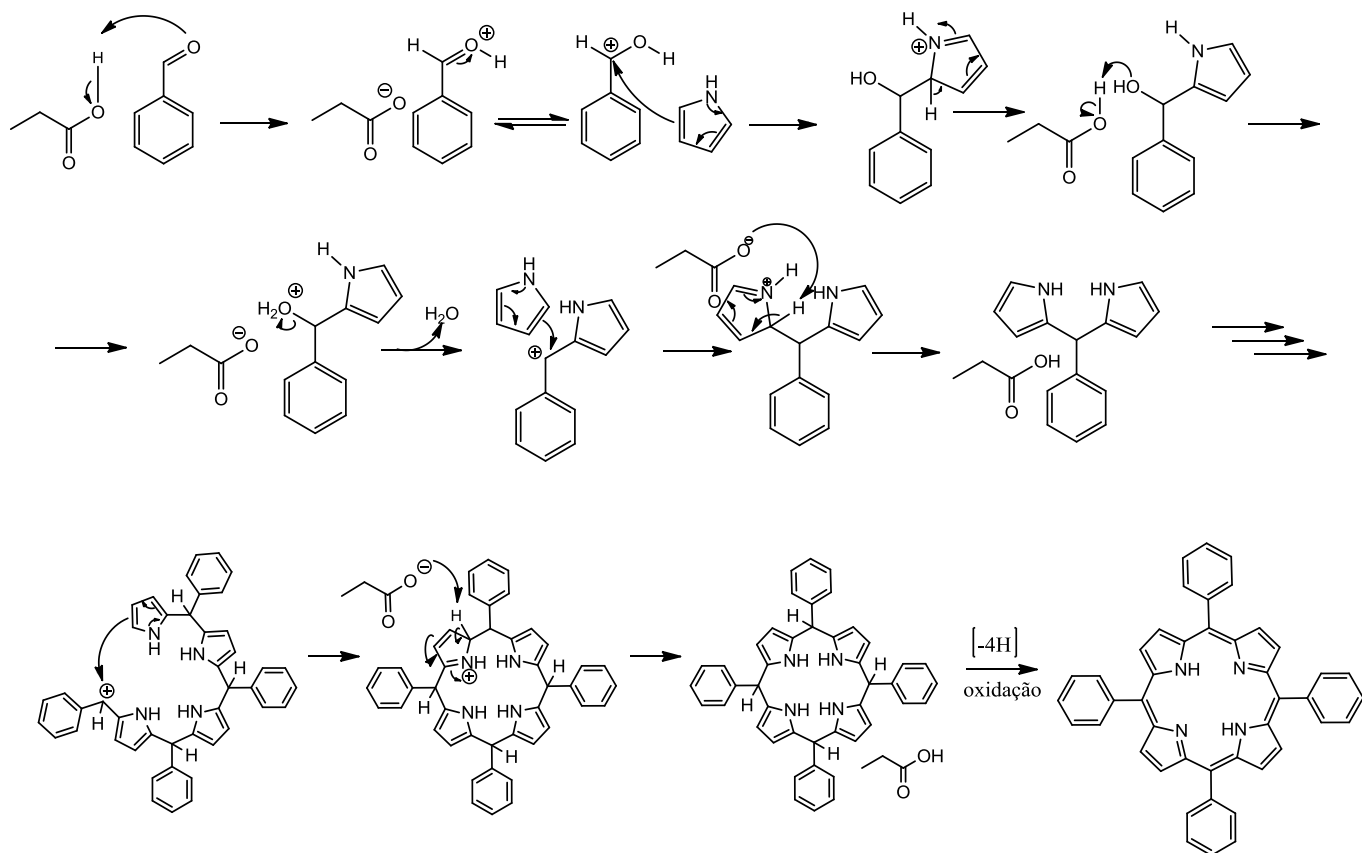


Figura 12- Mecanismo de reação da TPP.

Para a caracterização de porfirinas recorre-se muitas vezes a técnicas espectroscópicas. Na espectroscopia estudam-se as interações moleculares com radiação electromagnética a vários comprimentos de onda. A radiação incidida sobre determinada amostra pode ser reflectida, ou absorvida.

A absorção de radiação Ultra Violeta (UV) excita um electrão de uma orbital molecular,  $\pi$ , de energia mais alta ocupada do estado fundamental (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) para a orbital desocupada,  $\pi^*$ , de energia mais baixa do estado excitado (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Excitar um dos electrões  $\pi$  de uma orbital  $\pi$  para uma orbital  $\pi^*$  refere-se a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O espaço energético HOMO-LUMO e as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  variam com os substituintes das duplas ligações<sup>35</sup>. Os compostos orgânicos classificados como cromóforos são aqueles que possuem duplas ligações conjugadas, absorvendo energia do espectro Ultra Violeta-Visível (UV-Vis). Nesses sistemas conjugados há uma diferença de energia

entre orbitais HOMO e LUMO menores, e assim, esses compostos absorvem radiação na região do visível<sup>36</sup>.

A absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ocorre quando a energia associada à radiação electromagnética é a mesma da diferença de energia entre estados moleculares dessa molécula. O espectro de absorção é feito pela medição da quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Estes espectros são úteis para a identificação do tipo de moléculas, grupos funcionais e organização dos átomos nas amostras.

As porfirinas têm um espectro de UV-Vis muito característico, representado na Figura 13<sup>37</sup>. Começou por ser observado em 1883, quando se descobriu a banda Soret da hemoglobina, por volta dos 400 nm, e mais tarde se observou noutras porfirinas. Esta banda Soret além de aparecer em porfirinas, aparece também em espectros de outros derivados tetrapirrólicos nos quais há conjugação. Por isso é característica da conjugação macrocíclica. Assim, a espectroscopia é um método essencial para controlo de reações de síntese de porfirinas. Esta banda Soret situa-se entre os 400 e 500 nm, possuindo um coeficiente de extinção molar elevado. Para além da banda Soret existe quatro bandas localizadas entre os 500 e 750 nm, denominadas de bandas Q. Estas conjunto de cinco bandas Q caracterizam o espectro UV-Vis das porfirinas de base livre<sup>38</sup> (Figura 13a). A intensidade das quatro bandas Q é variável, estando relacionada com o tipo e posição dos grupos substituintes dos anéis do macrociclo. Estes grupos podem alterar a estabilidade das orbitais e do anel porfirínico.

Quando se trata de metaloporfirinas ou de porfirinas com os quatro átomos de azoto do macrociclo protonados (por vezes devido ao ambiente químico envolvente, por exemplo, ácidos) ocorre uma alteração no espectro de absorção UV-Vis: as quatro bandas Q dão lugar a apenas duas (Figura 13b).

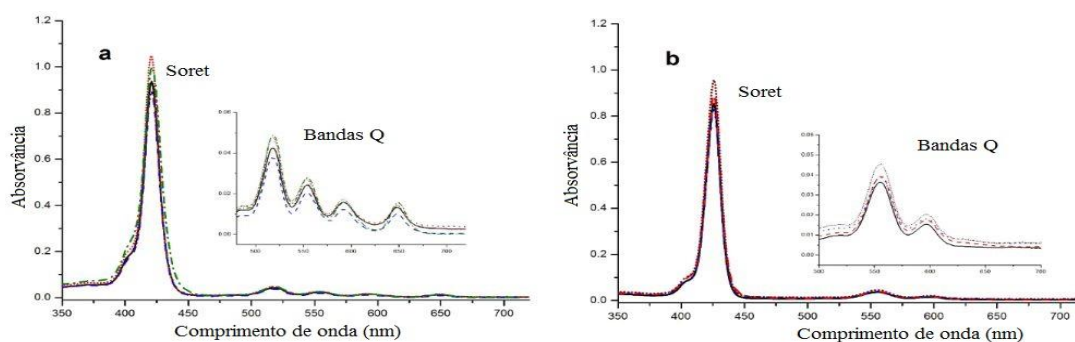


Figura 13- Espectro característico apresentado pelas porfirinas (a), característico pela presença de quatro vandas Q e pelas metaloporfirinas (b), onde as bandas Q passam a ser duas<sup>ix</sup>.

<sup>ix</sup> Adaptado da Ref. 37.

## 2. Objectivos e plano de trabalho

Com o objectivo de desenvolver novos materiais para o sequestro de CO<sub>2</sub> gasoso e além disso, aprofundar o nosso conhecimento sobre o tipo de interacções entre o CO<sub>2</sub> e as moléculas orgânicas com vista à sua utilização e optimização em novos materiais sintetizámos um conjunto de porfirinas recorrendo ao método de Rothmund-Adler-Longo. Procurámos estudar o efeito dos diversos grupos funcionais na capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> gasoso nas amostras cristalinas das diferentes porfirinas.

Assim, sintetizamos porfirinas com diversos substituintes nos grupos fenilos das posições *meso*, localizados em posições diferenciadas nomeadamente nas posições 2 ou 3 do grupo fenilo e ainda, simultaneamente nas posições 3 e 5 deste grupo.

Começámos por sintetizar a porfirina simples, a *meso*-tetra-fenil-porfirina (TPP) e em seguida sintetizámos porfirinas em que variámos os grupos substituintes das posições *meso*: grupos fenol, nos quais o grupo OH se encontrava na posição 2 ou na posição 3 e, adicionalmente, grupos fenilo funcionalizados com o grupo nitro (NO<sub>2</sub>) ou grupo amino (NH<sub>2</sub>) na posição 4.

A partir das *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina (T(3-OH)PP) e *meso*-tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina (T(2-OH)PP) procedemos a reacções de alquilação recorrendo ao brometo de 2-etil-hexilo e 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno. Aqui estudamos duas diferentes vias de síntese. A primeira via consistiu em partir da T(3-OH)PP e T(2-OH)PP alquilando os grupos OH, com os dois brometos, originando respectivamente a *meso*-tetra-(3-etil-hexoxi)-fenil-porfirina (T(3-2EH)PP), a *meso*-tetra-(2-etil-hexoxi)-fenil-porfirina (T(2-2EH)PP), a *meso*-tetra-3-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina (T(3-MFP)PP) e a *meso*-tetra-2-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina (T(2-MFP)PP). A segunda via foi alquilação do 3-hidroxibenzaldeído e 2-hidroxibenzaldeído e posterior síntese das porfirinas, apenas com o brometo de 2-etil-hexilo.

Sintetizámos a porfirina com dois grupos alquílicos em cada fenilo, nas posições 3 e 5, simultaneamente, e para isso fez-se alquilação do 3,5-dihidroxibenzaldeído com o brometo de 2-etil hexilo seguindo-se a síntese porfirínica.

No âmbito do estudo de materiais para captura de CO<sub>2</sub> procurámos estudar a capacidade de adsorção de porfirinas e metaloporfirinas de cobalto como materiais

crystalinos pois já se verificou que o cobalto actua como um bom agente de coordenação e redução de CO<sub>2</sub><sup>39,40</sup>.

Os complexos de cobalto (II) sintetizados foram obtidos a partir da TPP, T(3-OH)PP, T(2-OH)PP, NO<sub>2</sub>TPP, NH<sub>2</sub>TPP, T(3-2EH)PP e T(2-2EH)PP.

Depois de sintetizadas as várias séries de porfirinas, estudámos a sua capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso num sistema volumétrico de alto rigor (sistema Sievert), retirando depois conclusões acerca das relações estrutura/actividade neste tipo de compostos.



## 3. Secção experimental

### 3.1 Descrição dos reagentes e solventes

Os reagentes obtidos comercialmente foram utilizados directamente, sem purificação, à excepção do pirrol (98%, Panreac) que foi destilado previamente ao seu uso.

Reagentes utilizados: Carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) da Panreac; benzaldeído 98% da Merck; anidrido acético da Merck; etanol da Merck; sulfato de sódio anidro da Merck; cloreto de estanho dihidratado ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ) da Merck; ácido propiónico da Sigma Aldrich; tolueno da Sigma Aldrich; 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) da Sigma Aldrich; N,N-dimetilformamida (DMF) da Sigma Aldrich; *n*-hexano da Sigma Aldrich, 3,5-dihidroxibenzaldeído 98% da Sigma Aldrich; 3-hidroxibenzaldeído 97% da Sigma Aldrich; 2-hidroxibenzaldeído da Sigma Aldrich; 3-etil-hexil-bromo 95% Sigma Aldrich; 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno 95% da Sigma Aldrich; Clorofórmio Deuterado da Sigma Aldrich; diclorometano (DCM) da Fisher Scientific; acetonitrilo da Fisher Scientific; ácido trifluoroacético (TFA) da Acros Organics; cloreto de cobalto hexahidratado ( $Cl_2Co \cdot 6H_2O$ ) da Riedel-de-Häen; hidróxido de hmónio (25%) da J. T. Baker; Ácido Clorídrico (38%) da José E. Vaz Pereira.

### 3.2 Instrumentação

#### 3.2.1 Cromatografia em camada fina e coluna

Durante a realização deste trabalho recorreu-se a diversas técnicas cromatográficas, nomeadamente Cromatografia em Camada Fina (TLC) Cromatografia em Coluna e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada a Espectrometria de Massa (MS).

No TLC a fase estacionária encontra-se num suporte de vidro ou alumínio. Pode consistir em sílica,  $SiO_2$  ou alumina,  $Al_2O_3$ . São partículas pouco reativas, em cujas superfícies há absorção de vários componentes, incluindo solventes. Para a realização de TLC em placas de alumínio, utilizaram-se placas de alumínio revestidas com Sílica

Gel 60 com indicador de fluorescência UV<sub>254/365</sub> da Merck. A detecção dos compostos foi efectuada por irradiação de luz ultravioleta (UV) a 254 nm e/ou 366 nm.

Para purificação da *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina, *meso*-tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina, *meso*-tetra-3-2-etil-hexiloxi-fenil-porfirina, *meso*-tetra-2-2-etil-hexiloxi-fenil-porfirina e *meso*-tetra-3,5(bis-2-etil-hexiloxi)fenil-porfirina prepararam-se placas em suporte de vidro com sílica gel H de 5-40 µm, da Fluka.

Foram realizadas cromatografias em coluna em que se utilizou tanto alumina como sílica, como fases estacionárias. A alumina para coluna utilizada, era da Fluka, com dimensões entre 0,05-0,15 mm. A sílica gel utilizada para coluna, da Acros Organics, com dimensões entre 0,030-0,070, 60A.

### **3.2.2 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível**

As análises por espectroscopia UV-Vis realizaram-se num espectrofotómetro Ocean Optics USB-4000-UV-Vis, equipado com lâmpadas de deutério e halogénio, as quais percorrem o espectro entre 200 e 800 nm de comprimento de onda.

### **3.2.3 Espectrometria de massa**

No Espectrómetro de Massa, os compostos são ionizados em vácuo pelo fornecimento de energia, havendo quebra de algumas ligações. Os fragmentos iónicos formados são separados através da relação massa-carga ( $m/z$ ). O espectro de massa é o resultado de todo este processo: obtém-se uma distribuição do número de iões mais abundantes em função de  $m/z$ . Os espectros de massa obtiveram-se por *ion trap* MS: espectrómetro *Amazon SL, Bruker daltonics*, usando ionização por ESI (electrospray ionization).

### **3.2.4 Espectrometria de ressonância magnética nuclear**

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi desenvolvida por dois cientistas em 1945, Bloch e Purcell, e tem hoje amplas aplicações em diversas áreas científicas. Fornece informações acerca da estrutura de compostos moleculares. O espectro obtido pela espectroscopia de RMN possui sinais de ressonância dados pelos

desvios químicos ( $\delta$ ) em relação à posição de um sinal de referência (no nosso caso Tetrametilsilano – TMS).

As soluções a analisar preparadas em solventes deuterados, que devem dissolver a amostra e não possuir núcleos com spin que absorvam na região onde se irá obter o espectro da amostra. Nos espectros de RMN por vezes ocorre o aparecimento de sinais correspondentes aos solventes utilizados no processo de síntese da amostra. Os sinais mais comuns dos solventes contaminantes em solventes deuterados encontram-se tabelados<sup>41</sup>.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear próton (RMN  $H^1$ ) foram obtidos por um espectrómetro *Buker AvanceIII* de 400 MHz.

### 3.2.5 Sistema *Sievert* para estudos de adsorção de $CO_2$ gasoso

Para a realização dos testes de adsorção de  $CO_2$  recorreu-se a um sistema volumétrico do tipo *Sievert* no Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

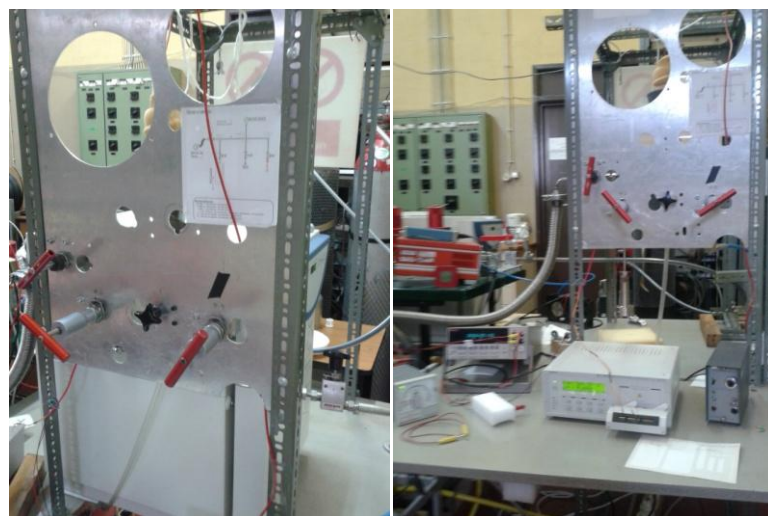


Figura 14- Sistema volumétrico para adsorção de  $CO_2$  onde se pode observar, à esquerda, as válvulas de operação do sistema e a câmara onde fica introduzida a amostra e, à direita, os instrumentos de medida.

A equação de estado de Benedict-Webb-Rubin é utilizada para fazer a derivação das quantidades de  $CO_2$  adsorvidas a partir dos dados de pressão e de temperatura. A equação dos gases perfeitos não se adequa, uma vez que temos correcções de calibração do transdutor de pressão e pequenas variações de temperatura.

O varrimento do sistema baseia-se na contagem do número de moles de  $CO_2$  a partir de um volume inicialmente conhecido e constituído pelas tubagens das válvulas.

Este volume é o Volume de Referência ( $V_{ref}$ ). O gás do  $V_{ref}$  é posteriormente expandido para a câmara onde se encontra a amostra, câmara esta que também é de volume conhecido que tem sempre uma pressão conhecida, começando com vazio, na primeira experiência. Após determinado tempo, a pressão estabiliza, esperando-se que haja adsorção de  $CO_2$ . A diferença entre o valor esperado para a relação de volumes e o valor final de pressão é o que nos indica a variação do número de moles adsorvidos pela amostra. A temperatura deve ser constante durante todo o processo, e nestes estudos a temperatura foi de cerca de  $25^\circ C$ .

Na Figura 15 encontra-se um esquema representativo do sistema Sievert, no qual estão representados o sistema de válvulas e direcções de entrada e saída dos gases.

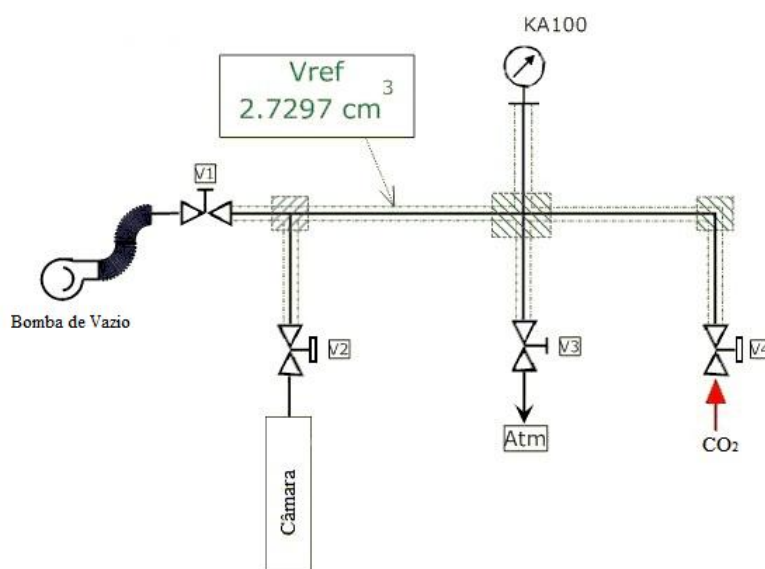


Figura 15- Esquema representativo do sistema de adsorção de  $CO_2$ .

Num processo inverso (processo de descarga), avalia-se a quantidade de  $CO_2$  desorvido pela amostra por medição do aumento de pressão num volume conhecido, quando se varia a pressão abaixo da pressão de equilíbrio anterior.

Na Figura 16 estão representados todos os elementos que entram no sistema, incluindo a câmara.



Figura 16- Câmara onde é inserida a amostra e respectivas peças.

Para começar os testes de adsorção de  $\text{CO}_2$  fez-se um ensaio em branco, para confirmar que a câmara, o tubo de quartzo e a lã de vidro não interferiam no sistema. Na Figura 17 encontra-se a isotérmica de adsorção/desadsorção do ensaio em branco, e como se pode verificar, não há qualquer adsorção por parte do conjunto câmara+tubo de quartzo+lã de quartzo.

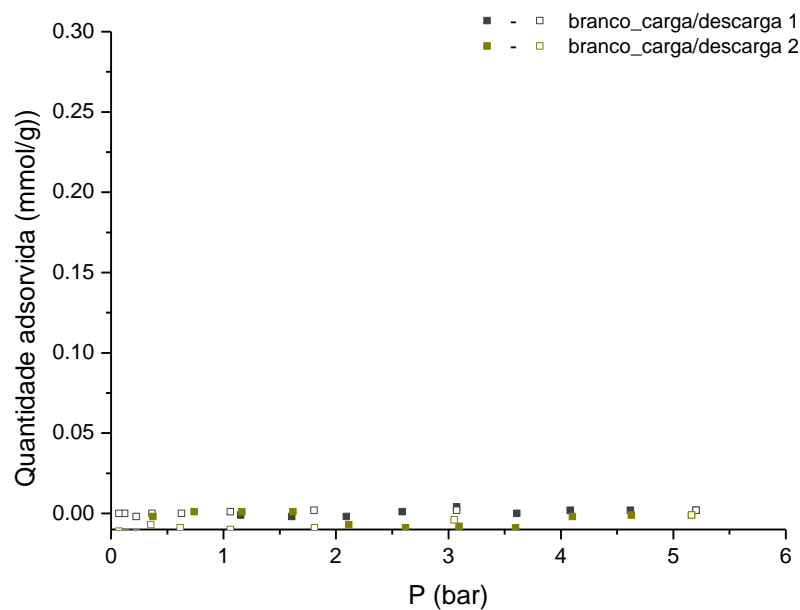


Figura 17- Isotérmica de adsorção/desadsorção de  $\text{CO}_2$  do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo e lã de quartzo (procedimento normal, sem amostra).

A determinada altura da realização dos ensaios houve alteração do tipo de anel de cobre (ver Figura 16), começámos a utilizar um lubrificante para isolar a câmara, o qual consiste numa mistura de poli-dimetilsiloxano, dióxido de silício e dimetil-siloxano, denominado comercialmente por Molykote<sup>®</sup>. Realizámos outro ensaio em branco, o

qual se realizou em procedimento normal, contendo a câmara, o tubo de quartzo, lã de vidro recorrendo à vedação com Molykote<sup>®</sup> (Figura 18). Da informação contida na ficha de dados de segurança deste produto, verificamos que ele possui o ponto de inflamação a 101,1°C. Uma vez que as amostras são pré-aquecidas na estufa a 100°C, o Molykote<sup>®</sup> sofre alguma alteração na sua configuração estrutural que o faz adsorver CO<sub>2</sub>.

Verificamos uma contribuição na adsorção de CO<sub>2</sub> com um máximo de cerca de 0.04 mmol<sub>CO2</sub>. Os ensaios em que se recorreu à vedação com Molykote<sup>®</sup> foram nas seguintes amostras: Co-NH<sub>2</sub>TPP e T(3-OH)PP, nas quais será considerada a interferência deste vedante e os resultados de adsorção máxima serão apresentados com a subtracção da respectiva contribuição do Molykote<sup>®</sup>.

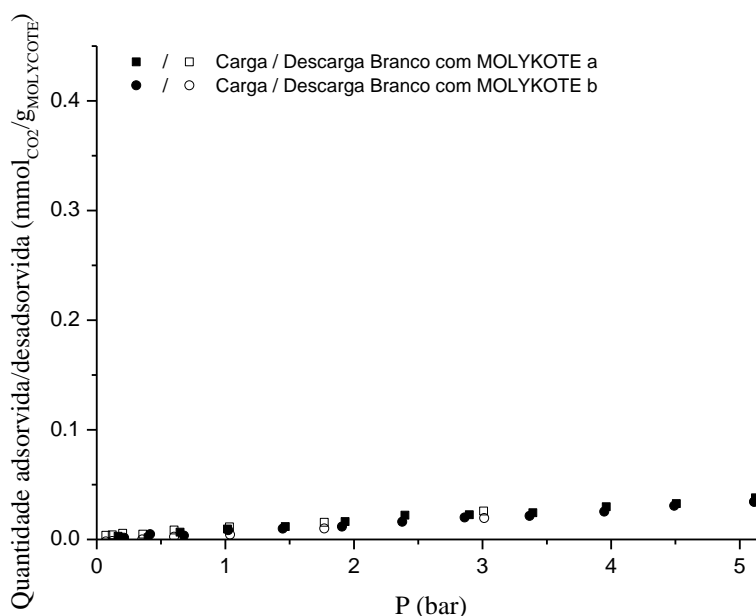


Figura 18- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> do ensaio em Branco: câmara, tubo de quartzo, lã de quartzo e vedação com Molykote<sup>®</sup> (procedimento normal, sem amostra).

Para preparar a amostra, esta tem que ser pesada, num tubo de quartzo, utilizando-se de lã de quartzo para tapar o tubo. Pretende-se que esta lã de quartzo funcione como um filtro, impedindo que a amostra saia, aspirada pelo sistema quando há uma diminuição brusca de pressão. Todo este conjunto (tubo de quartzo, amostra e lã de quartzo) é introduzido numa câmara que depois de devidamente fechada é ligada ao sistema. Faz-se então, um aquecimento em vazio dinâmico e deixa-se a 100°C durante 1 hora, para que todos os restos de solventes sejam retirados da amostra.

O volume livre (volume do espaço vazio no interior da câmara -  $V_{cam}$ ) é feito por expansão do Hélio, admitindo que a adsorção deste pela amostra é desprezável.

Para o funcionamento normal de cargas e descargas de  $CO_2$  na amostra interessa-nos considerar o sistema ( $V_{ref} + V_{cam}$ ), as válvulas do vazio e do enchimento, e a válvula que liberta gás para a atmosfera, utilizada para despressurizar a tubagem quando a pressão é superior à pressão atmosférica.





## 4. Síntese e caracterização de porfirinas e metaloporfirinas *meso* substituídas

### 4.1 Síntese das porfirinas livres

#### 4.1.1 Síntese da *meso*-tetra-fenil-porfirina

A *meso*-tetra-fenil-porfirina (TPP) foi a primeira porfirina a ser sintetizada. Pirrol destilado (2 mL; 0,029 mol) foi adicionado gota-a-gota a uma solução com 3,1 mL de benzaldeído (0,030 mol), 80 mL de ácido propiônico e 20 mL de anidrido acético, em refluxo a 120°C. Após duas horas de refluxo suave, a 120°C, deixou-se a solução arrefecer até à temperatura ambiente, ficando em repouso durante a noite. Os cristais obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com água. Posteriormente foram secos na estufa durante a noite a 100°C.

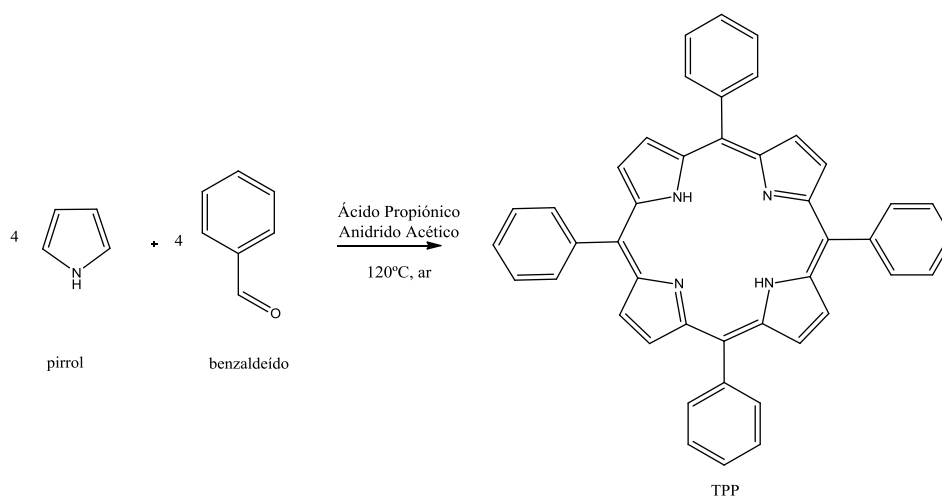


Figura 19- Reacção de síntese da TPP.

A purificação TPP é feita por oxidação da *meso*-tetra-fenil-clorina (TPC). Utilizaram-se 150 mg da porfirina sintetizada anteriormente, a qual foi adicionada a 300 mL de diclorometano (DCM) em refluxo. Adicionaram-se 40 mL de tolueno e 75 mg de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ). Deixou-se em refluxo durante cerca de 40 minutos. A reação foi controlada por espectroscopia UV-VIS. No fim da reação procedeu-se à cromatografia em alumina I usando DCM como eluente. Do eluato, os cristais de TPP foram obtidos por evaporação do DCM a 90% do volume original e com adição de etanol. Os cristais obtidos foram filtrados e secos numa estufa, a 100°C.

Obtiveram-se cristais, longos e finos de TPP, com cor violeta, com um rendimento de 17%, o que se pode considerar bom, visto que o rendimento normal para a síntese de porfirinas é entre 10 e 20%.

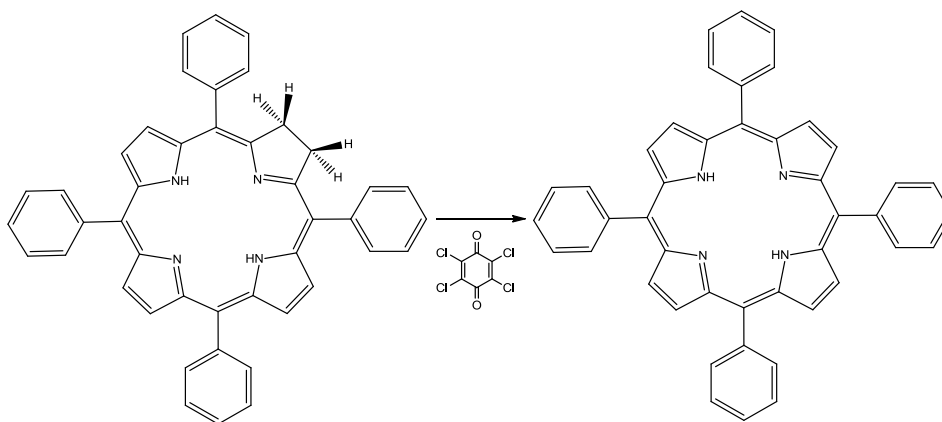


Figura 20- Oxidação da *meso*-tetra-fenil-clorina pela DDQ.

O espectro UV-Vis apresentado pela TPP encontra-se na Figura 21, no qual se observaram as seguintes bandas: Soret aos 417 nm (100%), Q<sub>IV</sub> os 515 nm (5%), Q<sub>III</sub> aos 540 nm (2%), Q<sub>II</sub> aos 590 nm (2%) e Q<sub>I</sub> aos 647 nm (2%).

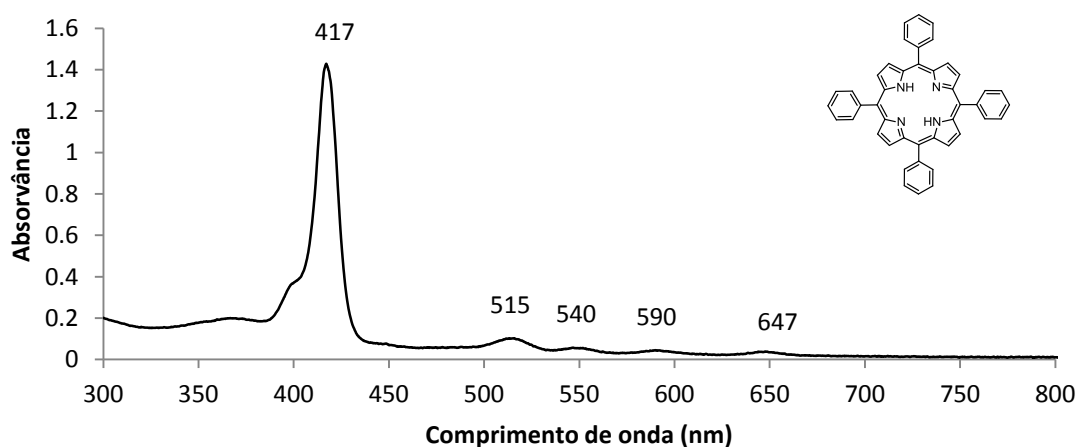


Figura 21- Espectro UV-Vis apresentado pela TPP sintetizada em diclorometano.

Recorrendo à espectrometria de massa obtivemos o espectro da Figura 22. O pico do ião molecular encontrado é de  $m/z=615,3$ , e a massa molecular da TPP é de 614,74.

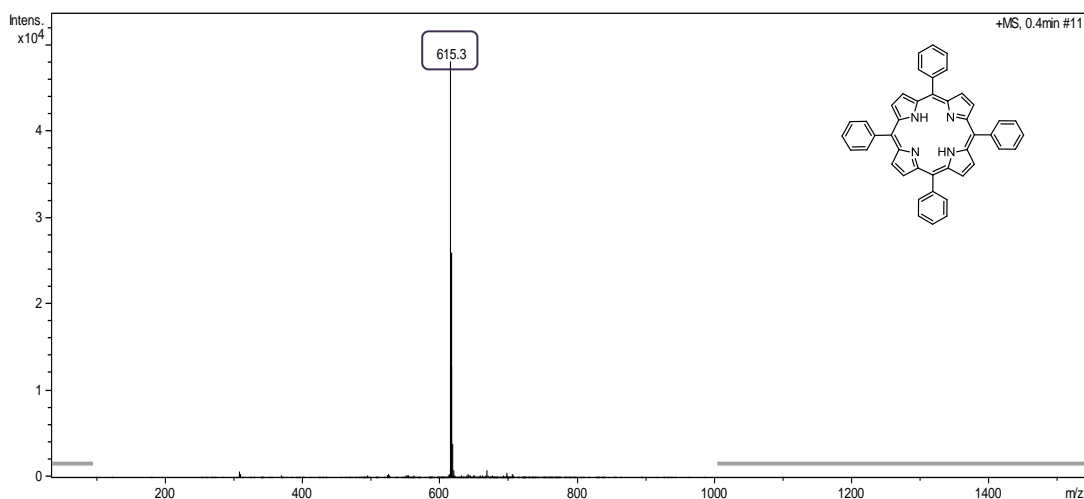


Figura 22- Espectro de massa da TPP.

O Espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN  $H^1$ ) da TPP encontra-se na Figura 23, foi feito em clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ). Encontramos a  $\delta$  8,84 ppm um singuleto correspondente aos oito  $H_\beta$  pirrólico, a  $\delta$  8,22-8,21 ppm encontra-se um duplete atribuído aos oito H na posição *orto*. A  $\delta$  7,79-7,73 ppm encontra-se um multiplete atribuído aos doze  $H_{meta}$  e  $H_{para}$ . Finalmente, a  $\delta$  -2,77 ppm está o sinal corresponde aos dois  $H_{NH}$ , no centro da porfirina<sup>42</sup>.

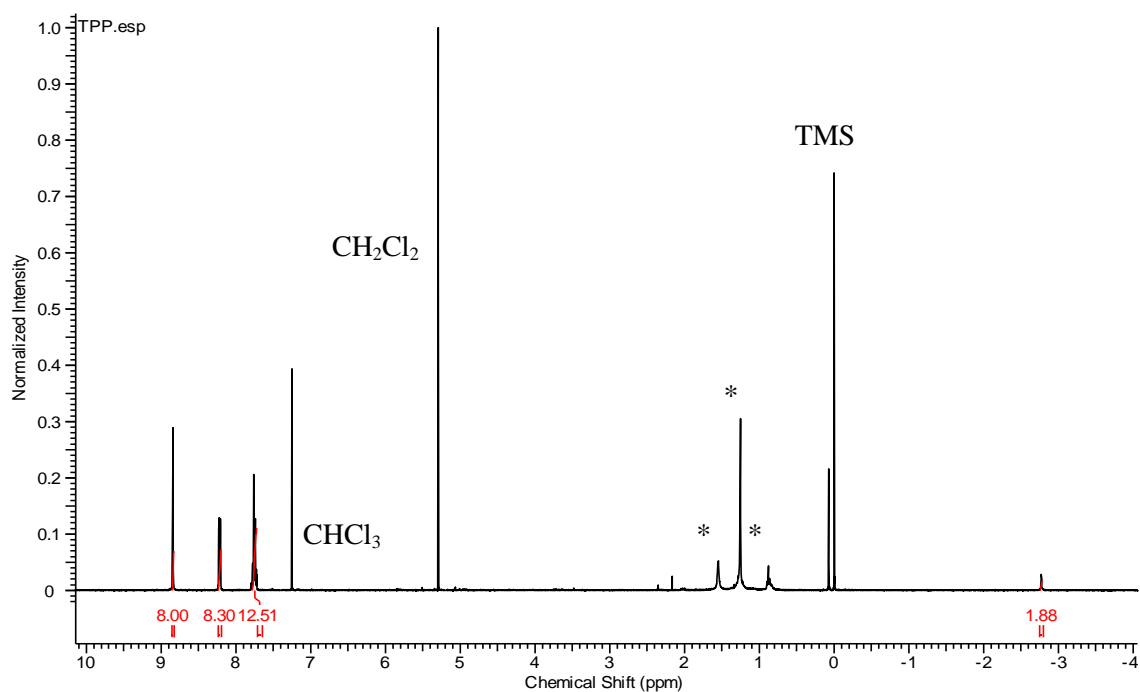


Figura 23- RMN  $H^1$  da TPP em  $CDCl_3$ .

#### 4.1.2 Síntese da *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina

Pirrol destilado (3 mL; 0,029 mol) foi adicionado gota-a-gota a uma solução com 3.667 g de 3-hidroxibenzaldeído (0,030 mol), 80 mL de ácido propiônico e 20 mL de anidrido acético, em refluxo a 120°C. Após duas horas de refluxo suave, deixou-se a solução arrefecer até à temperatura ambiente, ficando em repouso durante a noite (Figura 24). Fez-se separação por cromatografia em camada fina com recurso a placas de sílica em suporte de vidro, utilizando como eluente DCM. A *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina (T(3-OH)PP) precipitou diretamente no frasco, após ser lavada com DCM e este, evaporado. Fez-se a análise do produto por espectroscopia UV-Vis e por espectroscopia de RMN, utilizando neste caso clorofórmio deuterado como solvente. Após a purificação obtiveram-se 372 mg de T(3-OH)PP, equivalente a um rendimento de 7 %.

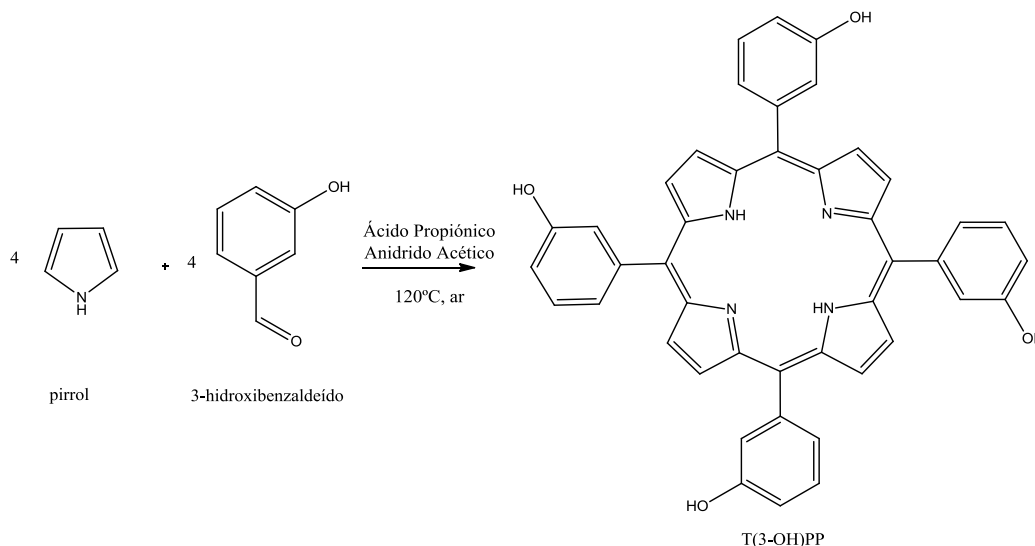


Figura 24- Reação de síntese da T(3-OH)PP, por reação de quatro moléculas de pirrol com quatro de 3-hidroxibenzaldeído.

O espectro UV-Vis apresentado pela T(3-OH)PP em DCM encontra-se na Figura 25, no qual podemos ver as bandas Soret e Q: Soret aos 418 nm (100%), Q<sub>IV</sub> aos 513 nm (10%), Q<sub>III</sub> aos 543 nm (6%), Q<sub>II</sub> aos 589 (5%) e Q<sub>I</sub> aos 650 nm (4%).

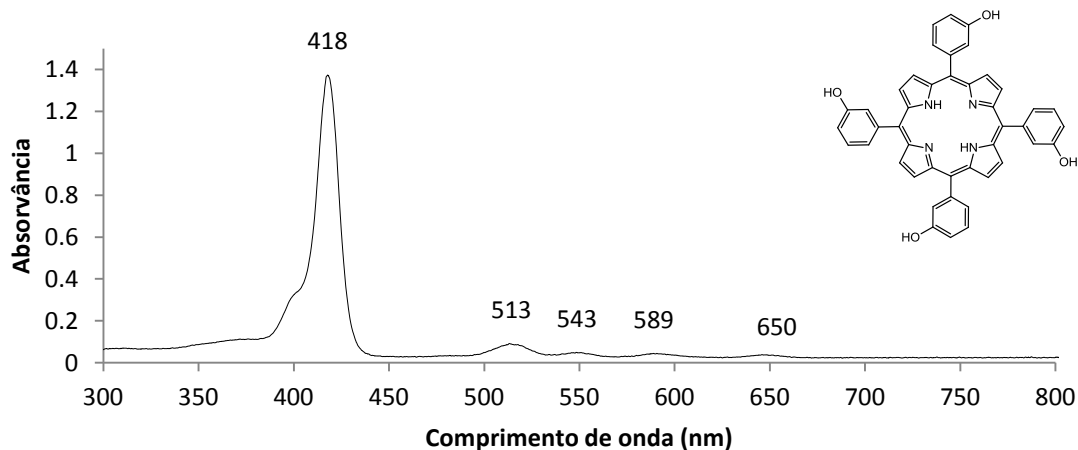


Figura 25- Espectro UV-Vis da T(3-OH)PP em diclorometano.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  encontra-se na Figura 26. Os grupos 3-hidroxifenil (Figura 27) da porfirina são equivalentes, pois esta é simétrica. O sinal correspondente aos  $\text{H}_\beta$  pirrólicos encontra-se a  $\delta$  8,93 ppm, na forma de singuleto, correspondendo a 8 prótons, a  $\delta$  8,07 ppm, singuleto, encontra-se o sinal correspondente aos 8  $\text{H}_{\text{orto1}}$  mais próximo do OH do grupo fenilo, a  $\delta$  7,96 ppm encontra-se o sinal relativo aos 8  $\text{H}_{\text{orto2}}$ , a  $\delta$  7,75 ppm está um sinal tripleto correspondente aos 8  $\text{H}_{\text{meta}}$ , a  $\delta$  7,55 ppm encontra-se o sinal duplete relativo ao  $\text{H}_{\text{para}}$ . A  $\delta$  2,39 ppm encontra-se um singuleto relativo aos 8  $\text{H}_{\text{OH}}$ . Por fim, a  $\delta$  -2,87 ppm encontra-se o sinal relativo aos H do interior do macrociclo.

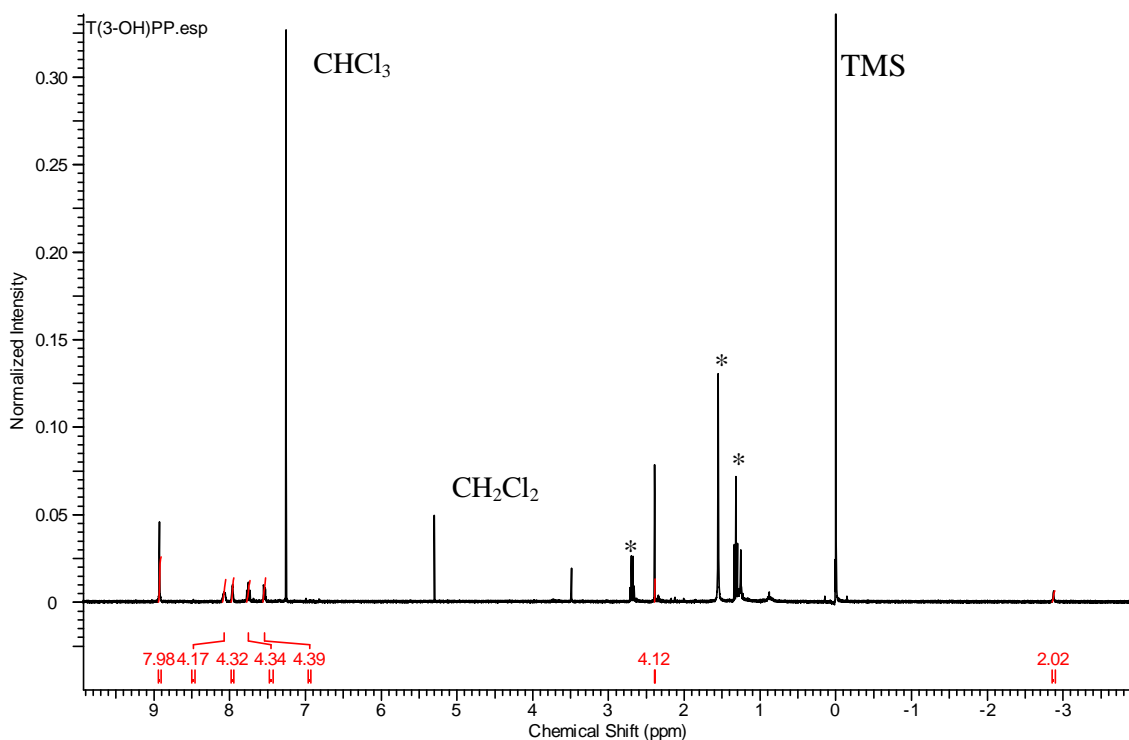


Figura 26- RMN  $^1\text{H}$  da T(3-OH)PP em  $\text{CDCl}_3$ .

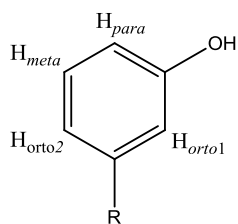


Figura 27- Representação do grupo 3-hidroxi-fenil da T(3-OH)PP, com referência aos vários hidrogénios que possuem sinal RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4.1.3 Síntese da *meso*-tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina

Para a síntese da *meso*-tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina (T(2-OH)PP), pirrol destilado (2,6 mL; 0,029 mol) foi adicionado gota-a-gota a uma solução com 2,20 mL de 2-hidroxibenzaldeído (0,030 mol), 80 mL de ácido propiónico e 20 mL de anidrido acético, em refluxo a 120°C. Após duas horas de refluxo suave, deixou-se a solução arrefecer até à temperatura ambiente, ficando em repouso durante a noite. Recorrendo ao evaporador rotativo obtivemos apenas o crude desta reação e obteve-se a T(2-OH)PP recorrendo à separação por placas de sílica gel H de 5-40 $\mu\text{m}$  utilizando DCM como eluente. O esquema de síntese encontra-se na Figura 28.

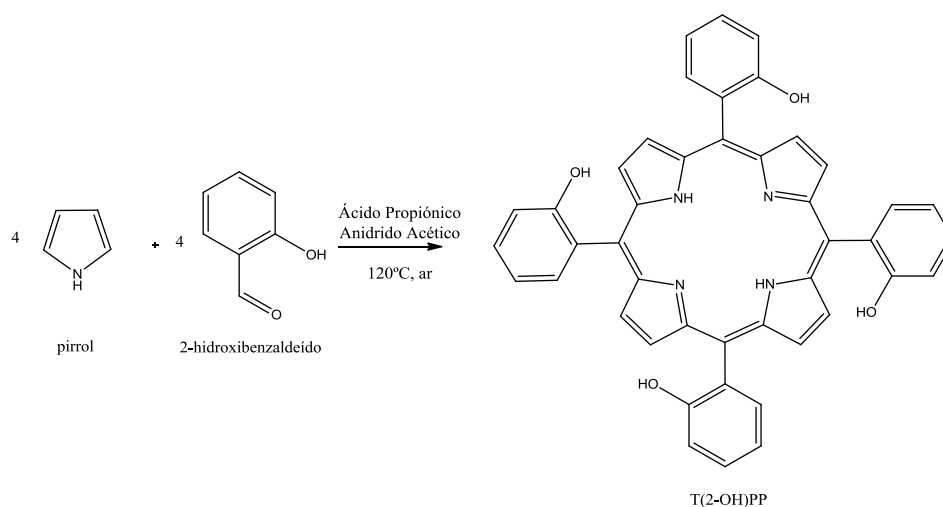


Figura 28- Reação de síntese de T(2-OH)PP, por reação entre quatro moléculas de pirrol e quatro de 2-hidroxibenzaldeído.

Obtiveram-se 434 mg de T(2-OH)PP, correspondente a um rendimento de 9%. Por análise de espectroscopia UV-Vis (Figura 29), o espectro apresenta as seguintes bandas: Soret aos 416 nm (100%),  $Q_{IV}$  aos 510 nm (6%),  $Q_{III}$  aos 543 nm (2%),  $Q_{II}$  aos 590 (2%) e  $Q_I$  aos 652 nm (2%).

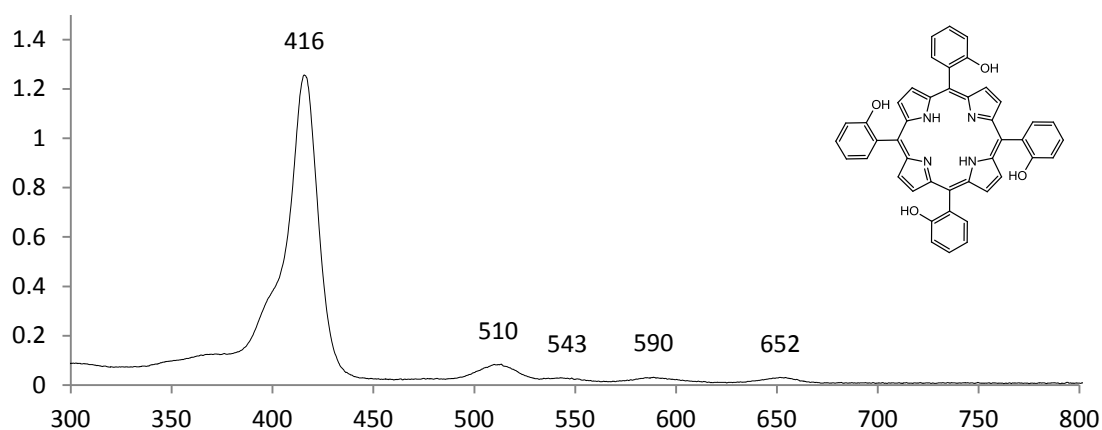


Figura 29- Espectro UV-Vis apresentado pela T(2-OH)PP em diclorometano.

A análise por espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  (Figura 30) foi realizada em  $\text{CDCl}_3$ . Os grupos 2-hidroxifenil (Figura 31) são equivalentes, uma vez que a porfirina é simétrica. O sinal relativo aos oito  $\text{H}_\beta$  encontram-se a  $\delta$  8,80 ppm na forma de singuleto, o sinal atribuído aos quatro  $\text{H}_{orto}$  poderá corresponder a 8,07 ppm na forma de singuleto, a  $\delta$  7,84 ppm o sinal poderá ser relativo aos 4  $\text{H}_{para}$ , na forma de tripleto, e entre  $\delta$  7,62 ppm o sinal poderá ser relativo aos 8  $\text{H}_{meta}$ , na forma de multipletto.

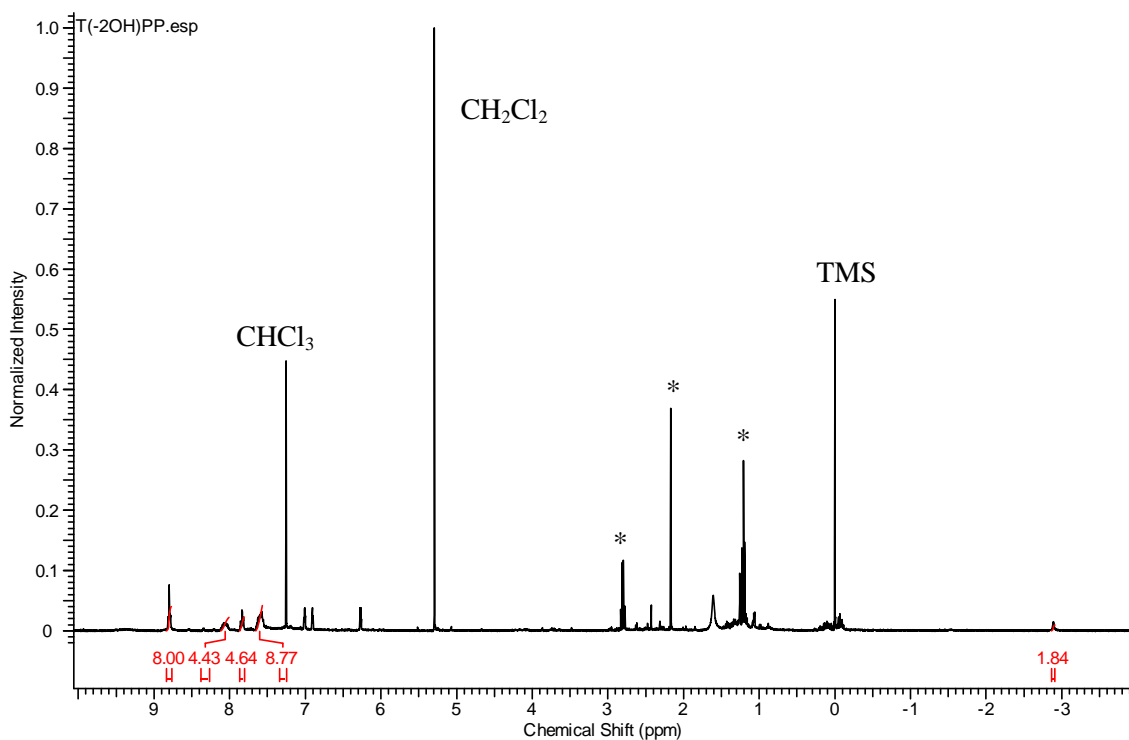


Figura 30- RMN  $^1\text{H}$  da T(2-OH)PP em  $\text{CDCl}_3$ .

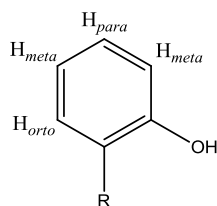


Figura 31- Representação do grupo 2-hidroxi-fenil da T(2-OH)PP, com referência aos vários hidrogénios que possuem sinal RMN  $^1\text{H}$ .

#### 4.1.4 Síntese da *meso*-tetra-3-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina

Para a síntese da *meso*-tetra-3-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina (T(3-MFP)PP), desgaseificaram-se 100 mL de DMF por 30 minutos. Adicionaram-se 0,100 g de T(3-OH)PP, 2,011 g de carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Quando a temperatura atingiu os  $75^\circ\text{C}$  adicionaram-se 0,80 mL do 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno. Deixou-se em refluxo por 20 horas. Após arrefecimento adicionaram-se 50 mL de DCM e a solução foi filtrada. Seguidamente lavou-se o filtrado duas vezes com água destilada e duas vezes com água saturada com cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), onde a fase orgânica foi sempre recuperada. Adicionou-se sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e deixou-se em repouso por 15 minutos, após os quais a solução foi filtrada novamente, e fez-se evaporação do solvente a pressão reduzida. Fez-purificação por coluna de sílica gel, obtendo-se a T(3-MFP)PP com um rendimento de 60,1%. O esquema de síntese encontra-se na Figura 32.

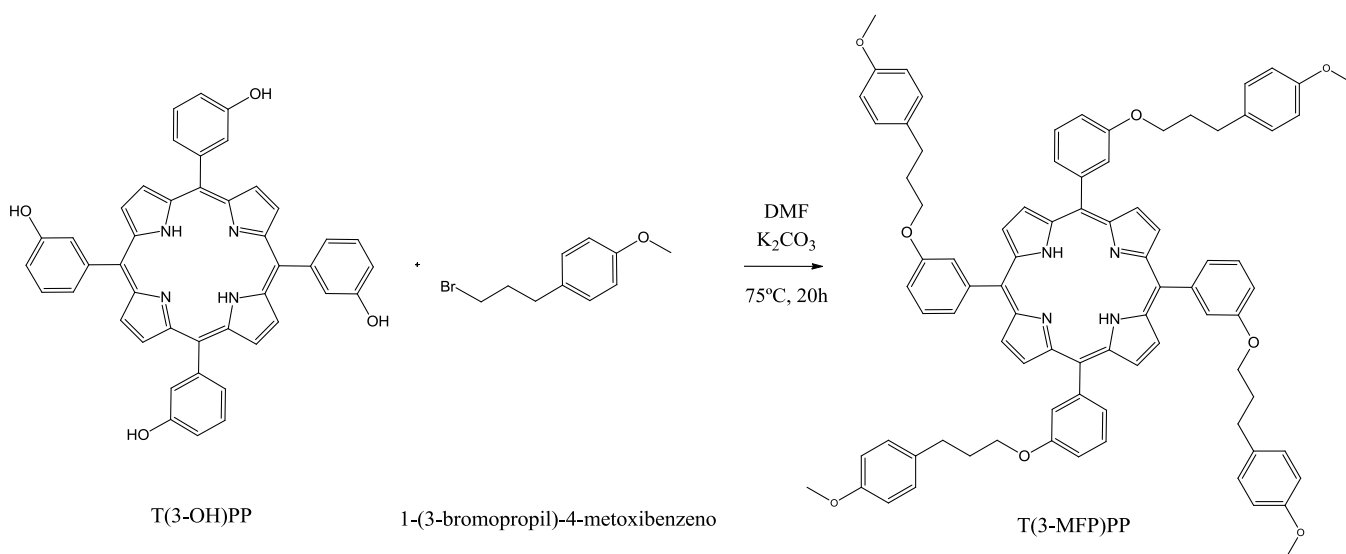


Figura 32- Reacção de alquilação da T(3-OH)PP com 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno, originando a T(3-MFP)PP.



Na Figura 33 apresenta-se o espectro UV-Vis para a T(3-MFP)PP obtido em DCM. As bandas observadas são: Soret aos 418 nm (100%), Q<sub>IV</sub> aos 513 nm (4%), Q<sub>III</sub> aos 567 nm (1%), Q<sub>II</sub> aos 589 nm (1%) e Q<sub>I</sub> aos 644 nm (0,4%).

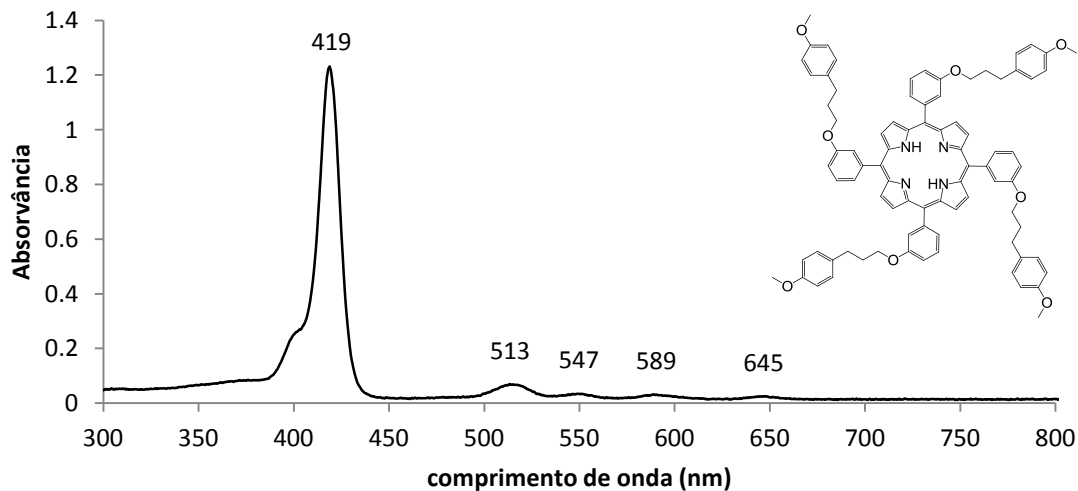


Figura 33- Espectro UV-Vis da T(3-MFP)PP obtido em diclorometano.

Fez-se análise por espectroscopia de massa, utilizando como solvente DCM e em 0,1% ácido fórmico. A massa molecular da T(3-MFP)PP é de 1271,54, e encontramos o pico de íon molecular  $m/z=1272,6$ , assinalado na figura. Ainda se podem observar picos a  $m/z= 1073,5$  e  $1179,6$ , que atribuímos a fragmentações da molécula.

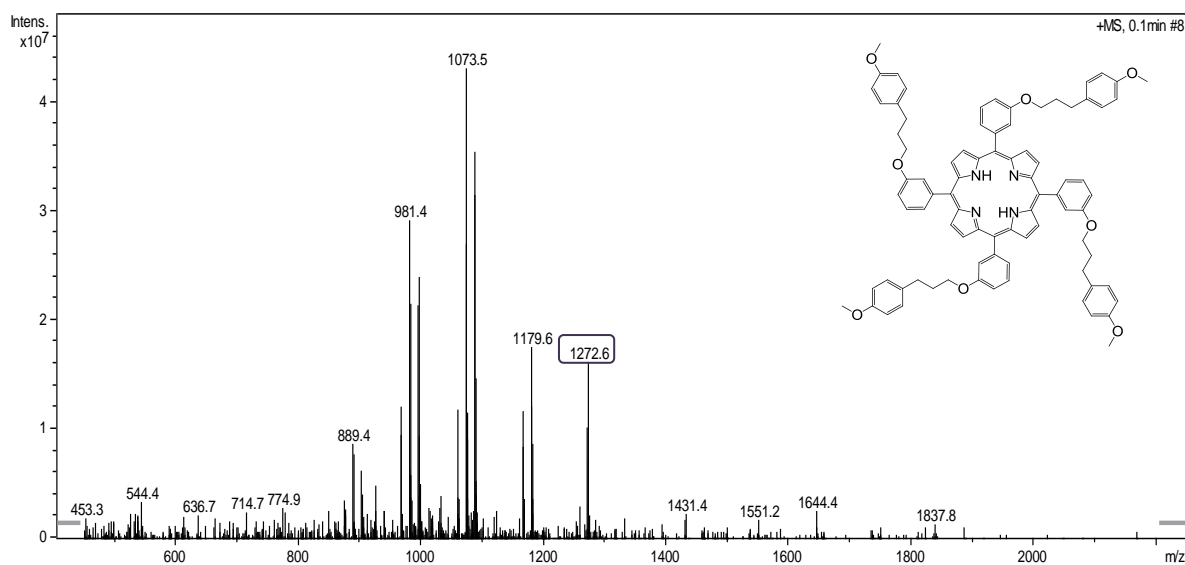


Figura 34- Espectro de massa da T(3-MFP)PP.

#### 4.1.5 Síntese da *meso*-tetra-2-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina

Para a síntese da *meso*-tetra-2-[3-(4-metoxifenil)-propiloxi]-fenil-porfirina (T(2-MFP)PP), seguiram-se os mesmos passos descrito anteriormente para a T(3-MFP)PP. O rendimento de síntese foi de 57,2%. Na Figura 35 encontra-se o esquema da reacção química que ocorre.

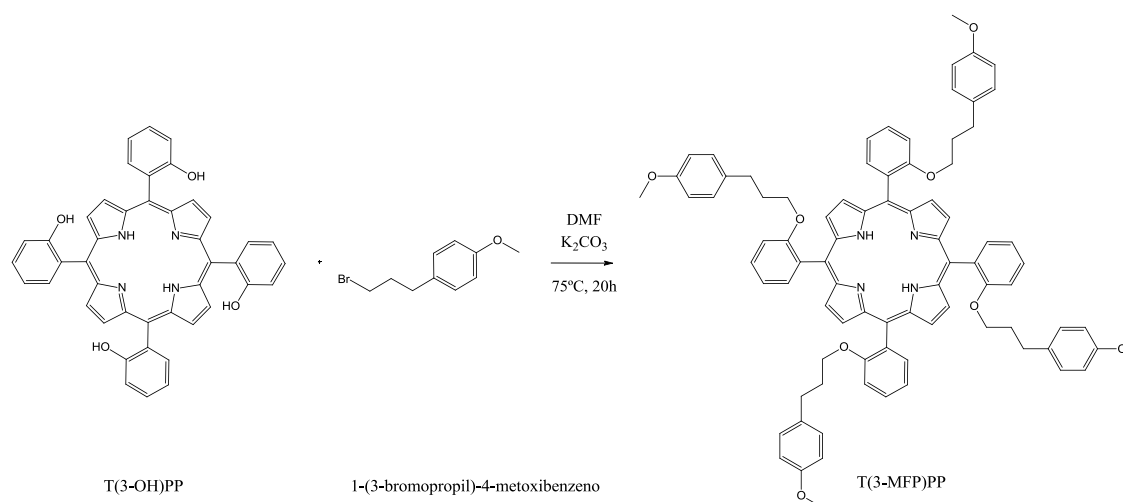


Figura 35- Reacção de alquilação da T(2-OH)PP com 1-(3-bromopropil)-4-metoxibenzeno originando a T(2-MFP)PP.

Da análise por espectroscopia UV-Vis, obtivemos o espectro da T(2-MFP)PP que se encontra na Figura 36. As bandas encontradas são as seguintes: Soret aos 419 nm (100%), Q<sub>IV</sub> aos 514 nm (5%), Q<sub>III</sub> aos 565 nm (2%), Q<sub>II</sub> aos 589 nm (2%) e Q<sub>I</sub> aos 653 nm (2%).

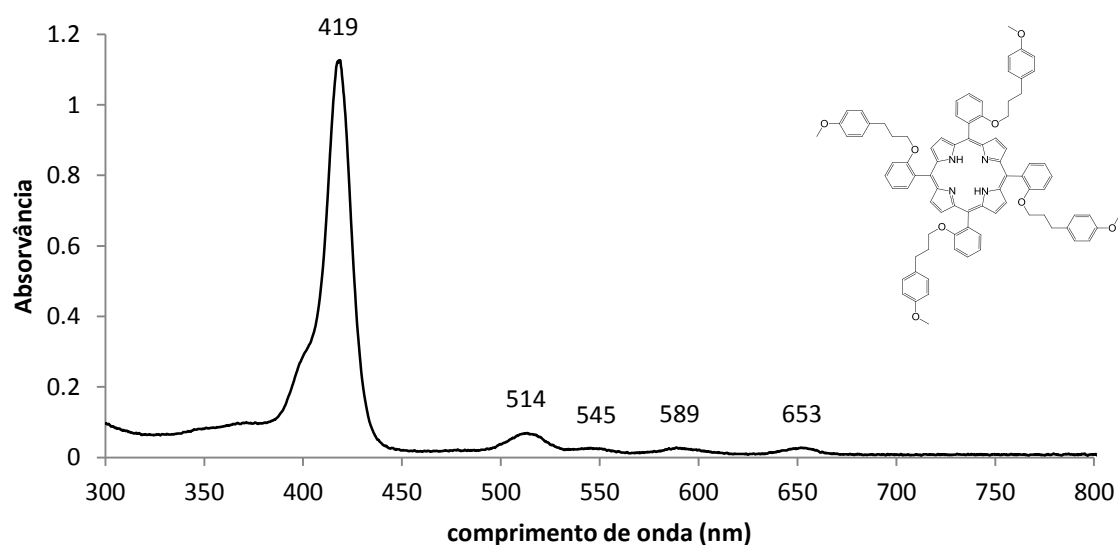


Figura 36- Espectro da T(2-MFP)PP em diclorometano.

Da análise feita por espectroscopia de massa obtivemos o espectro de massa da Figura 37. O solvente utilizado foi DCM com 0,1% ácido fórmico. Podemos verificar o pico de íon molecular de  $m/z= 1272,6$ , o qual atribuímos a T(2-MFP)PP, uma vez que a massa molecular calculada para esta molécula é de 1271,54.

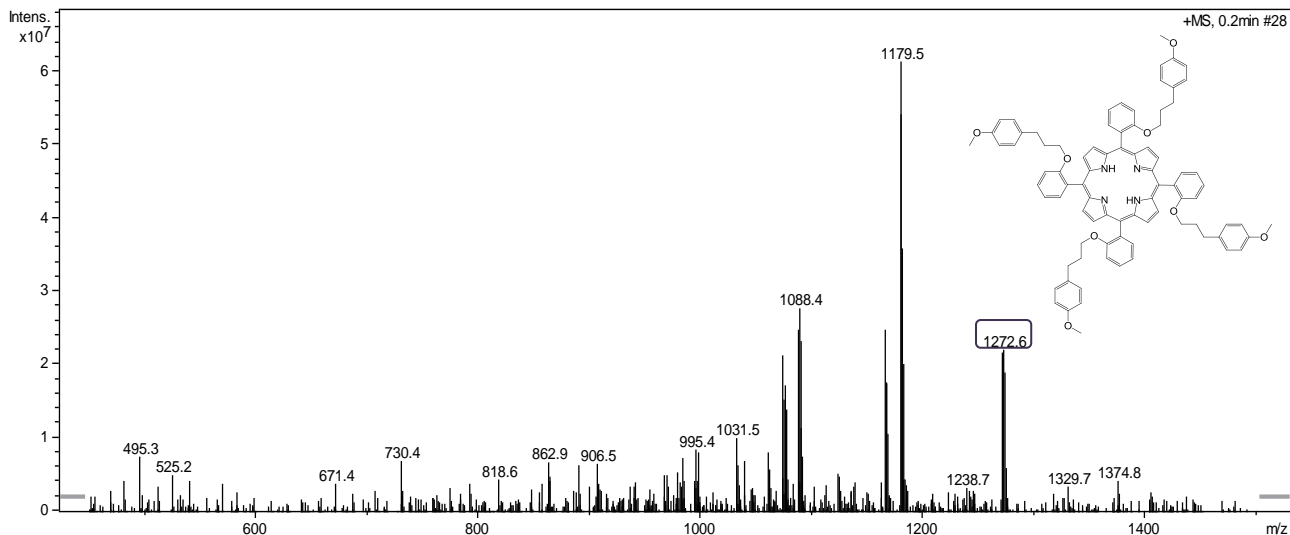


Figura 37- Espectro de massa da T(2-MFP)PP.

#### 4.1.6 Síntese da *meso*-tetra-3-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina por alquilação da T(3-OH)PP

Removeu-se o  $O_2$  com um fluxo de  $N_2$  a 100 mL de DMF durante cerca de 30 minutos. Adicionaram-se cerca de 1,800 g de  $K_2CO_3$  e 100 mg de T(3-OH)PP sintetizada anteriormente. Aqueceu-se até aos  $75^\circ C$  e adicionaram-se 0.83 mL de brometo de 2-etil-hexilo. Deixou-se em refluxo por 20 horas a  $75^\circ C$ . Depois de arrefecer, adicionaram-se cerca de 50 mL de DCM. Filtrou-se a solução e o filtrado foi lavado duas vezes com água destilada e duas vezes com água saturada com cloreto de sódio NaCl, recuperando sempre a fase orgânica. Adicionou-se  $Na_2SO_4$ . Após 15 minutos filtrou-se a solução. A recuperação das porfirinas alquiladas realizou-se recorrendo a uma cromatografia em coluna de sílica.. A última fração foi eluída com etanol. Esta porfirina foi sintetizada com rendimento de 27%.

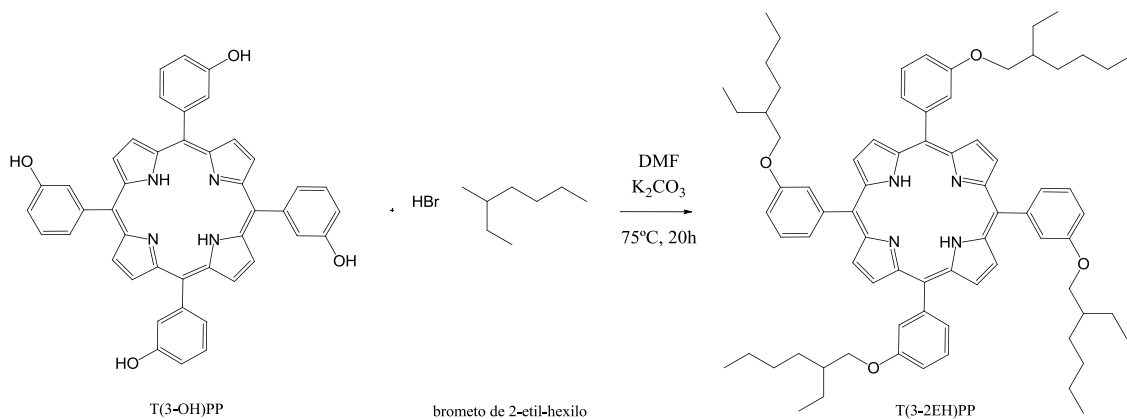


Figura 38- Reacção de alquilação da T(3-OH)PP com o brometo de 2-etil-hexilo, originando a T(3-2EH)PP.

Da análise por espectrometria de massa, obtivemos o seguinte espectro de massa, no qual se verifica a existência de um pico do ião molecular com  $m/z=1128,9$ , o que assumimos pertencer à porfirina tetra-substituída, pois o valor massa molecular teórico calculado para esta é de 1127,58.

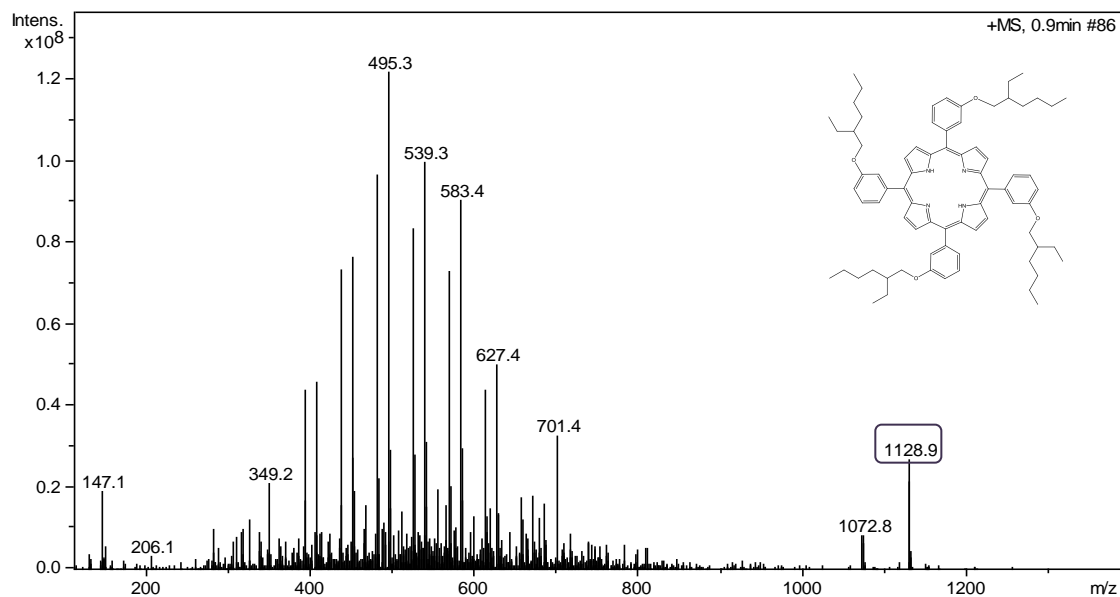


Figura 39- Espectro de Massa obtido para a T(3-2EH)PP.

## 4.1.7 Síntese da T(3-2EH)PP por condensação do 3-2-etil-hexiloxi-benzaldeído com pirrol

### 4.1.7.1 Síntese do 3-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído

Também se procedeu à síntese da T(3-2EH)PP procedendo inicialmente à alquilação do 3-hidroxibenzaldeído e posteriormente à síntese da porfirina.

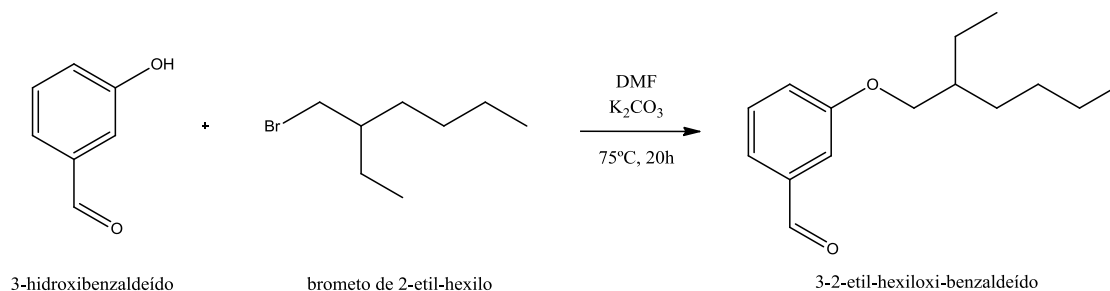


Figura 40- Reacção de alquilação do 3-hidroxibenzaldeído com brometo de 2-etil-hexilo.

Desgaseificaram-se 100 mL de DMF durante 30 minutos, com um fluxo de N<sub>2</sub>. Adicionaram-se 0,641 g de 3-hidroxibenzaldeído e 2,729 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aqueceu-se até aos 75°C e adicionaram-se 7,00 mL de brometo de 2-etil-hexilo. Ficou em refluxo durante 20 horas. Depois de arrefecer adicionaram-se 50 mL de DCM e filtrou-se a pressão reduzida. Fizeram-se lavagens com água destilada e água saturada em NaCl. Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante cerca de 15 minutos e filtrou-se. Por evaporação do solvente e purificação por coluna de sílica gel, obteve-se o 3-2-etil-hexiloxi-benzaldeído (rendimento de 58%).

### 4.1.7.2 Síntese da T(3-2EH)PP

Misturaram-se 0,894 g de 3-2-etil-hexiloxi-benzaldeído em 80 mL de ácido propiónico e 20 mL de anidrido acético. Adicionaram-se gota-a-gota 1 mL de pirrol. Ficou em refluxo a 120°C por 2 horas. Após arrefecimento adicionaram-se 50 mL de DCM deixou-se em repouso durante a noite. Para purificação recorreram-se a placas de sílica gel H de 5-40 μm. A síntese da porfirina a partir do 3-2-etil-hexiloxi-benzaldeído teve um rendimento de 9,5%.

Pela visualização do espectro UV-Vis da Figura 41, observamos as seguintes bandas: Soret aos 419 nm (100%),  $Q_{IV}$  aos 517 nm (4%),  $Q_{III}$  aos 547 nm (1%),  $Q_{II}$  aos 589 nm (1%) e  $Q_I$  aos 646 nm (0,6%).

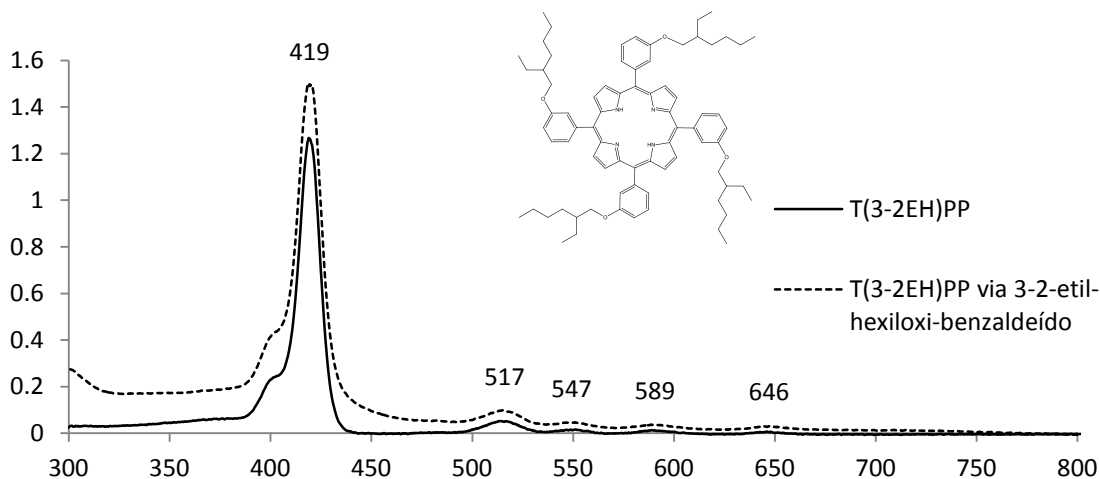


Figura 41- Espectro UV-Vis apresentado pela T(3-2EH)PP em diclorometano.

O espectro RMN  $^1\text{H}$  foi realizado em solução de  $\text{CDCl}_3$  (Figura 42). Os grupos 3-2-etil-hexiloxi-fenil (Figura 43) são equivalentes, uma vez que a porfirina é simétrica. Os sinais referentes aos oito  $\text{H}_\beta$  encontram-se a  $\delta$  8,83 ppm. O sinal que poderá corresponder aos quatro  $\text{H}_{\text{orto1}}$  e quatro  $\text{H}_{\text{orto2}}$  encontra-se a  $\delta$  7,70 ppm. Encontra-se um tripleto atribuído aos quatro  $\text{H}_{\text{meta}}$  a  $\delta$  7,59 ppm. Encontra-se ainda um duplete, correspondentes aos quatro  $\text{H}_{\text{para}}$  a  $\delta$  7,24 ppm. Os sinais correspondentes aos prótons da cadeia alquílica encontram-se desde  $\delta$  1,95 ppm até  $\delta$  0,66 ppm, excepto o sinal relativo aos quatro hidrogénios do carbono 1 da cadeia alquílica, o quais apresentam sinal a  $\delta$  3,94 ppm, na forma de duplete. Os restantes prótons da porfirina apresentam sinais a  $\delta$  8,93 ppm, correspondente ao  $\text{H}_\beta$  e  $\delta$  -2,87 ppm, correspondente ao NH.

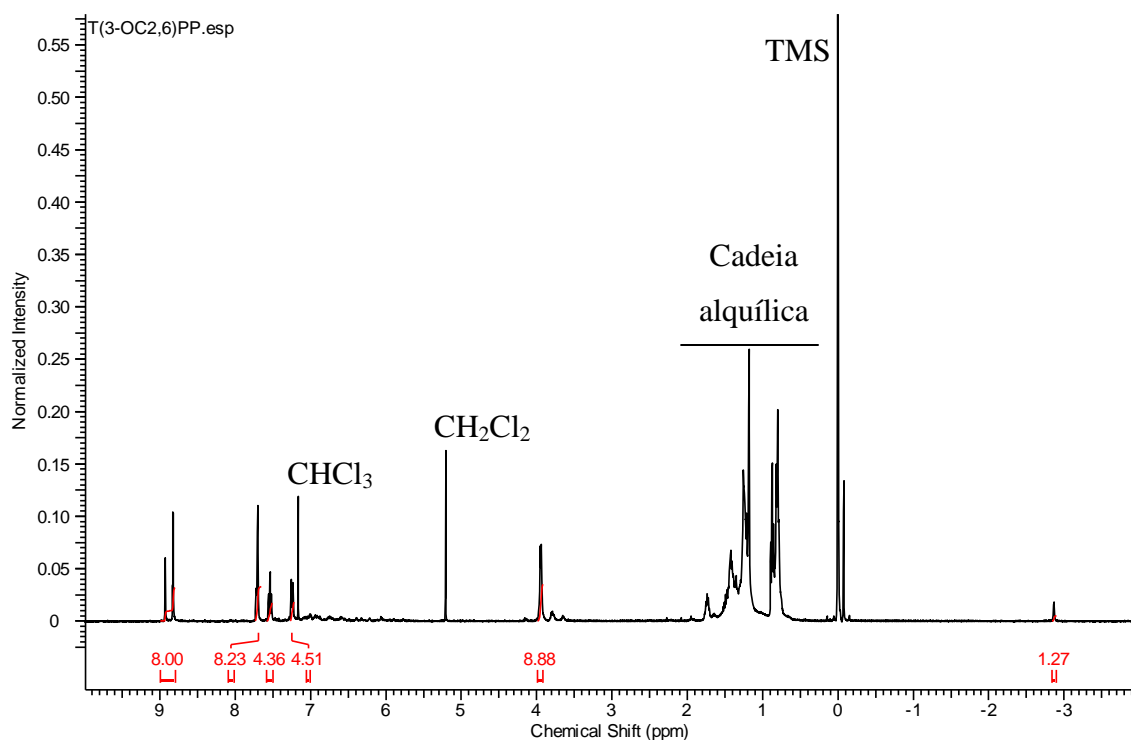


Figura 42- RMN  $^1\text{H}$  da T(3-2EH)PP em  $\text{CDCl}_3$ .

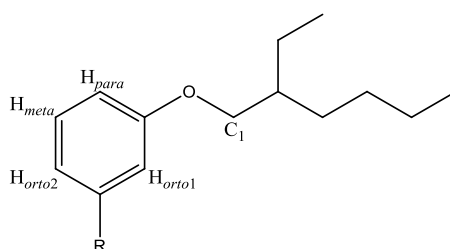


Figura 43- Grupo 3-(2-etil-hexiloxi)-fenil, presente na T(3-2EH)PP.

#### 4.1.8 Síntese da *meso*-tetra-2-(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina por alquilação da T(2-OH)PP

Para a síntese da *meso*-tetra-2-(2-etil-hexiloxi)-fenil porfirina (T(2-2EH)PP) também se recorreram a duas vias. A primeira foi, tal como descrito anteriormente para a T(3-2EH)PP, alquilando os grupos OH dos grupos fenólicos ligados à porfirina T(2-OH)PP (Figura 44), e a segunda via foi alquilar primeiro o 2-hidroxibenzaldeído, e posteriormente utilizar o aldeído alquilado e sintetizar a porfirina.

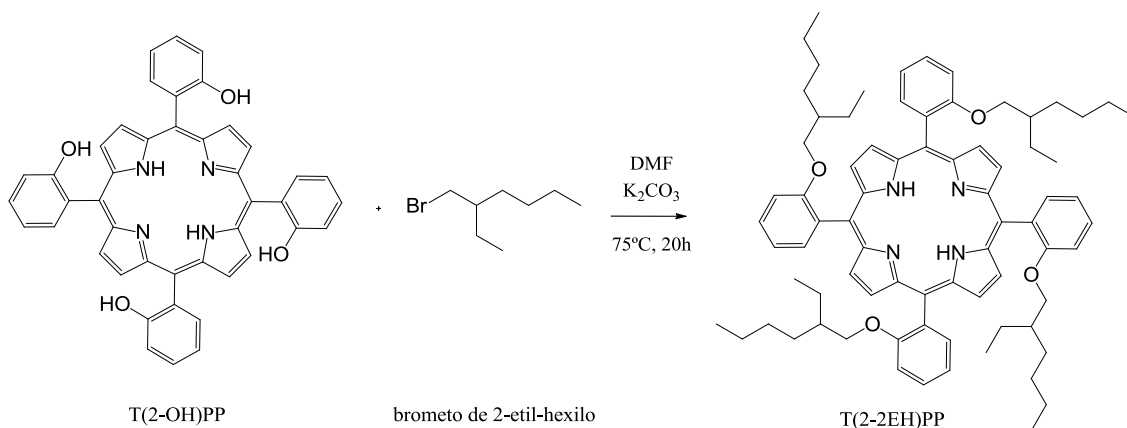


Figura 44- Reacção de alquilação da T(2-OH)PP com o brometo de 2-etil-hexilo, originando a T(2-2EH)PP.

Removeu-se o  $\text{O}_2$  com um fluxo de  $\text{N}_2$  a 100 mL de DMF durante cerca de 30 minutos. Adicionaram-se cerca de 1,800 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e 104 mg de T(2-2EH)PP sintetizada. Aqueceu-se até aos  $75^\circ\text{C}$  e adicionaram-se 0.82 mL de Brometo de 2-etil-hexilo. Deixou-se em refluxo por 20 horas a  $75^\circ\text{C}$ . O procedimento para esta síntese é o mesmo que o descrito anteriormente para a síntese da T(3-2EH)PP. A O rendimento da alquilação da porfirina inicial foi de 61,8%.

Da análise por espectrometria de massa obteve-se o espectro de massa apresentado na Figura 45. Neste, encontramos o pico de ião molecular  $m/z=1128,9$ , o qual podemos admitir que seja a T(2-2EH)PP, pois a massa molecular calculada para esta é de 1127,58.

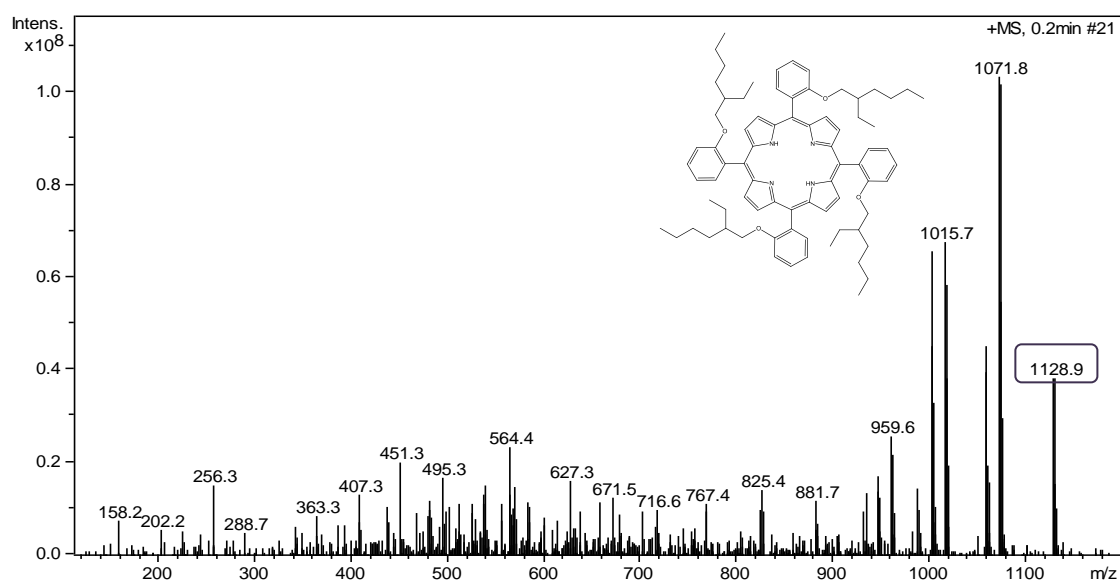


Figura 45- Espectro de massa para a T(2-2EH)PP.



## 4.1.9 Síntese da T(2-2EH)PP por condensação do 2-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído com pirrol

### 4.1.9.1 Síntese de 2-(2-etil-hexoxi)-benzaldeído

Desgaseificaram-se 100 mL de DMF durante 30 minutos com um fluxo de N<sub>2</sub>. Adicionaram-se 0,5 mL de 2-hidroxibenzaldeído e 2,751 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Aqueceu-se até aos 75°C e adicionaram-se 7,00 mL de brometo de 2-etil-hexilo. Manteve-se a mistura em refluxo durante 20 horas. Depois de arrefecer adicionaram-se 50 mL de DCM e filtrou-se a pressão reduzida. Fizeram-se lavagens com água destilada e água saturada em NaCl. Secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante cerca de 15 minutos e filtrou-se. Por evaporação do solvente, e purificação por coluna de sílica gel obteve-se o 2-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído (rendimento de 90%).

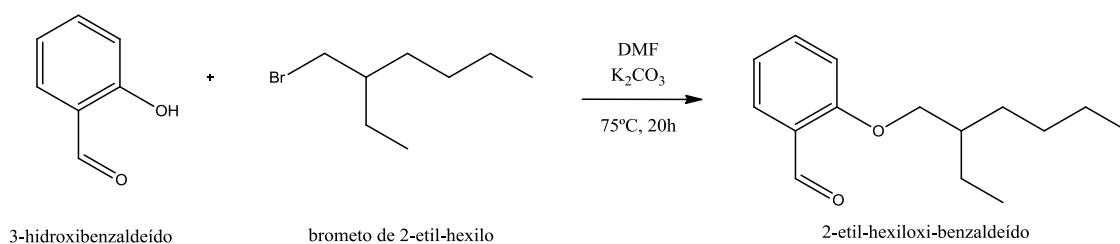


Figura 46- Reacção de alquilação do 2-hidroxibenzaldeído com brometo de 2-etil-hexilo.

### 4.1.9.2 Síntese da T(2-2EH)PP

Para a síntese da T(2-2EH)PP fez-se reagir 0,922 g de 2-(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído em 80 mL de ácido propiónico e 20 mL de anidrido acético com 1 mL de pirrol. A reacção ficou em refluxo a 120°C por duas horas. Após arrefecimento adicionara-se 50 mL de DCM e fez-se separação por placas de sílica gel H de 5-40 µm. O rendimento de síntese desta porfirina a partir do 2-etil-hexiloxi-benzaldeído foi de 9,5%.

O espectro de absorvância apresentado pela T(2-2EH)PP encontra-se na Figura 47. Como se pode observar, há coincidência das bandas da porfirina sintetizada por ambas as vias. Observam-se as seguintes bandas: Soret aos 419 nm (100%), Q<sub>IV</sub> aos 513 nm (4%), Q<sub>III</sub> aos 546 nm (2%), Q<sub>II</sub> aos 588 nm (1%) e Q<sub>I</sub> aos 645 nm (0,4%).

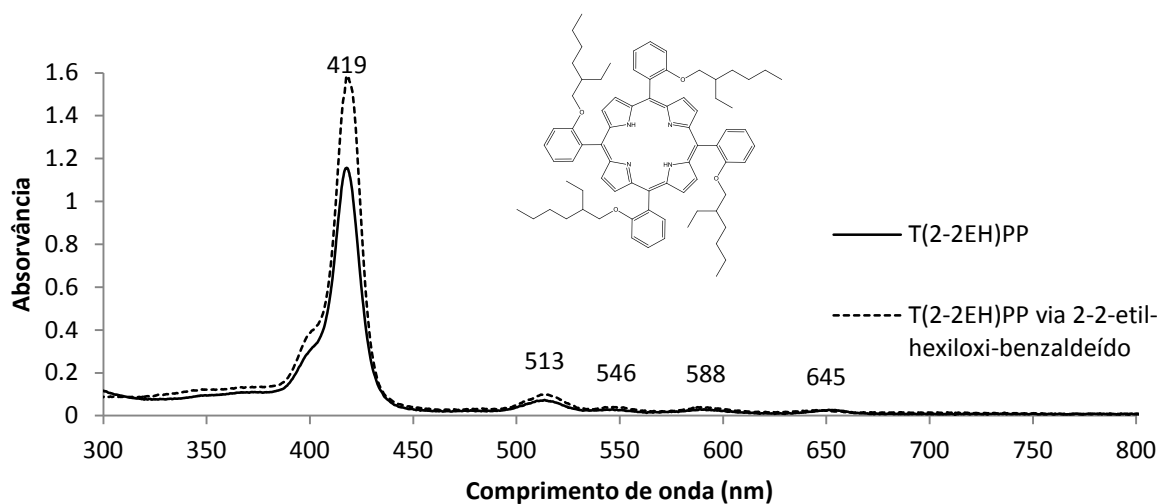


Figura 47- Espectro de absorvância apresentado pela T(2-2EH)PP em diclorometano.

O espectro RMN  $^1\text{H}$  encontra-se na Figura 48, o qual foi obtido utilizando  $\text{CDCl}_3$ . Os sinais encontrados são os seguintes:  $\delta$  8,71 ppm relativo aos oito  $\text{H}_\beta$  pirrólicos, na forma de singuleto,  $\delta$  7,93 ppm encontra-se o sinal atribuído aos quatro  $\text{H}_{orto}$ , a  $\delta$  7,71 ppm o sinal poderá corresponder aos quatro  $\text{H}_{para}$ , na forma de tripleto, a  $\delta$  7,29 ppm atribuído aos oito  $\text{H}_{meta}$ , a  $\delta$  3,77 ppm o sinal poderá corresponder aos oito H do  $\text{C}_1$  da cadeia alquílica e, por fim, a  $\delta$  -2,64 ppm o sinal relativo aos dois hidrogénios porfirínicos centrais. Os sinais correspondentes aos restantes hidrogénios da cadeia alquílica encontram-se entre  $\delta$  0,00 e 1,81 ppm. Na Figura 49 está representado o grupo 2-2-etil-hexiloxibenzeno da T(2-2EH)PP com indicação dos hidrogénios cujo sinal está aqui apresentado.

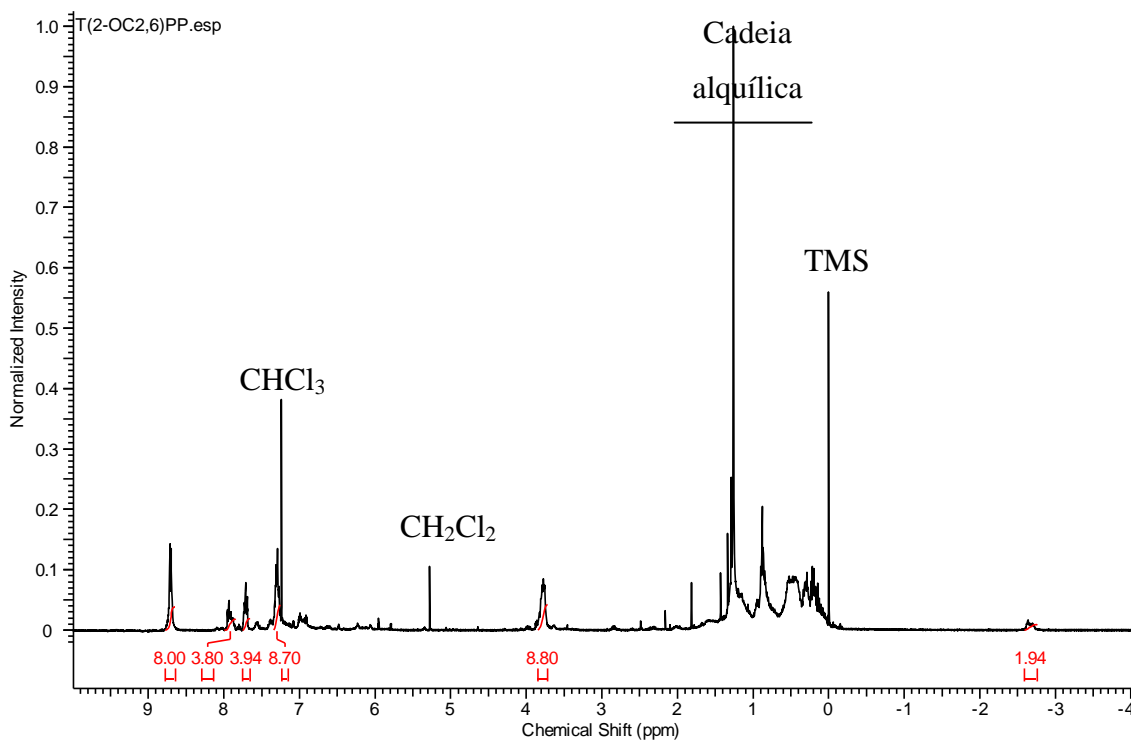


Figura 48- RMN  $^1\text{H}$  da T(2-2EH)PP em  $\text{CDCl}_3$ .

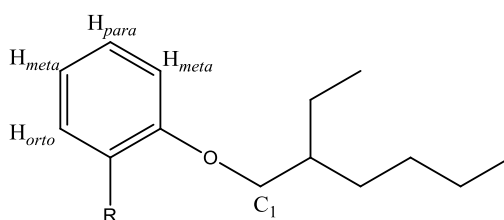


Figura 49- Grupo 2-2-etil-hexiloxi-fenilo, presente na T(2-2EH)PP.

#### 4.1.10 Síntese da *meso*-tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina

##### 4.1.10.1 Síntese do 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído

Desgaseificaram-se 100 mL de DMF durante 30 minutos com um fluxo de  $\text{N}_2$ . Adicionaram-se 0,199g de 3,5-dihidroxibenzaldeído e 1,826 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Aqueceu-se até aos  $75^\circ\text{C}$ , e adicionaram-se 4,3 mL de brometo de 2-etil-hexilo. Ficou em refluxo durante 20 horas. Depois de arrefecer adicionaram-se 50 mL de DCM e filtrou-se. Fizeram-se lavagens com água destilada e com uma solução de NaCl saturada. Adicionou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, filtrando após 15 minutos. Procedeu-se à purificação por coluna de sílica gel, com hexano durante a extracção do brometo de 2-etil-hexil e por fim com DCM:hexano para extracção do 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído. Obteve-se 0,405 g deste aldeído, correspondente a um rendimento de 77,8%.

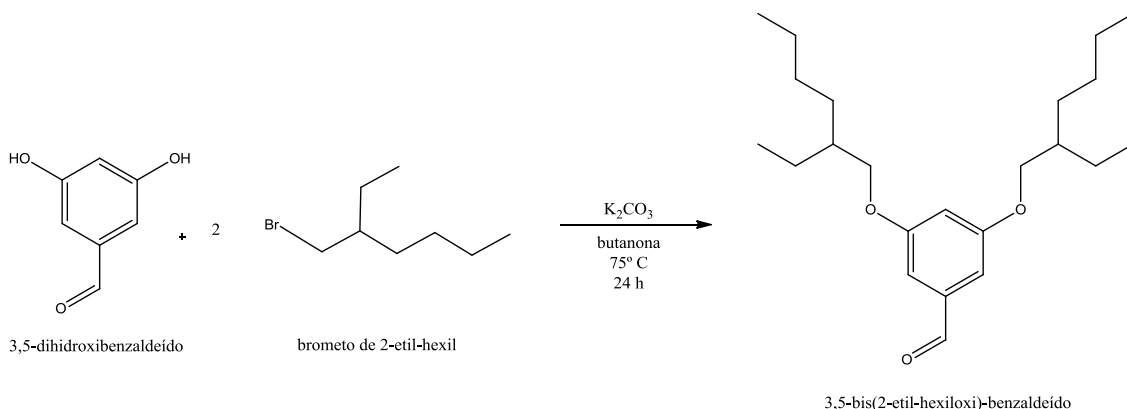


Figura 50- Reacção de alquilação do 3,5-dihidroxi-benzaldeído com o brometo de 2-etil-hexilo.

#### 4.1.10.2 Síntese da *meso*-tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina

Na síntese da *meso*-tetra-3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenil-porfirina (T3,5-2EH)PP adicionaram-se as 0,405 g de 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído, obtido na síntese anterior, a 80 mL de ácido propiónico e 20 mL de anidrido acético. Aqueceu-se até aos 120 °C e adicionaram-se 0,14 mL de pirrol previamente destilado. Deixou-se em refluxo por 2 horas. Depois de arrefecer evaporou-se o solvente e fez-se separação por placas de sílica gel H de 5-40 µm. Está representada na Figura 51 a estrutura da T(3,5-2EH)PP.

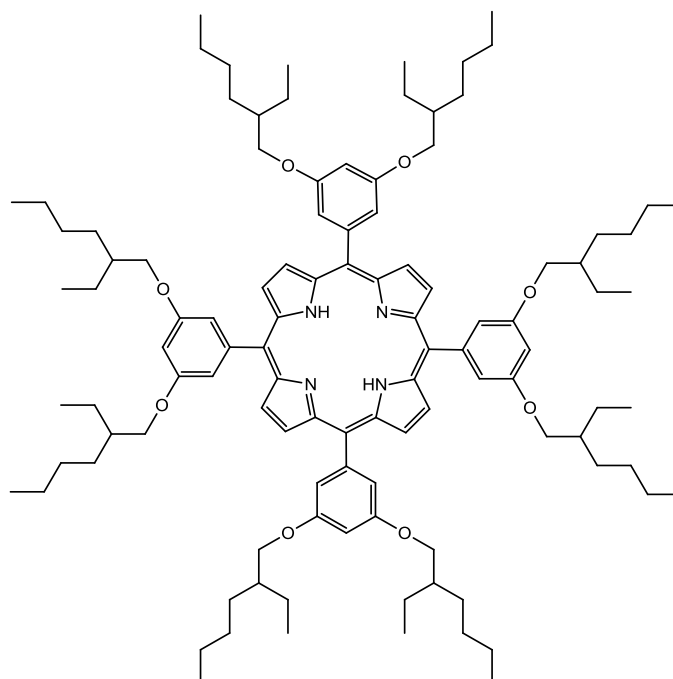


Figura 51- Estrutura da T(3,5-2-EH)PP, obtida pela reacção de pirrol com o 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-benzaldeído.

Obtiveram-se 70 mg da T(3,5-2EH)PP, o que corresponde a um rendimento de 15,3%. Pela análise por espectroscopia UV-Vis desta porfirina obteve-se o espectro da Figura 52, com as seguintes bandas: Soret aos 422 nm (100%), Q<sub>IV</sub> aos 515 nm (5%), Q<sub>III</sub> aos 553 nm (2%), Q<sub>II</sub> aos 588 (2%) e Q<sub>I</sub> aos 646 nm (1%).

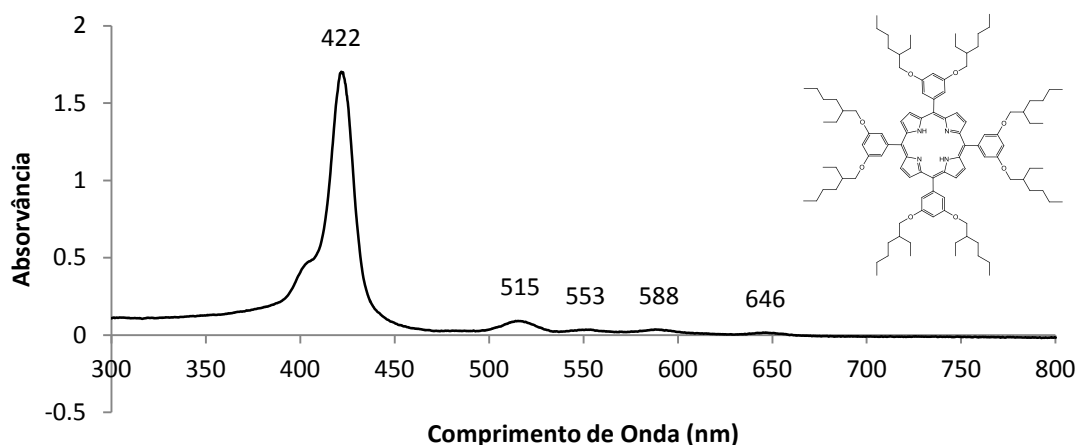


Figura 52- Espectro de absorvância apresentado pela T(3,5-2EH)PP em diclorometano.

A análise RMN <sup>1</sup>H da T(3,5-2EH)PP foi feita utilizando Tolueno deuterado (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>), uma vez que não foi possível a dissolução em CDCl<sub>3</sub>, obtendo-se o espectro da Figura 53. Temos a evidência da presença de uma porfirina uma vez que apresenta os desvios químicos característicos. A  $\delta$  -2,29 ppm surge o sinal singuleto correspondente aos prótons dois NH e o sinal correspondente aos oito H <sub>$\beta$</sub>  pirrólicos surge a  $\delta$  8,88 ppm, como singuleto.

Uma vez que esta porfirina é simétrica, todos os grupos das posições *meso* são equivalentes. Na Figura 54 está representado o grupo da posição *meso*. Os sinais correspondentes aos dezasseis H do carbono 1 encontram-se a  $\delta$  3,66 ppm e os correspondentes aos restantes prótons da cadeia alquílicas situam-se entre  $\delta$  1,90 ppm e  $\delta$  0,55 ppm. O sinal atribuído aos oito H<sub>*orto*</sub> encontra-se a  $\delta$  7,38 ppm, na forma de multiplete, e o sinal atribuído aos quatro H<sub>*para*</sub> encontra-se a  $\delta$  6,95 ppm.

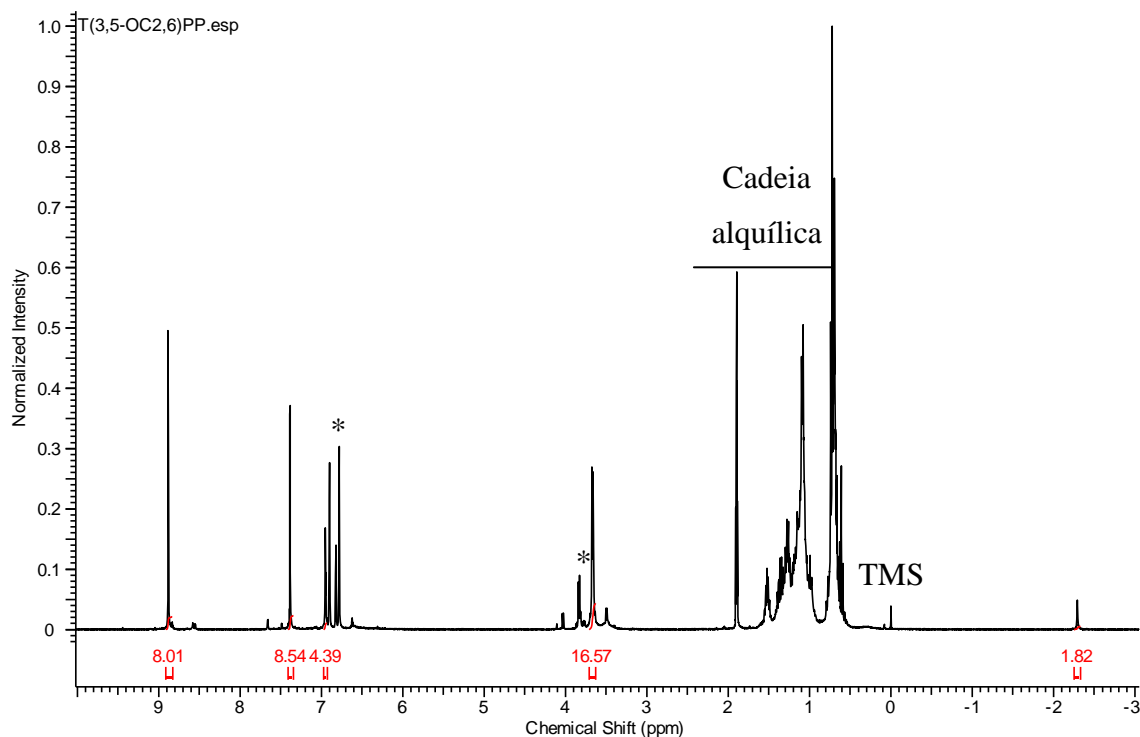


Figura 53- RMN  $^1\text{H}$  da T(3,5-2EH)PP em  $\text{C}_7\text{D}_8$ .

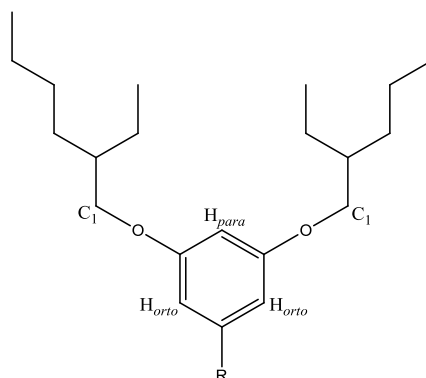


Figura 54- Grupo 3,5-bis(2-etil-hexiloxi)-fenilo presente na T(3,5-2EH)PP.

A T(3,5-2EH)PP surgiu não na forma sólida, mas apresenta uma certa viscosidade, certamente devido às cadeias longas que possui.

Estas últimas porfirinas, por terem grupos alquílicos longos nos grupos fenilo das posições *meso*, têm um aspecto viscoso ou líquido e poderão eventualmente evidenciar propriedades características de cristais líquidos. A primeira foi sintetizada em 1980<sup>43</sup>. Existe um conjunto de porfirinas líquidas descritas na literatura<sup>44,45,46</sup>. Estas porfirinas apresentam pontos de fusão muito baixos o que faz com que sejam líquidas à temperatura ambiente.

#### 4.1.11 Síntese da *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirina

Para a síntese da *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirina (NO<sub>2</sub>TPP) adicionaram-se gota-a-gota 2 mL de pirrol restilado a uma solução com 4.48 g de *p*-nitrobenzaldeído, 80 mL de ácido propiónico e 20 mL de anidrido acético, em refluxo a 120°C. Após duas horas de refluxo suave, a 120°C, deixou-se a solução arrefecer até à temperatura ambiente. O crude foi filtrado e lavado com etanol. Para melhorar o material obtido, fez-se refluxo em água, e realizou-se uma filtração a pressão reduzida.

Para a obtenção da NO<sub>2</sub>TPP lavou-se o sólido obtido anteriormente em DCM, filtrou e fez-se passar o filtrado por coluna de sílica gel, eluindo com DCM. A análise das fracções foi feita por espectroscopia UV-Vis. Lavou-se da mesma forma o sólido resultante por mais 3 vezes, fazendo passar por coluna de sílica gel de todas as vezes. Por fim, evaporaram-se das fracções de interesse o DCM, obtendo-se a NO<sub>2</sub>TPP pura. O rendimento foi de 1,23%.

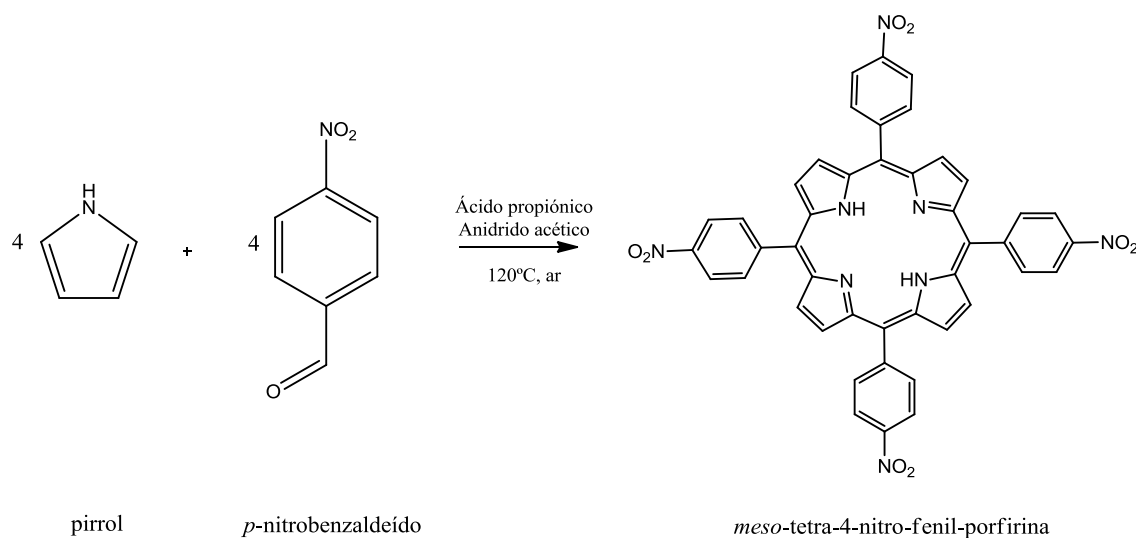


Figura 55- Reacção de síntese da *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirina.

A NO<sub>2</sub>TPP purificada apresentou o espectro UV-Vis da Figura 56. Do espectro UV-Vis, observaram-se as seguintes bandas: Soret aos 423 nm (100%), Q<sub>IV</sub> os 517 nm (8%), Q<sub>III</sub> aos 553 nm (4%), Q<sub>II</sub> aos 594 nm (4%) e Q<sub>I</sub> aos 644 nm (2%).

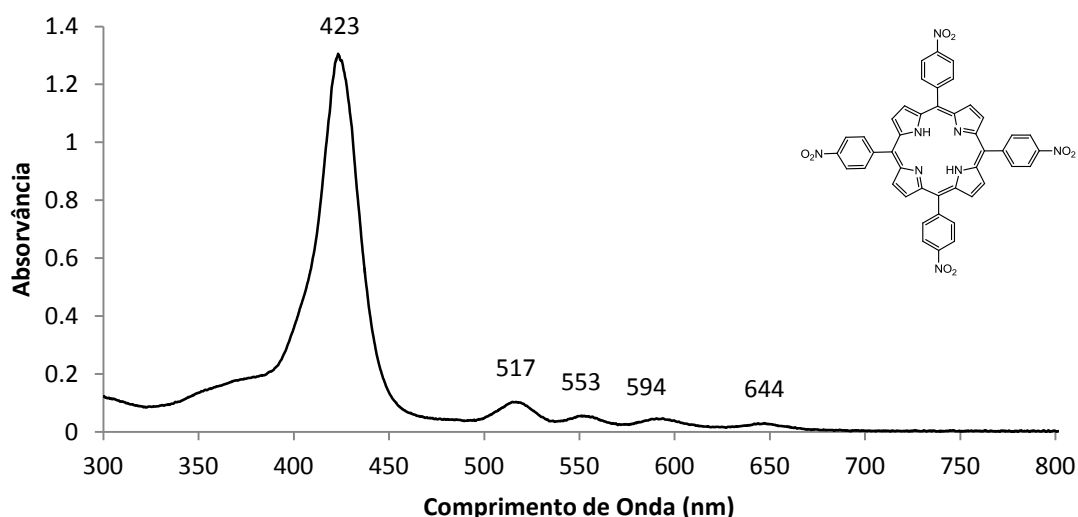


Figura 56- Espectro de Absorvância UV-Vis apresentado pela NO<sub>2</sub>TPP em diclorometano.

A análise por espectroscopia de massa da NO<sub>2</sub>TPP foi feita em DCM com 0,1% ácido fórmico. Encontramos o pico do ião molecular  $m/z=795,2$ , referente à massa molecular da NO<sub>2</sub>TPP, o qual é de 794,73 (Figura 57).

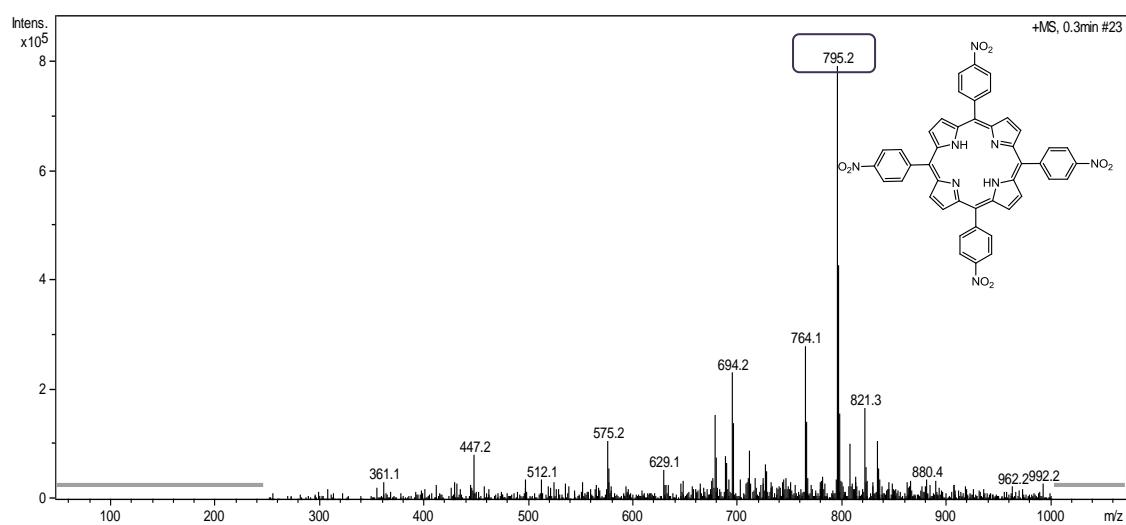


Figura 57- Espectro de Massa obtido para a NO<sub>2</sub>TPP.

O espectro RMN <sup>1</sup>H encontra-se na Figura 58. A  $\delta$  8,40 ppm encontramos um sinal referente aos oito H <sub>$\beta$</sub> , a  $\delta$  7,71 ppm temos um sinal atribuído aos oito H<sub>orto</sub> e a  $\delta$  7,53 ppm temos um sinal atribuído aos oito H<sub>meta</sub>. A  $\delta$  -2,82 ppm encontramos o sinal relativo aos 2 H <sub>$\beta$</sub>  do interior do macrociclo, ligados aos átomos de azoto.



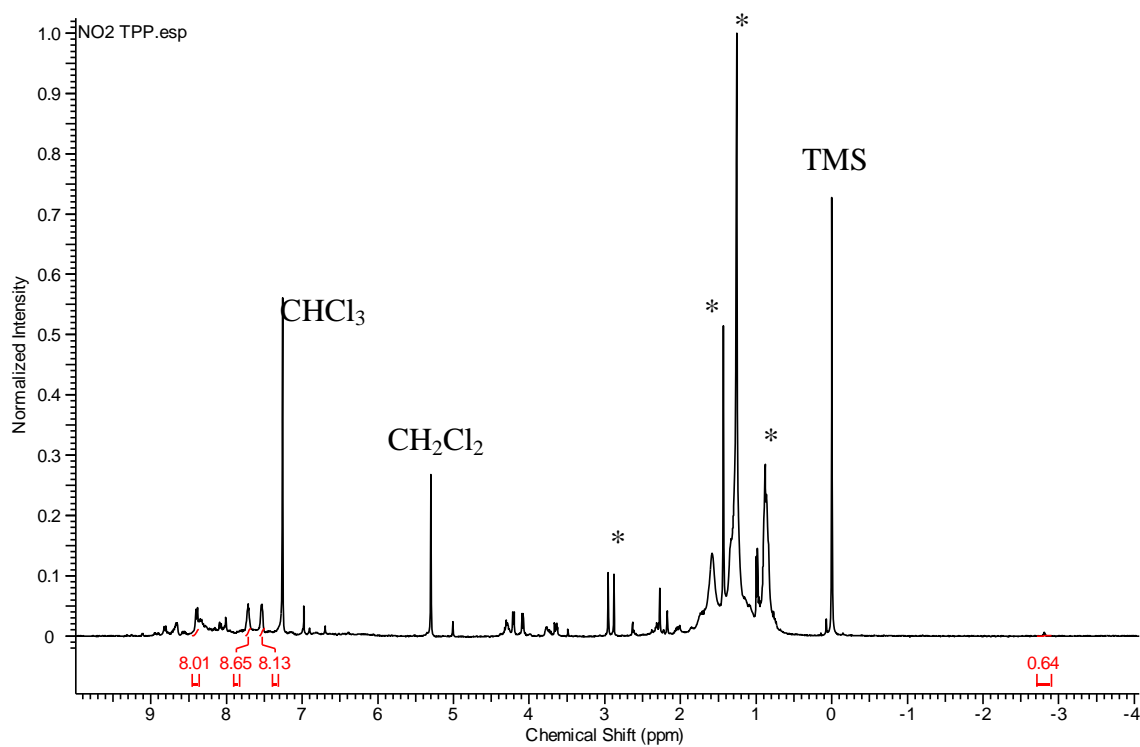


Figura 58- RMN <sup>1</sup>H da NO<sub>2</sub>TPP em CDCl<sub>3</sub>.

#### 4.1.12 Síntese da *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirina

A síntese da *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirina (NH<sub>2</sub>TPP) fez-se por redução da NO<sub>2</sub>TPP.

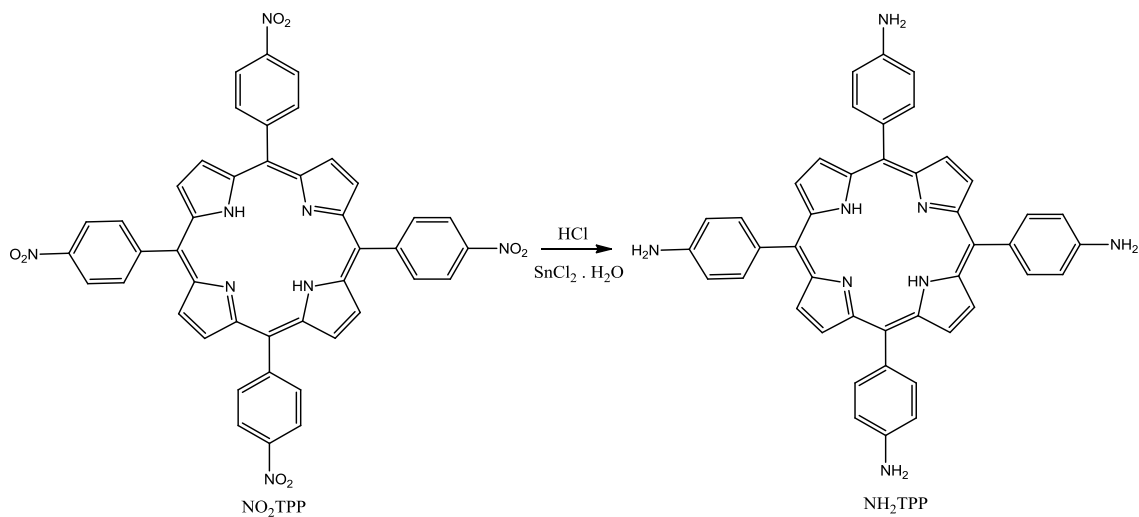


Figura 59- Reacção de redução da NO<sub>2</sub>TPP, originando a NH<sub>2</sub>TPP.

Colocaram-se 200 mg de  $\text{NO}_2\text{TPP}$  sintetizada anteriormente em 40 mL de Ácido Clorídrico (HCl) (37-39%). Adicionaram-se 5 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e deixou-se em refluxo a  $65^\circ\text{C}$  por 1 hora e 30 minutos. Depois de arrefecer, adicionaram-se 30 mL de água, e fez-se adição de amônia (25%) gota-a-gota até que o pH fique entre 7 e 8, o que se verifica pela alteração da cor da solução. Fez-se filtração a pressão reduzida. Ao filtrado adicionou-se acetona, e procedeu-se a uma extracção líquido-líquido, com DCM, para recuperar a  $\text{NH}_2\text{TPP}$ , a qual fica na fase orgânica.

A síntese da  $\text{NH}_2\text{TPP}$  fez-se por redução da  $\text{NO}_2\text{TPP}$ , com um rendimento de 61%.

O espectro UV-Vis obtido para esta porfirina foi realizado em acetonitrilo, sendo apresentado na Figura 60. Do espectro UV-Vis, observaram-se as seguintes bandas: Soret aos 428 nm (100%),  $\text{Q}_{\text{IV}}$  os 523 nm (10%),  $\text{Q}_{\text{III}}$  aos 563 nm (10%),  $\text{Q}_{\text{II}}$  aos 598 nm (6%) e  $\text{Q}_{\text{I}}$  aos 654 nm (6%).

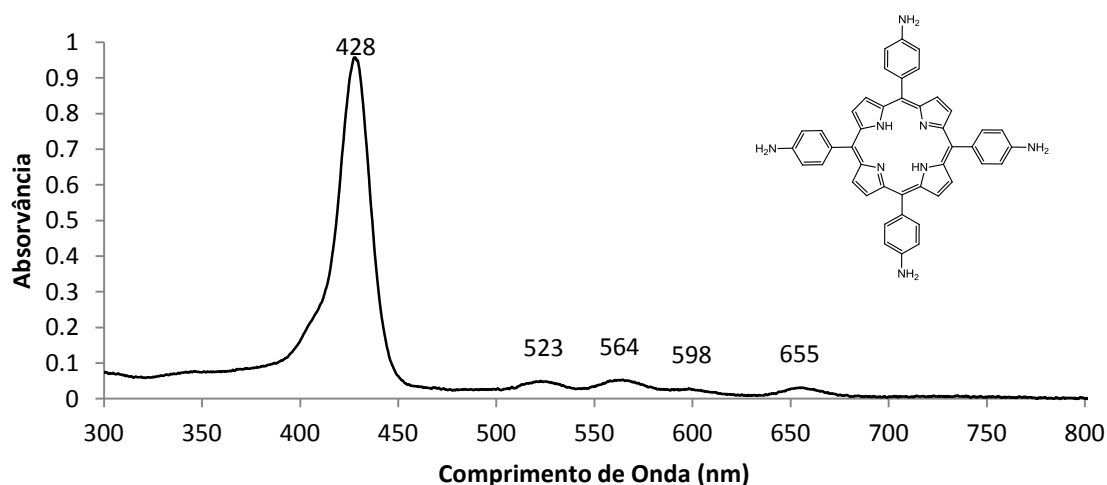


Figura 60- Espectro de Absorvância UV-Vis apresentado pela  $\text{NH}_2\text{TPP}$  em acetonitrilo.

O espectro de massa obtido para a  $\text{NH}_2\text{TPP}$  encontra-se na Figura 61, obtido em DCM. Possui um pico de ião molecular  $m/z=675,4$ , correspondente à  $\text{NH}_2\text{TPP}$ , a qual possui uma massa molecular de 674,79.

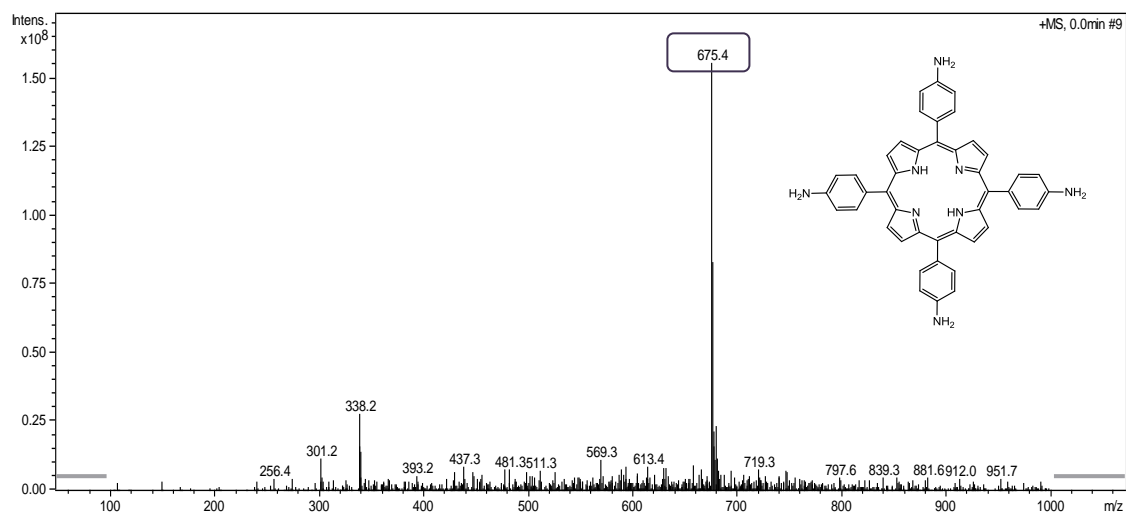


Figura 61- Espectro de Massa da NH<sub>2</sub>TPP.

O espectro RMN <sup>1</sup>H da NH<sub>2</sub>TPP obteve-se em solução de CDCl<sub>3</sub> (Figura 62). A δ 8,90 ppm encontramos um singuleto relativo aos oito H<sub>β</sub> pirrólicos, a δ 8,00 ppm encontra-se um sinal duplete atribuído aos oito H<sub>orto</sub> e a δ 7,07 ppm encontra-se outro duplete, atribuído aos oito H<sub>meta</sub>. O sinal que poderá corresponder aos oito H<sub>NH2</sub> encontra-se na forma de singuleto a δ 4,02 ppm, na forma de singuleto. Por fim, a δ -2,71 ppm encontra-se um siguleto relativo aos dois H do centro da porfirina.

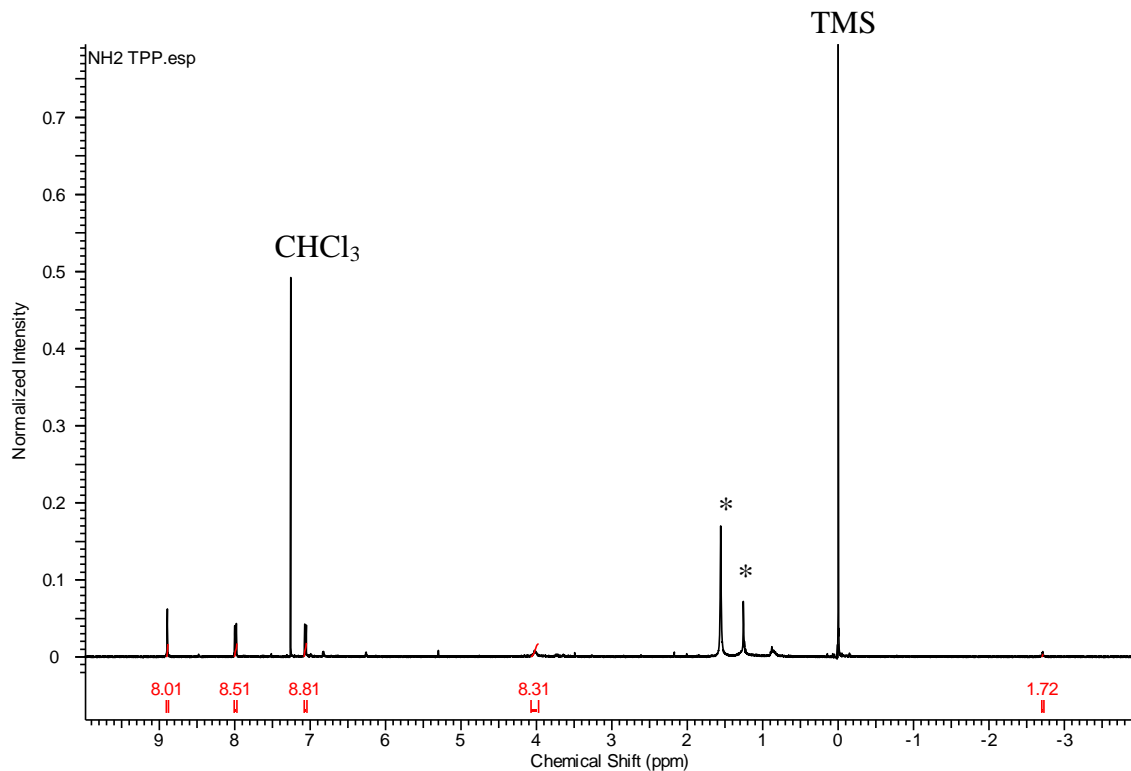


Figura 62- RMN <sup>1</sup>H da NH<sub>2</sub>TPP em CDCl<sub>3</sub>.

## 4.2 Sínteses dos complexos metálicos de cobalto (II)

Nas metaloporfirinas pelo menos um dos pares de electrões dos átomos de azotos centrais são partilhados com um metal, actuando como ácido de Lewis. O metal não coordena apenas com os pares de electrões dos átomos de Azoto mas também substitui os dois átomos de hidrogénio dos pirróis, havendo assim partilha de mais dois pares de electrões.

As porfirinas complexadas com cobalto não apresentam fluorescência. O espectro da porfirina sofre alterações ao nível da Soret e das bandas Q. A Soret pode sofrer um desvio, e as quatro bandas Q passam a ser duas que também poderão ser denominadas de bandas  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo a primeira observada para comprimentos de onda mais altos.

### 4.2.1 Síntese do *meso*-tetra-fenil-porfirinato de cobalto (II)

Dissolveram-se 0,113 g de TPP em 50 mL de DMF. Para a metalação utilizou-se o sal cloreto de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com um excesso de 50 vezes (1,006 g). Deixou-se em refluxo a  $150^\circ\text{C}$  com agitação durante 4 horas. A reação foi controlada por espectroscopia UV-Vis e TLC. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e para a precipitação da porfirina acrescentou-se água. Deixou-se repousar durante a noite, pois o *meso*-tetra-fenil-porfirinato de cobalto II (Co-TPP) precipita diretamente no balão. Filtrou-se com um filtro de placa porosa G3. Os cristais foram secos na estufa, a  $100^\circ\text{C}$ .

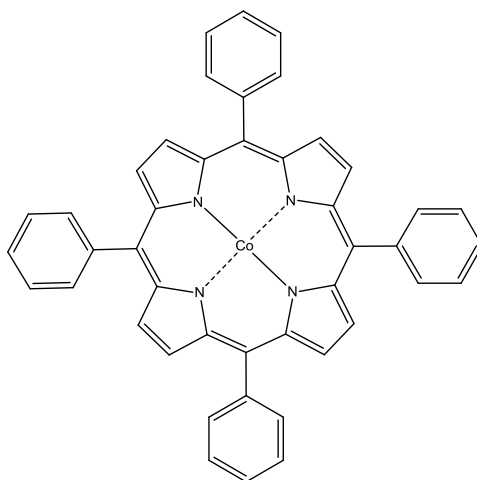


Figura 63- TPP com o centro metálico de Cobalto: Co-TPP.

Na Figura 64 encontra-se representado o espectro UV-Vis apresentado pela Co-TPP. Como podemos verificar, aparece a banda Soret e as duas bandas Q características da porfirina metalada: Soret aos 414 nm (100%), Q<sub>II</sub> aos 533 nm (8%) e Q<sub>I</sub> aos 672 nm (4%).

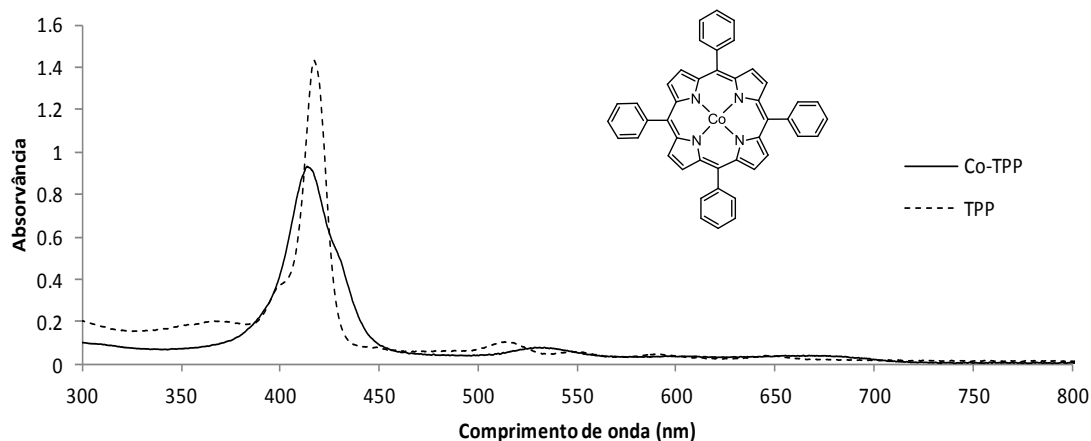


Figura 64- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-TPP em DMF.

Por espectroscopia de massa, obtivemos o espectro de massa da Figura 65. Encontramos um pico de íon molecular com  $m/z=671,2$  correspondente à Co-TPP, pois a massa molecular calculada para a mesma é de 671,65.

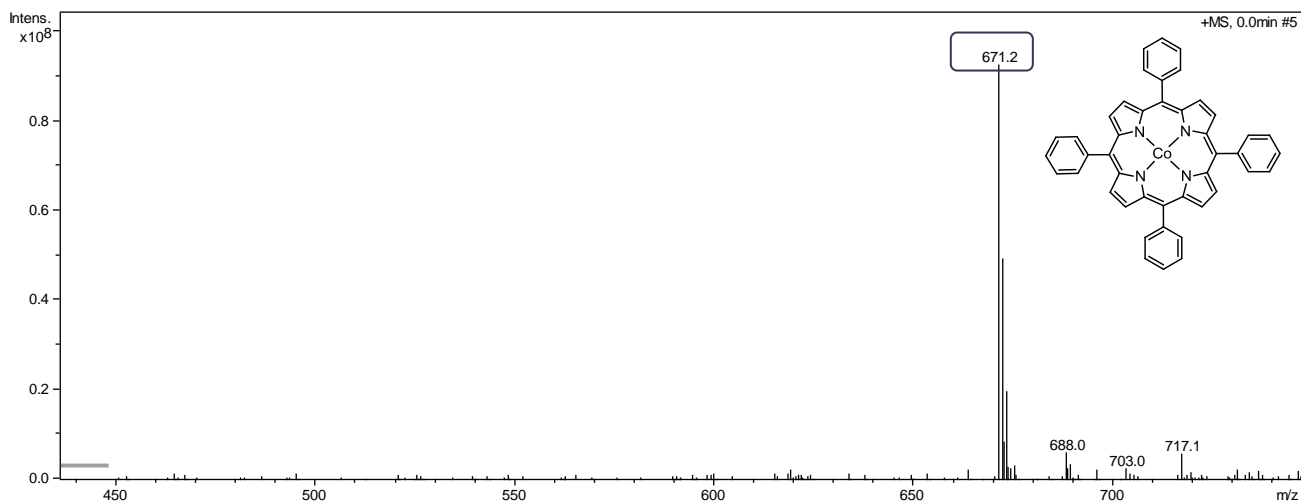


Figura 65- Espectro de massa obtido para a Co-TPP.

#### 4.2.2 Síntese do *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirinato de cobalto (II)

Desgaseificaram-se 50 mL de DMF com um fluxo de N<sub>2</sub> e acrescentaram-se 0,076 g de T(3-OH)PP e 1,309 g de CoCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O. Deixou-se em refluxo por 4 horas e posteriormente em repouso, deixando arrefecer. Acrescentou-se água, para precipitar a

porfirina complexada e filtrou-se recorrendo a um filtro de placa porosa G3. Colocou-se na estufa a 100°C para secar os cristais. O precipitado que ficou retido no filtro foi analisado por UV-Vis, dissolvendo em DCM. O filtrado também possuía porfirina, pelo que se procedeu a uma extracção líquido-líquido, utilizando DCM e água destilada. A porfirina ficou na fase orgânica, a partir da qual, por evaporação do solvente se recuperou o *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirinato de cobalto II (Co-T(3-OH)PP).

O espectro UV-Vis apresentado pela Co-T(3-OH)PP encontra-se na Figura 66, o qual foi obtido utilizando DMF como solvente. Como é possível verificar houve uma deslocação para a direita e a conversão das quatro bandas Q em duas: Soret aos 431 nm (100%), Q<sub>II</sub> aos 546 nm (8%) e Q<sub>I</sub> aos 591 nm (3%).

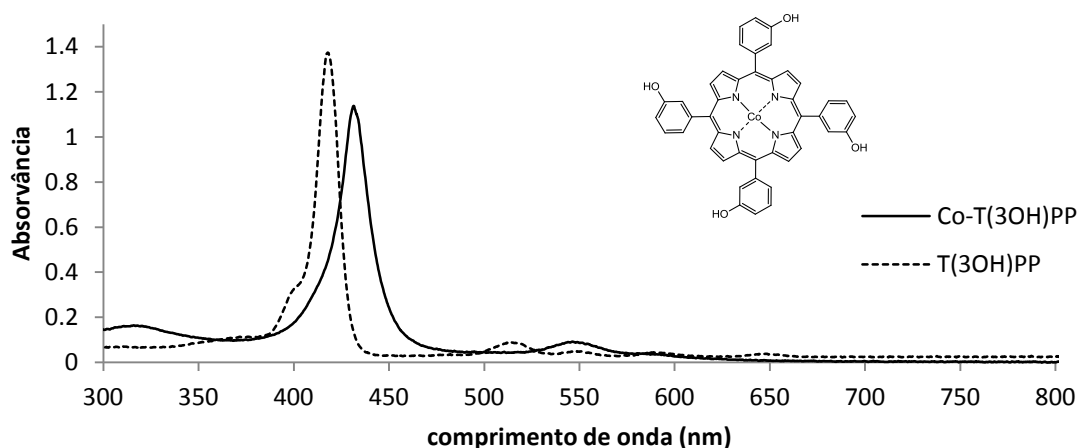


Figura 66- Espectro UV-Visível apresentado pela Co-T(3-OH)PP em DMF, com o espectro da T(3-OH)PP sobreposto para comparação.

#### 4.2.3 Síntese do *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirinato de cobalto (II)

Pesaram-se 0,097 g de NO<sub>2</sub>TPP e colocaram-se em cerca de 50 mL de DMF degaseificada com N<sub>2</sub>. Pesaram-se ainda 1,497 g de CoCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O e adicionaram-se à solução. Ficou em refluxo durante 4 horas a 150°C. A precipitação deu-se acrescentando água e deixando em repouso. Filtrou-se a pressão reduzida.

O *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirinato de cobalto II (Co-NO<sub>2</sub>TPP) obteve-se com um rendimento de 75%. A solubilidade desta porfirina é nula em grande parte dos solventes orgânicos. Conseguimos apenas solubilizá-la em DMF e DMSO. Assim sendo, foi o DMF o solvente utilizado para obtenção do espectro UV-Vis apresentado na

Figura 67. Foi apresentado na mesma figura o espectro UV-Vis da NO<sub>2</sub>TPP para possibilitar a comparação. Obseva-se a Soret aos 426 nm (100%), Q<sub>II</sub> aos 537 nm (3%) e Q<sub>I</sub> aos 583 nm (1%).

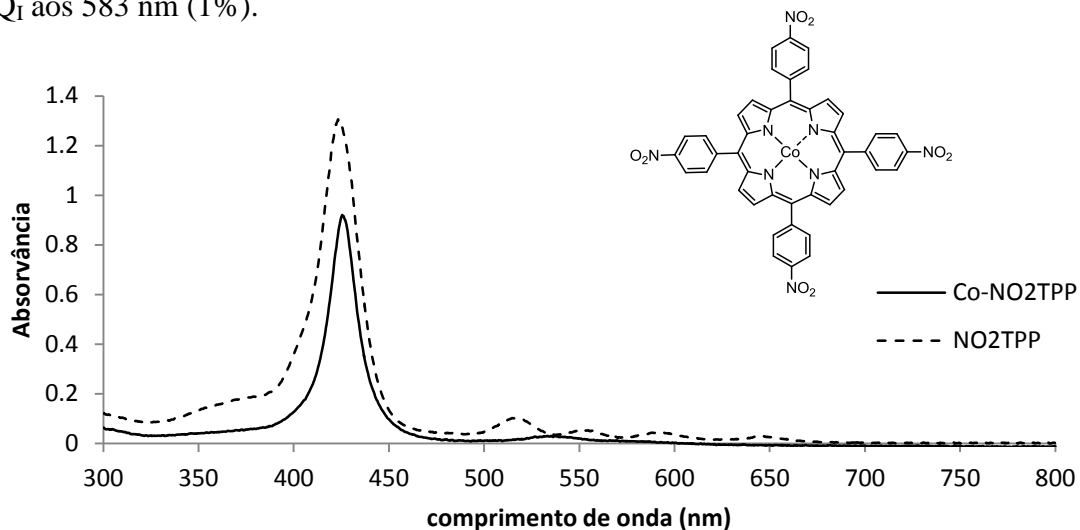


Figura 67- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-NO<sub>2</sub>TPP em DMF, com evidência do espectro da NO<sub>2</sub>TPP para comparação.

O espectro de massa obtido para a Co-NO<sub>2</sub>TPP encontra-se na Figura 68. Encontramos um pico de íon molecular  $m/z=852,5$ , e a massa molecular calculada para a Co-NO<sub>2</sub>TPP é de 851,64.

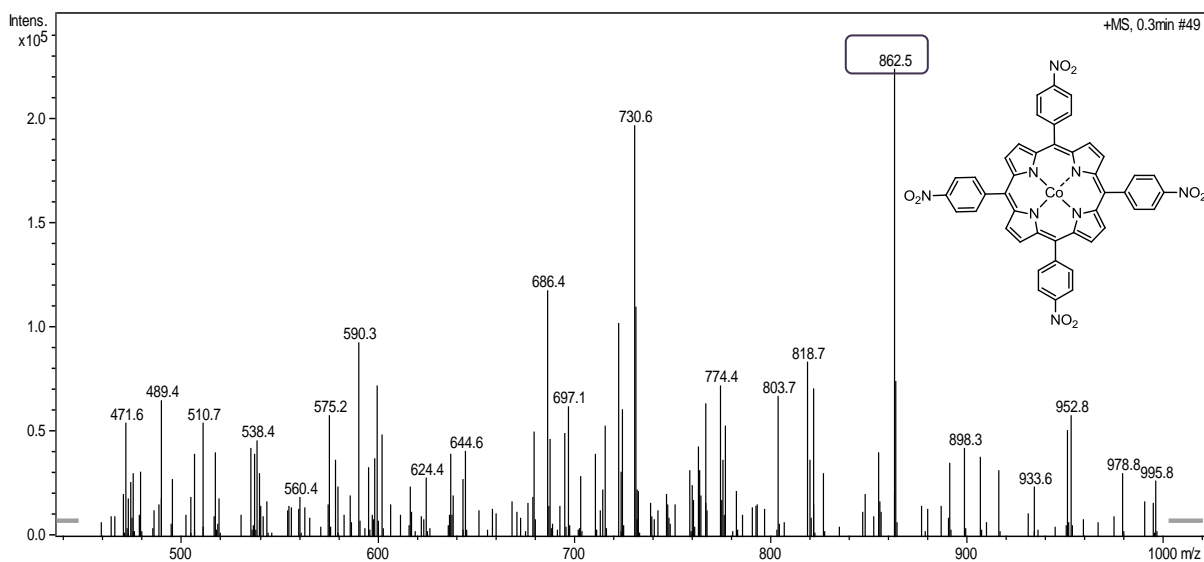


Figura 68- Espectro de massa para a Co-NO<sub>2</sub>TPP.

#### 4.2.4 Síntese do *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirinato de cobalto (II)

Utilizam-se 0,067 g de NH<sub>2</sub>TPP em 50 mL de DMF desgaseificada. Acrescentam-se 1,197 g de CoCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O. Deixou-se em refluxo durante 4 horas a 150°C. Depois de arrefecer adicionou-se uma solução aquosa diluída de NaHCO<sub>2</sub>. Deixou-se repousar durante a noite e filtrou-se recorrendo a um funil de prego.

O rendimento de síntese do *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirinato de cobalto II (Co-NH<sub>2</sub>TPP) a partir da NH<sub>2</sub>TPP foi de 81%. Para obtenção do espectro UV-Vis utilizamos DMSO como solvente (Figura 69). Neste caso observa-se a Soret aos 449 nm (100%), Q<sub>II</sub> aos 556 nm (12,1%) e Q<sub>I</sub> aos 609 nm (12,1%).

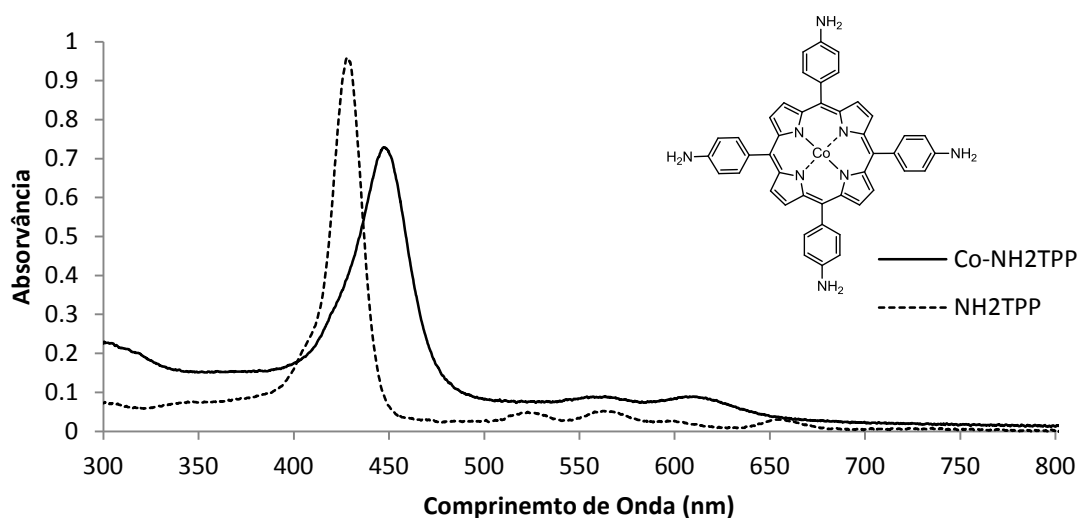


Figura 69- Espectro UV-Vis apresentado pela Co-NH<sub>2</sub>TPP em DMSO. Para comparação está também representado o espectro UV-Vis da NH<sub>2</sub>TPP em acetonitrilo.

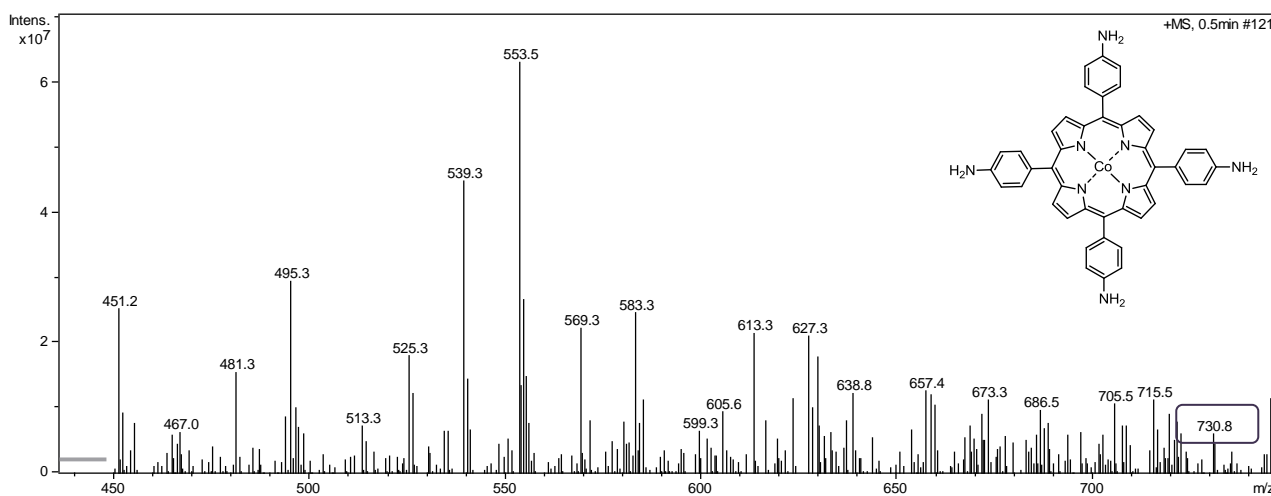


Figura 70- Espectro de massa para a Co-NH<sub>2</sub>TPP.



O espectro de massa obtido para a Co-NH<sub>2</sub>TPP encontra-se na Figura 70 foi obtido em metanol com 0,1 % de ácido fórmico. A Co-NH<sub>2</sub>TPP tem massa molecular de 731,71, e o pico de ião molecular correspondente encontra-se a m/z=730,8.



## 5. Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> em porfirinas e metaloporfirinas de cobalto

A possibilidade de recorrer a porfirinas para estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso é muito vantajosa. Ao termos à nossa disposição uma classe de compostos, onde é relativamente acessível a possibilidade de efectuar alterações, tais como alterações de substituintes em posições  $\beta$ , em posições *meso* e grupos metálicos no macrociclo, podemos estudar uma enorme panóplia de estruturas e funções por alteração destas variáveis.

Sintetizámos porfirinas variando os grupos em posições *meso*, começando pela mais simples, como a TPP, apenas com grupos fenilo, e acrescentando grupos hidroxifenil, criando assim a *meso*-tetra-3-hidroxi-fenil-porfirina e *meso*-tetra-2-hidroxi-fenil-porfirina, grupos nitro-fenil, na *meso*-tetra-4-nitro-fenil-porfirina, amino-fenil, na *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirina, alcoxi-fenil, fenilos com cadeias alquílicas, neste caso ramificadas, utilizando cadeias de 2-etil-hexoxi. A partir de algumas destas criámos metaloporfirinas de cobalto II.

As porfirinas sintetizadas, com as suas diversas estruturas, encontram-se sumariadas na Tabela 1, com indicação da estrutura porfirínica básica e as variações introduzidas.

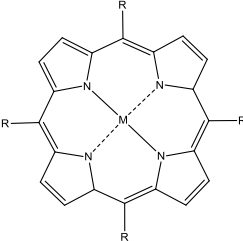
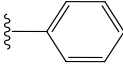
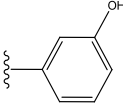
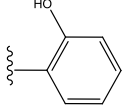
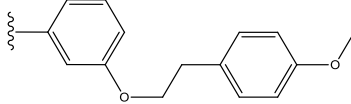
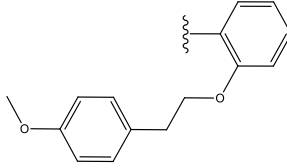
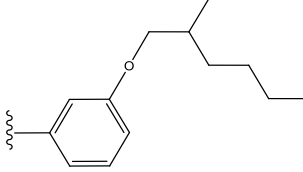
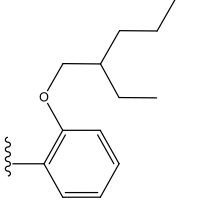
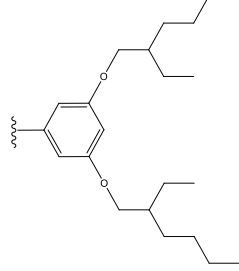
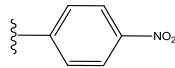
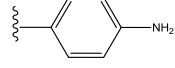
Algumas destas porfirinas não cristalizaram, mas surgiram no estado líquido apresentando alguma viscosidade à temperatura ambiente. Essas foram as porfirinas com os grupos alcoxi-fenilo. Estas não entraram nos estudos efectuados no sistema Sievert, uma vez que este só permite realização de testes de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso em amostras sólidas. Para este tipo de amostras esperamos vir a estudar futuramente num equipamento que permita testes de adsorção de CO<sub>2</sub> num estado físico alternativo.

As porfirinas sintetizadas, que foram sujeitas aos testes de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso são as seguintes:

- TPP e CoTPP
- T(2OH)PP e T(3OH)PP
- NO<sub>2</sub>TPP e CoNO<sub>2</sub>TPP
- NH<sub>2</sub>TPP e CoNH<sub>2</sub>TPP

Estas foram seleccionadas com base na quantidade de amostra disponível, e no seu estado físico à temperatura ambiente. Para realizar o estudo da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso realizaram-se as experiências conforme estão descritas na secção experimental.

Tabela 1 – Apresentação das porfirinas sintetizadas.

	<b>Porfirina</b>	<b>M</b>	<b>R</b>
	TPP	2H	
	Co-TPP	Co <sup>2+</sup>	
	T(3-OH)PP	2H	
	Co-T(3-OH)PP	Co <sup>2+</sup>	
	T(2-OH)PP	2H	
	Co-T(2-OH)PP	Co <sup>2+</sup>	
	T(3-MFP)PP	2H	
	T(2-MFP)PP	2H	
	T(3-2EH)PP	2H	
	T(2-2EH)PP	2H	
	T(3,5-2EH)PP	2H	
	NO <sub>2</sub> TPP	2H	
	Co-NO <sub>2</sub> TPP	Co <sup>2+</sup>	
	NH <sub>2</sub> TPP	2H	
	Co-NH <sub>2</sub> TPP	Co <sup>2+</sup>	

## 5.1 Estudos de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso em porfirinas livres

### 5.1.1 TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP

Em primeiro lugar comparámos os perfis de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso por parte da TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP. A adsorção de CO<sub>2</sub> destas três porfirinas encontra-se representada do gráfico da Figura 71.

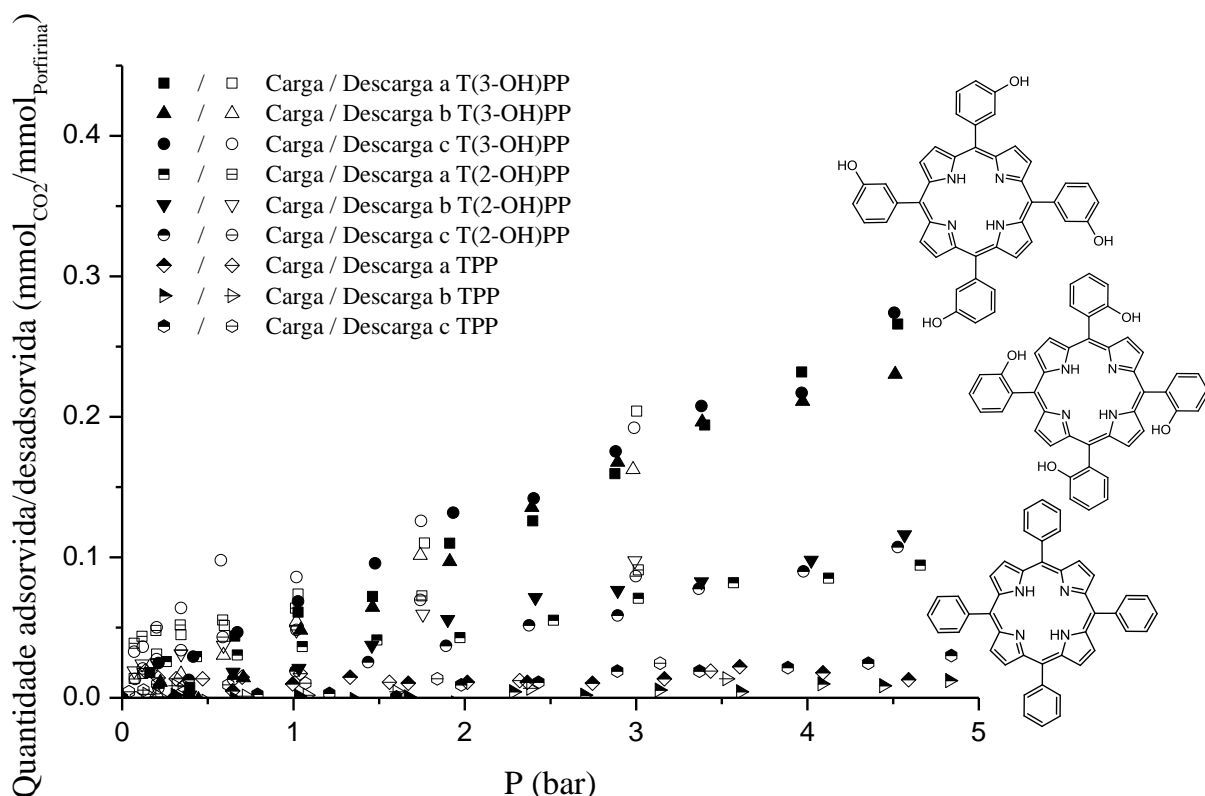


Figura 71- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga e os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

A análise das isotérmicas permite verificar que a TPP apresenta uma capacidade de adsorção máxima de CO<sub>2</sub> de 0,04  $\text{mmol}_{\text{CO}_2} / \text{mmol}_{\text{porfirina}}$ , o que é relativamente pouco. Propomos que a interacção predominante entre o CO<sub>2</sub> e a TPP será ao nível do sistema  $\pi$  conjugado da porfirina, por analogia com as interacções entre o anel benzeno e a molécula de CO<sub>2</sub> que se encontram relatadas, em estudos que advêm de simulações computacionais.<sup>Torriani part I</sup> Nestes estudos assume-se que no complexo benzeno-CO<sub>2</sub> a interacção principal será entre o sistema aromático  $\pi$  deslocalizado e o quadrupolo molecular do CO<sub>2</sub> – interacções do tipo indutivo. Os autores propõem que a interacção

mais estável entre o CO<sub>2</sub> e o benzeno terá uma energia de -5,572 kJ mol<sup>-1</sup>. Nesta interacção o CO<sub>2</sub> posiciona-se no topo do anel, equidistante de todos os carbonos<sup>47</sup> (Figura 73).

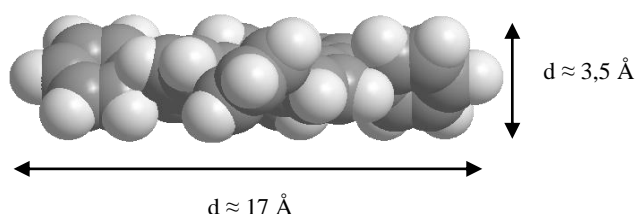


Figura 72- Modelo da TPP. (ChemBio 3D Pro 12.0.2)

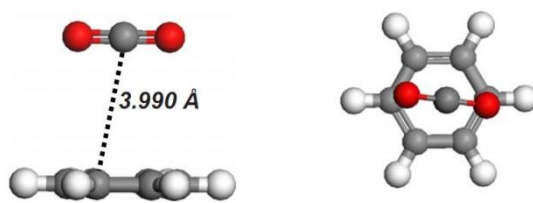


Figura 73- Configuração mais estável para interacção no complexo CO<sub>2</sub> e benzeno<sup>47</sup>.

Pela análise das isotérmicas de adsorção da TPP, T(2-OH)PP e T(3-OH)PP, verifica-se que as porfirinas com o grupo fenol exibem uma capacidade de adsorção superior à TPP. Estes resultados poderão ser explicados pela existência de outro tipo de interacções entre o macrocilo e o CO<sub>2</sub> para além da interacção pi-quadrupolo. Assim, por analogia com os estudos existentes na literatura <sup>TORRISI part II</sup>, existirão outros dois efeitos, nomeadamente a interacção entre o par de electrões não ligantes do oxigénio (do grupo OH) e o carbono do CO<sub>2</sub> e pontes de hidrogénio entre o OH e o CO<sub>2</sub>.

Comparando a T(2-OH)PP com a T(3-OH)PP, apesar de termos o mesmo grupo funcional ligado à porfirina, verificam-se diferenças na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> por parte da T(2-OH)PP é cerca de três vezes superior à da TPP, enquanto que a da T(3-OH)PP é cerca de seis vezes superior.

Apesar de as interacções CO<sub>2</sub>-porfirina para estes terem a mesma origem, podemos observar que a posição do grupo OH no anel fenilo tem influência na capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>. No caso da T(2-OH)PP os oxigénios do grupo

hidroxifenilo estando mais próximos do macrociclo poderão fazer ligações por pontes de hidrogénios intermoleculares com os hidrogénios dos azotos pirrólicos. Desta forma, os átomos de oxigénio podem não estar tão disponíveis para interagir com o CO<sub>2</sub>. Isto não acontece com a T(3-OH)PP porque o grupo funcional está numa outra posição, longe dos hidrogénios do macrociclo. As dimensões da T(2-OH)PP<sup>48</sup> e da T(3-OH)PP<sup>47</sup> são próximas, e assim a rede cristalina poderá ser semelhante, pelo que a explicação por efeito de diferentes tipos de cristalização não será tão relevante como aquelas baseadas nas interações electrostáticas.

As interações entre o CO<sub>2</sub> e estas porfirinas é feita pelos grupos fenilo (anel benzénico e grupo OH), onde podemos ver, na Figura 74. A configuração mais estável é aquela em que o CO<sub>2</sub> se encontra posicionado fora do anel, quase paralelamente ao grupo OH, com uma energia de ligação de -12,79 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 74a). Há interação O<sub>OH</sub>-C<sub>CO2</sub> e O<sub>CO2</sub>-H<sub>OH</sub>. Esta configuração é possível tanto para a T(3-OH)PP como para a T(2-OH)PP. A segunda configuração mais estável descrita na literatura tem uma energia de ligação O<sub>CO2</sub>-H<sub>OH</sub> de -8,37 kJ mol<sup>-1</sup> (Figura 74b). Nesta configuração o CO<sub>2</sub> fica ao lado do anel aromático, a uma distância do H<sub>OH</sub> de 2,32 Å. Esta é uma configuração possível para as duas porfirinas, porém pode haver algum impedimento estereoquímico no caso da T(2-OH)PP, o que pode aumentar a energia de ligação. Por fim, na última configuração possível o CO<sub>2</sub> fica posicionado acima do benzeno, a uma distância de 4,05 Å (Figura 74c).

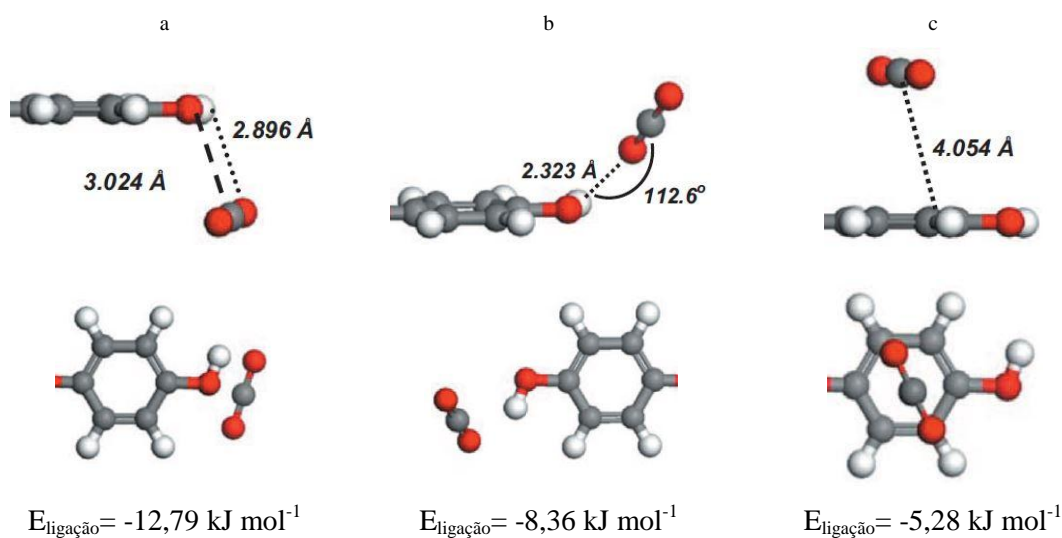


Figura 74- Configurações mais estáveis para o complexo fenilo-CO<sub>2</sub> Adaptado de 48.



### 5.1.2 TPP, NO<sub>2</sub>TPP e NH<sub>2</sub>TPP

Os resultados dos testes de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> gasoso por parte da NO<sub>2</sub>TPP e da NH<sub>2</sub>TPP encontram-se na Figura 75. A adsorção de CO<sub>2</sub> verificada pela NO<sub>2</sub>TPP foi cerca de 0,27 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>NO2TPP</sub> a 5 bar enquanto que a NH<sub>2</sub>TPP adsorveu cerca de 0,18 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>NH2TPP</sub> a 5 bar. Ou seja, tendo como termo de comparação a TPP, a NO<sub>2</sub>TPP adsorve cerca de sete vezes mais e a adsorção da NH<sub>2</sub>TPP é perto de cinco vezes superior.

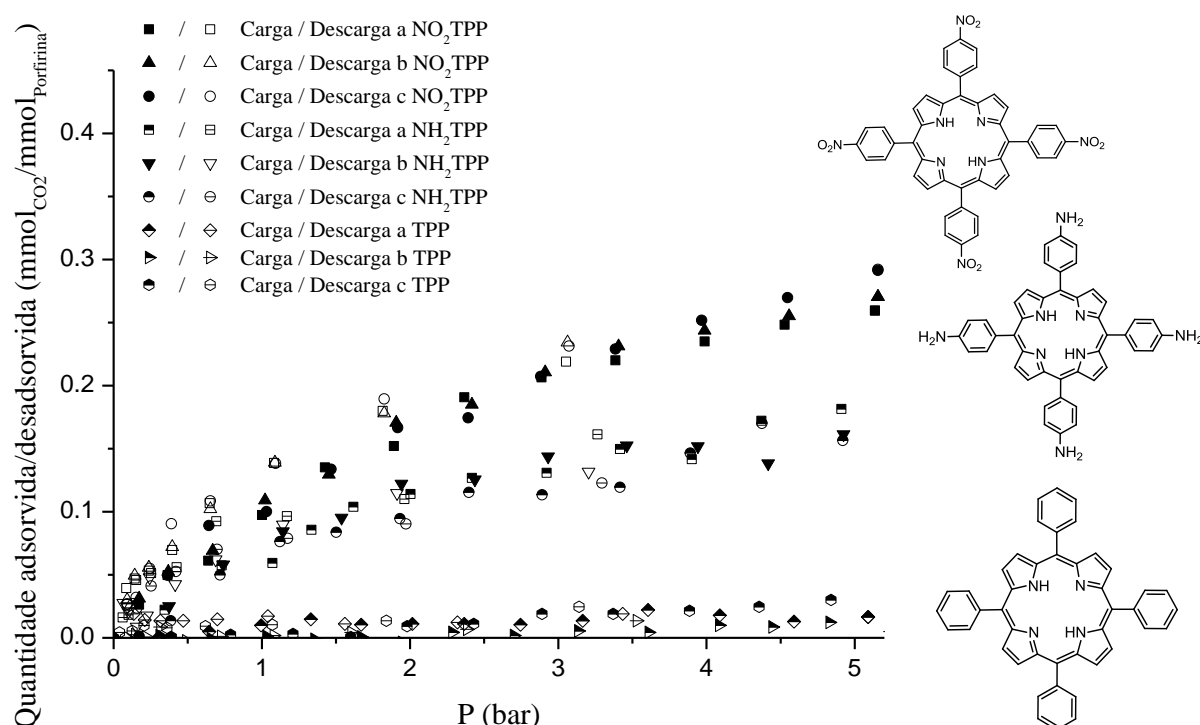


Figura 75- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela NO<sub>2</sub>TPP e NH<sub>2</sub>TPP, com TPP para comparação, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

Encontraram-se dados na literatura acerca das três configurações mais estáveis da ligação NO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> considerando apenas o nitrobenzeno (Figura 76)<sup>48</sup>.

A configuração mais estável (Figura 76a) apresenta uma energia de ligação CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> de -10,56 kJ mol<sup>-1</sup>. A molécula encontra-se posicionada de forma adjacente ao grupo NO<sub>2</sub>, de forma perpendicular ao plano do anel. Desta forma, há interação electrostática entre os dois oxigénios do grupo nitro e os electrões do carbono do CO<sub>2</sub>. Esta interacção é feita pelos pares de electrões não ligantes do O<sub>NO2</sub> com o C<sub>CO2</sub>.



A segunda configuração mais estável tem uma energia de ligação de  $-9,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nesta o  $\text{CO}_2$  liga-se no topo, entre o centro do anel aromático e o grupo amino. A estabilização é feita tanto por interações electrostáticas como por ligação de hidrogénio fraca (Figura 77b).

A terceira configuração mais estável apresenta o  $\text{CO}_2$  ao lado do grupo amino. A energia de ligação é de  $-9,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esta é uma ligação por pontes de hidrogénio, sendo a mais forte a que envolve a ligação com o  $\text{H}_{\text{NH}_2}$  e a mais fraca a que envolve a ligação com o H do anel aromático (Figura 77c).

A quarta configuração mais estável é também com o  $\text{CO}_2$  ao lado do grupo amino, envolvendo ligação fraca de hidrogénio com o  $\text{O}_{\text{CO}_2}$  e o  $\text{H}_{\text{NH}_2}$ . A energia de ligação é de  $-8,48 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Figura 77d).

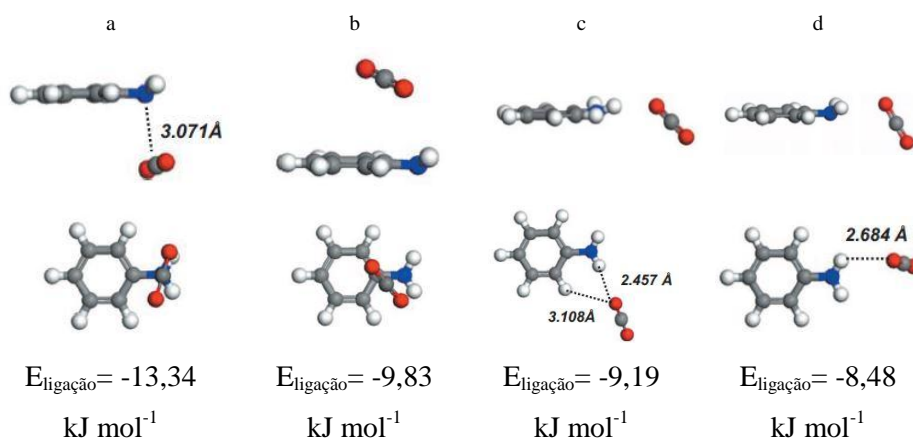


Figura 77- Configurações estáveis para o complexo amino-benzeno- $\text{CO}_2$ <sup>48</sup>.

## 5.2 Estudos de adsorção de $\text{CO}_2$ gasoso em porfirinas metaladas com cobalto (II)

O cobalto inserido no centro porfirínico encontra-se no mesmo plano do macrociclo. Nas sínteses, utilizámos cobalto no estado de oxidação 2+, pois utilizámos como reagente o cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e sabe-se que nas condições de síntese usadas por nós, o cobalto (II) não é oxidado a cobalto (III).

### 5.2.1 Co-TPP

Como se pode verificar na Figura 78, a presença do metal alterou a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> da porfirina. A Co-TPP adsorve a 5 bar cerca de 0,36 mmol<sub>CO2</sub>/mmol<sub>porfirina</sub>. Verificou-se um aumento muito significativo, sendo cerca de nove vezes superior.

Na Figura 72 encontramos a conformação espacial apresentada pela TPP. Como se pode verificar, trata-se de uma estrutura planar. Como já tínhamos visto, existem interações do tipo indutivo entre o CO<sub>2</sub> e o sistema  $\pi$  conjugado da porfirina, no entanto estas interações não são suficientemente fortes para manter o CO<sub>2</sub> ligado eficientemente ao macrociclo. Pensamos que no complexo de porfirina-cobalto (II) poderá existir uma coordenação extra entre o ião cobalto 2+, que se encontra em equilíbrio com o Co<sup>3+</sup>, com a molécula de CO<sub>2</sub>, sendo este efeito adicionado ao já anteriormente mencionado, efeito sistema  $\pi$  – quadrupolo.

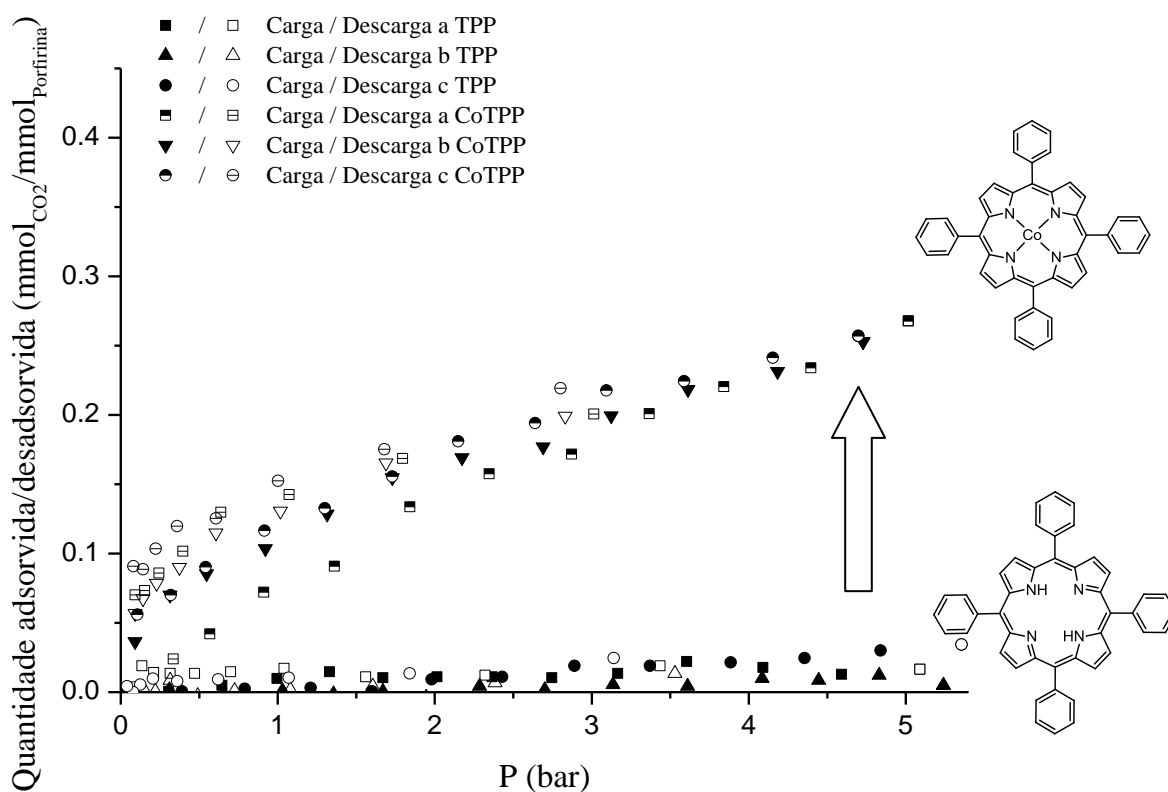


Figura 78- Isotérmicas de adsorção/desadsorção da Co-TPP e TPP, para comparação, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

## 5.2.2 Co-NO<sub>2</sub>TPP e Co-NH<sub>2</sub>TPP

Na Figura 79 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção/desadsorção da Co-NH<sub>2</sub>TPP e da NH<sub>2</sub>TPP para comparação. Verificámos que a NH<sub>2</sub>TPP complexada com cobalto apresenta um aumento na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> de pouco mais de duas vezes. A NH<sub>2</sub>TPP mostrou ter uma capacidade máxima de adsorção de 0,15 mmol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mmol<sub>porfirina</sub>, enquanto que a Co-NH<sub>2</sub>TPP mostrou ter uma capacidade máxima de adsorção de 0,37 mmol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mmol<sub>porfirina</sub>. Este efeito pode acontecer porque o grupo amino é um grupo dador de electrões. Assim é possível que haja um efeito activador da molécula no que respeita à interacção sistema  $\pi$  - quadrupolo, explicando o aumento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Para além disso, tal como na Co-TPP poderá haver coordenação deste metal com o dióxido de carbono. Estes efeitos adicionam-se aos restantes efeitos anteriormente mencionados: efeito do par de electrões não ligante e pontes de hidrogénio.

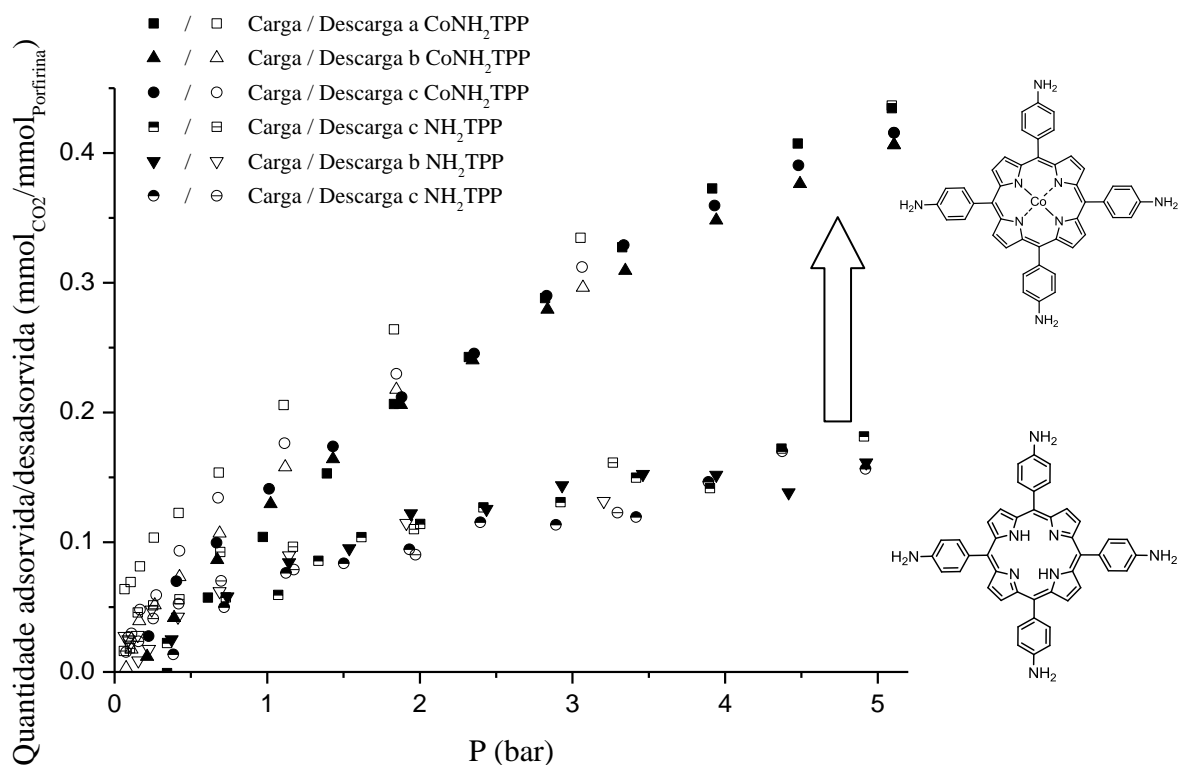


Figura 79- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela NH<sub>2</sub>TPP e Co NH<sub>2</sub>TPP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

Ao contrário do comportamento observado pela  $\text{NH}_2\text{TPP}$  e  $\text{Co-NH}_2\text{TPP}$ , quando passamos para a  $\text{NO}_2\text{TPP}$ , verifica-se o inverso. Na Figura 80 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção/desadsorção da  $\text{Co-NO}_2\text{TPP}$  e da  $\text{NO}_2\text{TPP}$  para comparação. A  $\text{NO}_2\text{TPP}$  apresenta uma adsorção máxima de  $0,27 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{mmol}_{\text{porfirina}}$ , enquanto que a  $\text{Co-NO}_2\text{TPP}$  apresenta uma adsorção máxima de  $0,12 \text{ mmol}_{\text{CO}_2}/\text{mmol}_{\text{porfirina}}$ , ou seja, quando complexamos a  $\text{NO}_2\text{TPP}$  com cobalto II, a capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  diminui cerca de duas vezes.

Pensamos que os três efeitos que usámos para interpretar as interações entre as porfirinas e a molécula de dióxido de carbono são agora diminuídos pelo facto de o grupo nitro ter capacidade de coordenar o cobalto diminuindo a possibilidade deste se coordenar com o  $\text{CO}_2$ , como se pode ver no esquema da Figura 81.

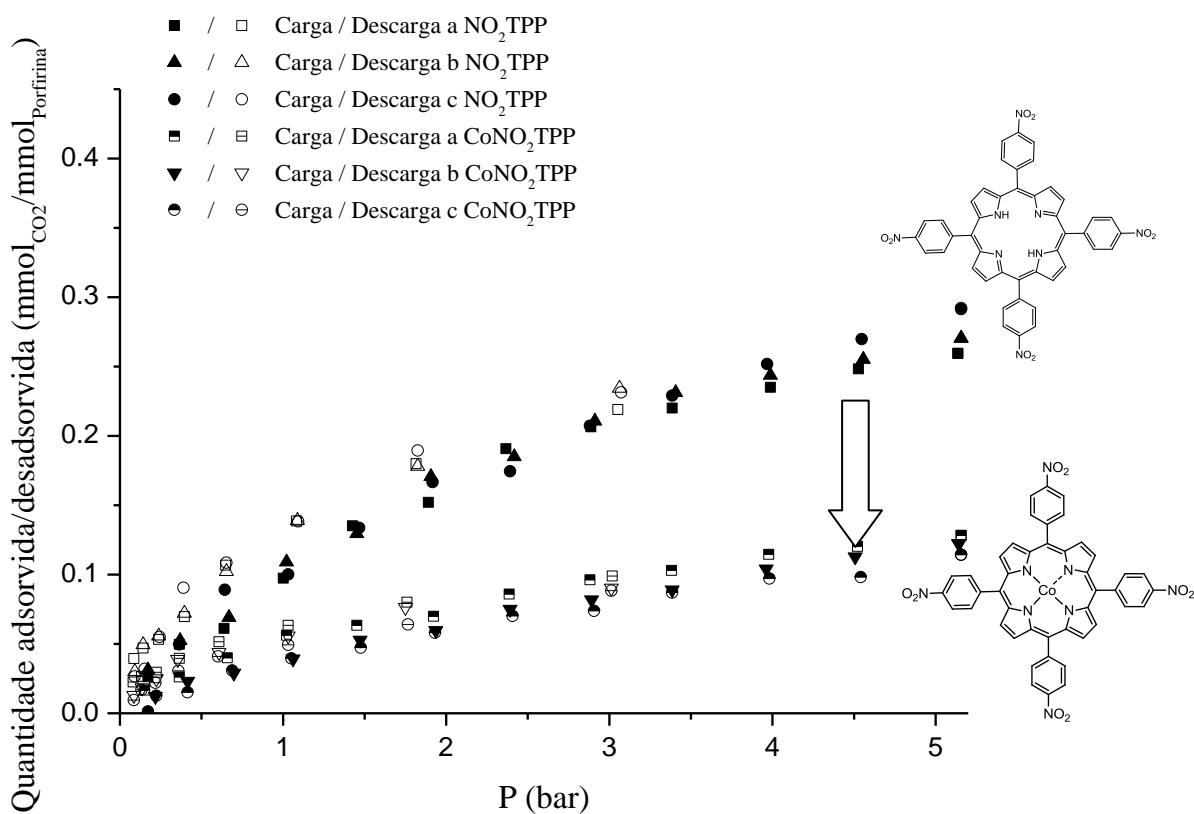


Figura 80- Isotérmicas de adsorção/desadsorção da  $\text{NO}_2\text{TPP}$  e da  $\text{Co-NO}_2\text{TPP}$ , até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

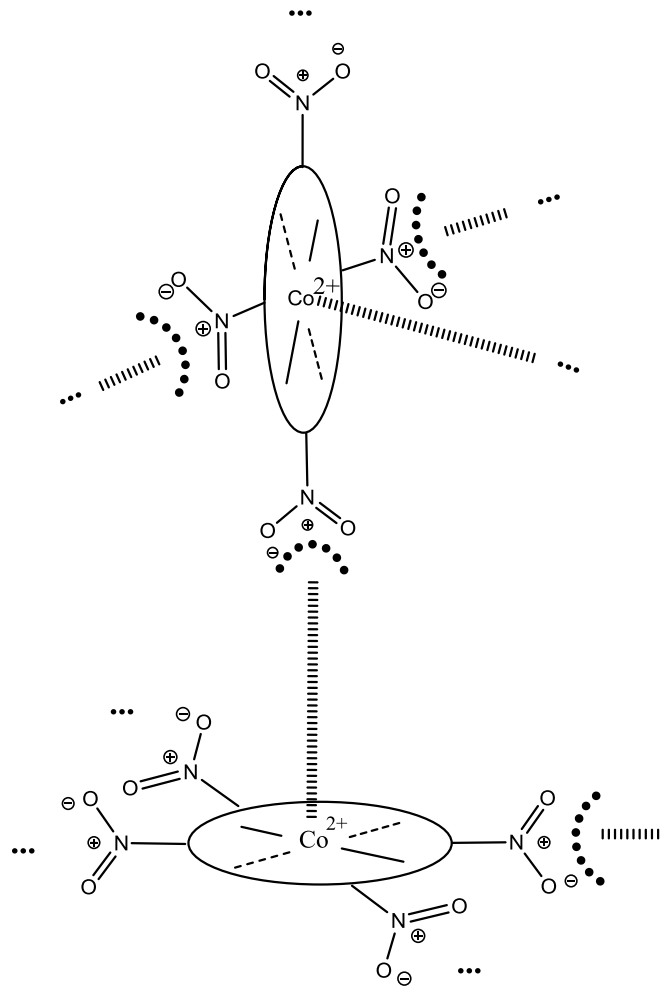


Figura 81- Esquema proposto para a coordenação do cobalto (II) com o grupo nitro da Co-NO<sub>2</sub>TPP

Para efeitos de comparação, na Figura 82 encontram-se representadas as isotérmicas de adsorção/desadsorção para as três porfirinas complexadas com cobalto (II) estudadas. A que teve maior capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi a Co-NH<sub>2</sub>TPP, seguida pela Co-TPP e por fim a Co-NO<sub>2</sub>TPP.

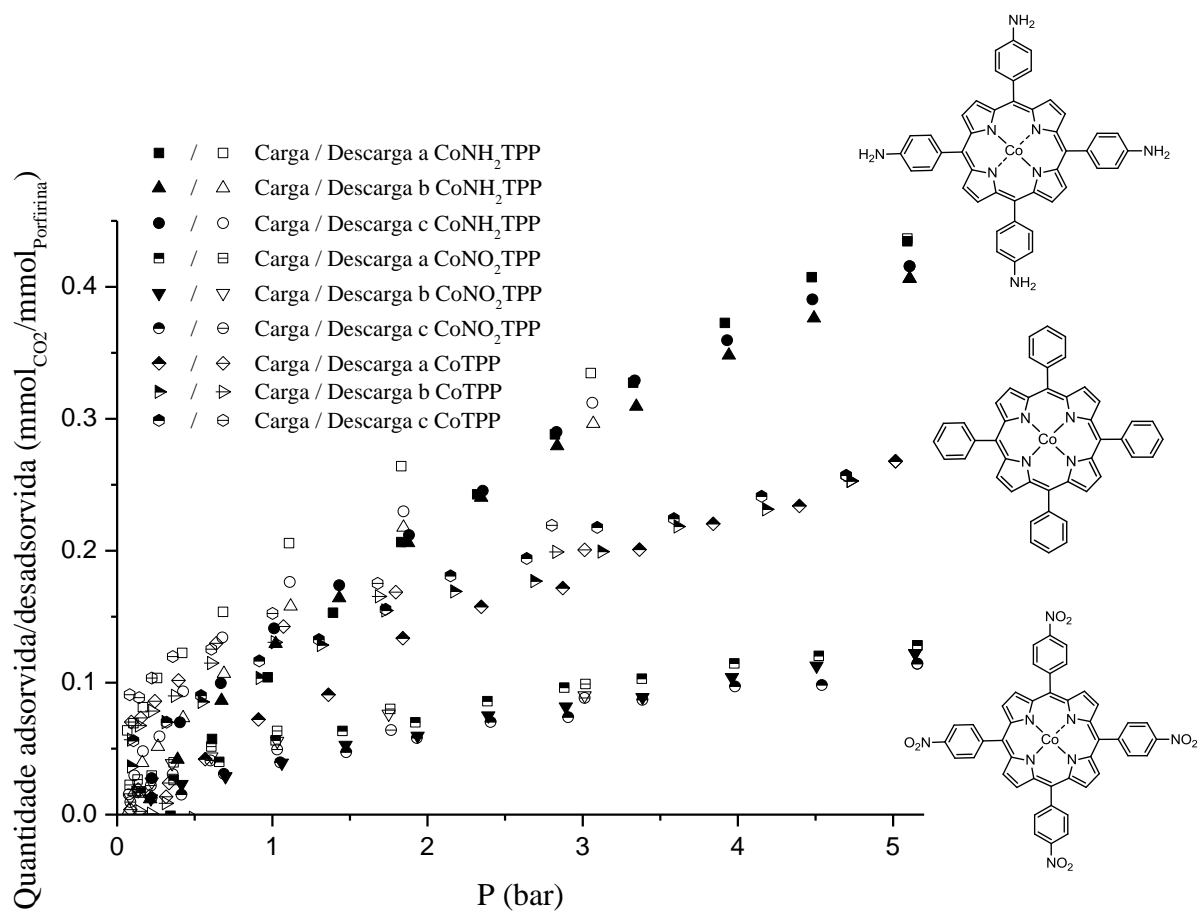


Figura 82- Isotérmicas de adsorção/desadsorção de CO<sub>2</sub> pela CoNO<sub>2</sub>TPP, CoNH<sub>2</sub>TPP e, para comparação, Co-TPP, até 5 bar (os pontos fechados correspondem ao processo de carga; os pontos abertos correspondem ao processo de descarga).

As estruturas conformacionais da Co-TPP, Co-NO<sub>2</sub>TPP e Co-NH<sub>2</sub>TPP são semelhantes, uma vez que só alteramos o grupo funcional da posição *para* do grupo fenilo e assim a estrutura conformacional do anel porfirínico no espaço não é alterada.

Estamos perante um efeito que envolve toda a porfirina, efeito este muito importante, que ainda estamos a interpretar. Precisamos de estudos computacionais de teoria funcional de densidade (DFT do inglês *Density Functional Theory*) para analisar toda a porfirina envolvendo toda a sua estrutura electrónica e não apenas dos grupos ligados nas posições *meso*.



## 6. Conclusões e perspectivas futuras

No âmbito da Qualidade Ambiental, com vista à redução da quantidade de CO<sub>2</sub> atmosférico, estudaram-se diferentes porfirinas e metaloporfirinas de cobalto no que respeita à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> gasoso.

De uma forma geral, verificámos que os complexos porfirínicos de cobalto apresentaram uma melhor resposta em relação às porfirinas de base livre que lhes deram. Os melhores resultados observaram-se para a *meso*-tetra-4-amino-fenil-porfirinato de cobalto (II) e *meso*-tetra-4-nitro-fenil. No caso da NO<sub>2</sub>TPP observamos um efeito muito interessante que interpretamos como resultado de interacções de coordenação entre o cobalto (II) e o grupo nitro, que leva à diminuição da possibilidade de coordenação com o CO<sub>2</sub>. Isto revela que o processo de adsorção de CO<sub>2</sub> é complexo e requer uma análise detalhada sobre estes grupos nitro.

Para analisarmos bem os efeitos electrónicos existentes das porfirinas complexadas com o cobalto II teremos que recorrer futuramente a técnicas de DFT que englobam toda a porfirina, de forma a podermos concluir e analisar as interacções com o CO<sub>2</sub>.

O próximo passo é explorar o efeito protector dos grupos periféricos das porfirinas T(2-MFP)PP, T(3-MFP)PP, T(2-2EH)PP, T(3-2EJ)PP e T(3,5-2EH)PP, que simulam um ambiente poroso suficiente para aumentar as interacções com o CO<sub>2</sub>.

Em representação na Figura 83 está a T(2-2EH)PP, a qual tem as cadeias alquílicas longas, capazes de criar uma nuvem protectora e volumosa, a qual pode ainda criar espaços para adsorção de CO<sub>2</sub> numa estrutura cristalina.

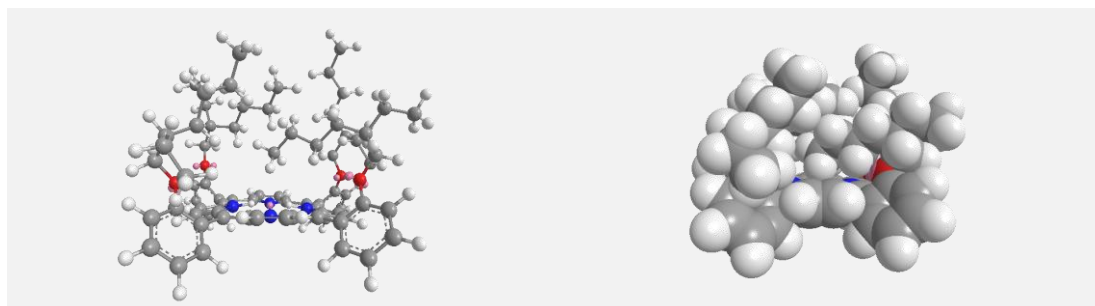


Figura 83- Modelo da T(2-2EH)PP. (ChemBio 3D Pro 12.0.2)

Há ainda que ter em conta que as porfirinas (T(2-2-EH)PP, T(3-2EH)PP e T(3,5-2EH)PP são líquidas, pelo que para efeitos de estudo de adsorção de CO<sub>2</sub> têm que se

analisar outras alternativas, uma vez que o sistema utilizado para testes de adsorção de CO<sub>2</sub> neste trabalho apenas permitia a análise de amostras sólidas. Para analisar então este tipo de porfirinas, poderiam ser feitas análises em meio líquido, nas quais as porfirinas em estudo se encontrassem em solução, como já existem estudos verificados, que as porfirinas são utilizadas como catalisadores para reacções de redução de CO<sub>2</sub><sup>49</sup>, ou imobilizadas num suporte sólido, também com o objectivo de adsorção e possível conversão do CO<sub>2</sub><sup>50</sup>.

## 7. Referências bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> A. Torrissi, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell. *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010).
- <sup>1</sup> J. R. Ehleringer, T. E. Cerling, M. D. Dearing. *A History of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Its Effects on Plants, Animals and Ecosystems*. Springer. USA. (2005).
- <sup>3</sup> EDGAR 4.2, JRC/PBL Trends in global CO<sub>2</sub> emissions 2012 report (2011).
- <sup>4</sup> K. Bennaceur, N. Gupta, M. Monea, T. S. Ramakrishan, T. Randen, S. Sakurai, S. Whittaker. "CO<sub>2</sub> Capture and Storage – A Solution Within". *Oilfield Review* (2004) 44-61.
- <sup>5</sup> International Electricity Chief Executive Summit. Road – map for a low carbon power sector by 2050 (2008).
- <sup>6</sup> G. L. A. F. Arce, J. A. Carvalho, L. F. C. Nascimento. *Ecological Modelling* 272 (2014) 59-67.
- <sup>7</sup> IEA, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. USA (2012).
- <sup>8</sup> T. D. Yuhara, H. Ujita, K. Tsuzuki, T. Shindou. *Esser. Procedia* 37 (2013) 7502-7511.
- <sup>9</sup> R. N. E. Huaman, T. X. Jun. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 368-385.
- <sup>10</sup> Y. Fan, L. Zhu, X. Zhang. *Advantages Climate Research* (2011).
- <sup>11</sup> B. Li, Y. Duan, D. Luekbe, B. Morreale. *Applied Chemistry* 102 (2013) 1439-1447.
- <sup>12</sup> IEA, Energy technology perspectives 2012: pathways to a clean energy system. Paris: International Energy Agency (2012).
- <sup>13</sup> K. Ma, R. K. Thauer. *FEMS Microbiol. Letters*, 70, (1990) 119-124.
- <sup>14</sup> S. Shima, E. Warkentin, W. Grabarse, M. Sordel, M. Wicke, R. K. Thauer, U. Ermler. *J. Mol. Biol.* 300, (2000) 935-950.
- <sup>15</sup> M. J. Dilworth. *Biochimica et Biophysica Acta* 127 (1996) 285-294.
- <sup>16</sup> Z. Y. Zang, V. R. Moure, D. R. Dean, L. C. Seefeldt. *Proc Natl Acad Sci USA* 109(48) (2012) 19644-8.
- <sup>17</sup> D. Liu, Y. Wu, Q. Xia, Z. Li, H. Xia. *Adsorption* 19 (2013) 25-37.
- <sup>18</sup> M. R. Hudson, W. L. Queen, J. A. Mason, D. W. Fickel, R. F. Lobo, C. M. Brown. *J. Am. Chem Soc.* 134 (2012) 1970-1973.
- <sup>19</sup> N. P. Wickramaratne, M. Jaroniec. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 1849-1855.

- 
- <sup>20</sup> A. Boonpoke, S. Chiarakorn, N. Laosiripojana, S. Towprayoon, A. Chidthaisong. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 2 (2011) 77-81.
- <sup>21</sup> A. E. Creamer, B. Gao, M. Zhang. *Chem Eng J* 249 (2014) 174-179.
- <sup>22</sup> A. M. Fracaroli, H. Furukawa, et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2014).
- <sup>23</sup> N. Planas, A. L. Dzubak, R. Poloni, L. Lin, A. McManus, T. McDonald, J. Neaton, J. Long, B. Smit, L. Gagliardi. *J. Am. Chem. Soc* 135 (2013) 7402-7405.
- <sup>24</sup> L. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. *Fuel* 108 (2013) 112-130.
- <sup>25</sup> G. Ferraris, G. Fierro, M. L. Jacoro, M. Inversi, R. Dragone. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 251-260.
- <sup>26</sup> A. Sibaouih, P. Ryan, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo. *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 194-198.
- <sup>27</sup> L. R. Milgrom. *The Colours of Life – An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. Oxford University Press. (1997).
- <sup>28</sup> Hoeffler, K., “Risk Criminology”, *Monatsschrift für kriminologie and strafrechtsreform*, 2012, vol 9, 4, 252.
- <sup>29</sup> S. S. Dastgheyb, D. M. Eckmann, R. J. Camposto, H. J. Hickok. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 129 (2013) 27-35.
- <sup>30</sup> G. R. Friedermann, M. Halma, A. D. F. Castro, F. L. Benedito, F. G. Doro, S. M. Drechsel, A. S. Mangrich, M. D. Assis, S. Nakagaki. *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 172-181.
- <sup>31</sup> B. Fontaine, A. Nuzzo, R. Spaccini, A. Piccolo. *Journal of Geochemical Exploration* 129 (2013) 28-33.
- <sup>32</sup> G. Bottari, O. Trukhina, M. Ince, T. Torres. *Coordination Chemistry Reviews* 256 (2012) 2453-2477.
- <sup>33</sup> H. Fischer, H. Orth. *Die Chemie des Pyrrols*, Akad Verlagsges Leipzig Vol I. (1934).
- <sup>34</sup> P. Rothmund. *J. Am. Chem. Soc.* 57: (1935). 2010.
- <sup>35</sup> F. A. Carey. *Organic Chemistry – sixth Edition*. (2206) McGraw-Hill Companies, New York.
- <sup>36</sup> H. D. Burrows, M. M. Pereira. *Química: Síntese e estrutura – Uma abordagem prática*. 2006. Escolar Editora. Lisboa.
- <sup>37</sup> S. Sharma, M. Nath. *Beilstein J. Org. Chem* 9 (2013) 496-502.
- <sup>38</sup> K. M. Smith. *Porphyrins and Metalloporphyrins*. 1976. Elsevier Scientific Publishing Company. New York.

- 
- <sup>39</sup> K. P. Jensen, U. Ryde. *Chem. Bio. Chem.* 4 (2003) 413-424.
- <sup>40</sup> S. A. Yao, R. E. Ruther, L. Zhang, R. A. Franking, R. J. Hamers, J. F. Berry. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15632-15635.
- <sup>41</sup> H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelmam. *J. Org. Chem.* 62 (1997) 7512-7515.
- <sup>42</sup> N. V. Chizhova, R. S. Kumeev, N. Zh. Mamardashvili. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 58 (2013) 740-743.
- <sup>43</sup> J. W. Goodby, P. S. Robinson, B. K. Teo. *Mol Cryst. Liq. Cryst.* 56 (1980) 303-309.
- <sup>44</sup> A. Nowak-Krol, D. Gryko, D. T. Gryko. *Chem Asian J.* 5 (2010) 904-909.
- <sup>45</sup> A. Segade, M. Castella, F. López-Calahorra, D. Velasco. *Chem. Mater.*, Vol 17, 21 (2005) 5366-5374.
- <sup>46</sup> M. Yu, G. Liu, Y. Cheng, W. Xu. *Liquid Crystals* Vol 32. N.6 (2005) 771-780.
- <sup>47</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell. *J. Chem Phys* 130 (2009) 194703.
- <sup>48</sup> A. Torrisi, C. Mellot-Draznieks, R. G. Bell. *The Journal of Chemical Physics* 132 (2010).
- <sup>49</sup> K. Leung, I. M. B. Nielson, N. Sai, C. Medforth, J. A. Shelnutt. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 10174-10184.
- <sup>50</sup> S. A. Yao, R. E. Ruther, L. Zhang, R. A. Franking, R. J. Hamers, J. F. Berry. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15632-15635.