

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Eletrônicas de Heterocomplexos Formados por 4, 4', 4'', 4'''”, Tetrassulfoftalocianina de Cobalto (II) e Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de Cobalto (II) e Formação de Filmes Layer-by-Layer”

Thiago Teixeira Tasso*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T214sc

Tasso, Thiago Teixeira.

Síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de heterocomplexos formados por 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) e tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II) e formação de filmes Layer-by-Layer / Thiago Teixeira Tasso. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

74 f.

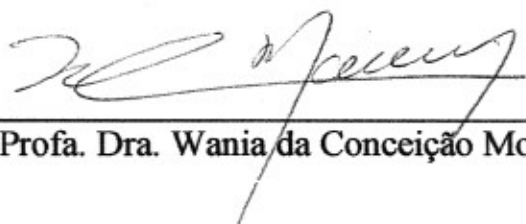
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química inorgânica. 2. Porfirina e compostos de porfirina. 3. Ftalocianina de cobalto. 4. Química supramolecular. 5. Propriedades eletrônicas. I. Título.

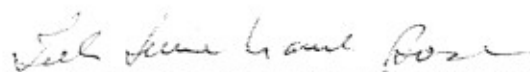
CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

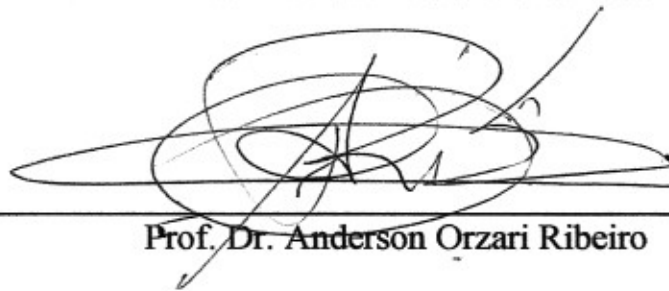
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Thiago Teixeira Tasso**, realizada em 25 de fevereiro de 2011:*



Prof. Dra. Wania da Conceição Moreira



Prof. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro

Dedico esse trabalho a
Deus, a minha família, e à
Dri, meu amor.

Agradecimentos

Agradeço muito a Deus por me abençoar e iluminar todas as minhas escolhas, colocando sempre pessoas maravilhosas em meu caminho.

Especialmente aos meus pais pelo carinho, amor e companheirismo durante todos os anos da minha vida; pelo esforço e dedicação para me proporcionar uma ótima formação e educação e por sempre me apoiarem em minhas escolhas, por mais difíceis e desafiadoras que sejam. Esse trabalho é uma vitória minha e de vocês!!

À Dri por estar sempre ao meu lado durante esses anos, me proporcionando somente momentos de alegria com sua graça e ternura. Obrigado por ser tão especial para mim!

A minha orientadora Wania, que além de me ensinar muitas coisas e tornar possível meu sonho de conquistar mais um título, é também uma ótima amiga, sempre dando conselhos, se preocupando com o bem estar de todos e comemorando datas especiais com alegria, bolos e presentes!! Wania, você com certeza é uma das pessoas maravilhosas que Deus colocou em meu caminho!

Aos meus amigos que durante todas as etapas da minha vida me proporcionaram momentos muito felizes, me apoiaram nas horas difíceis e contribuíram na minha formação pessoal e profissional. Um agradecimento especial para todos os membros da república que considero minha casa e vocês minha família!

A todos do grupo LaQuiSS por esses três anos de trabalho, amizade e diversão! Vocês são o melhor grupo de pesquisa que alguém poderia fazer parte!

A todos os funcionários do DQ que ajudaram na realização do trabalho com idéias, parcerias, empréstimo de material, utilização de equipamentos e tudo o mais! Obrigado pelo esforço de todos!

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de heterocomplexos formados por 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) e tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II) e formação de filmes Layer-by-Layer. Neste trabalho relatam-se as etapas de síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de heterocomplexos formados por tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II) (CoTMPyP) e 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) (CoTsPc) em solução e em filmes finos. Foram realizadas titulações espectroscópicas utilizando-se soluções dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP e, através do método de Job foram investigadas as possíveis estequiometrias dos heteroagregados. Os gráficos de Job apontaram para formação de arranjos supramoleculares com maior proporção de CoTsPc. Utilizando-se as estequiometrias determinadas pelo método de Job, foi possível isolar, pela primeira vez, as espécies formadas em solução através da mudança da constante dielétrica do meio. Após caracterização das espécies isoladas, verificou-se que, apesar das diferentes estequiometrias, ocorreu a formação de somente um heterocomplexo, formado por duas moléculas de CoTsPc em posições terminais e uma de CoTMPyP central. A tríade foi caracterizada por medidas de espectrometria de massas e espectroscopia de absorção na região do i.v. e UV-vis. Observou-se uma forte interação entre os grupos substituintes carregados dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, além de significativa alteração dos níveis eletrônicos dos anéis macrocíclicos, devido ao acoplamento das densidades eletrônicas no arranjo face-a-face. Filmes finos contendo os macrociclos precursores e a tríade foram preparados a partir da técnica Layer-by-Layer (LbL). Filmes LbL utilizando-se CoTsPc com hidrocloreto de polialilamina (PAH) e CoTMPyP com poliestirenosulfonato (PSS) foram depositados com boa linearidade até 30 bicamadas. Os macrociclos CoTsPc e CoTMPyP nos filmes LbL mistos comportam-se de maneira independente, não havendo a formação de heteroagregados durante a deposição das bicamadas. Foram também obtidos filmes LbL utilizando-se a tríade e PAH como polieletrólitos até 15 bicamadas. Medidas de voltametria cíclica dos filmes LbL demonstraram o acoplamento das densidades eletrônicas dos macrociclos na tríade, através da mudança dos potenciais redox dos anéis e do centro metálico.

ABSTRACT

Synthesis, characterization and study of the electronic properties of heterocomplexes formed by cobalt(II) 4, 4', 4'', 4''', tetrasulfophtalocyanine and cobalt(II) tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin and Layer-by-Layer films formation. This work reports the synthesis, characterization and investigation of the electronic properties of heterocomplexes formed by cobalt(II) tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin (CoTMPyP) and cobalt(II) 4, 4', 4'', 4''', tetrasulfophtalocyanine (CoTsPc) in solution and thin films. Spectroscopic titrations were performed using solutions of the CoTsPc and CoTMPyP macrocycles, and the heteroaggregates stoichiometries were investigated using Job's method. The Job's plots pointed to the formation of supramolecular arrays containing higher proportions of CoTsPc. It was possible, for the first time, to isolate species formed in solution by changing the medium's dielectric constant. After characterization of the isolated species, it was verified that, despite the different stoichiometries, only one heterocomplex was formed, composed by two molecules of CoTsPc in terminal positions and one CoTMPyP molecule. The triad was characterized by mass spectrometry and UV-vis and i.v. absorption spectroscopy. Strong interactions between the charged substituent groups of the CoTsPc and CoTMPyP macrocycles were observed, in addition to the significant changes on the macrocycles electronic levels, due to the coupling of the electronic densities in the face-to-face array. Thin films containing the precursor macrocycles and the triad were grown using the Layer-by-Layer (LbL) technique. LbL films of CoTsPc with poly(allylamine hydrochloride) (PAH) polymer and CoTMPyP with poly(styrenesulfonate) (PSS) polymer were grown up to 30 bilayers. The CoTsPc and CoTMPyP macrocycles, in the mixed LbL films, behave independently, without formation of heteroaggregates during bilayers deposition. Triad's LbL films, using PAH as polyelectrolyte, were also obtained up to 15 bilayers. Cyclic voltammetry measurements of the LbL films demonstrated the coupling of the macrocycles electronic densities in the triad, through changes in the redox potential of both rings and metallic centers.

Índice de tabelas

Tabelas	Página
Tabela 4-1. Atribuição tentativa das principais bandas observadas no espectro vibracional da CoTsPc.....	34
Tabela 4-2: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros vibracionais das porfirinas TPyP, CoTPyP e CoTMPyP. Todos os valores apresentados estão em cm^{-1}	44
Tabela 4-3: Posição e intensidade relativa de bandas dos heteroagregados correspondentes às frações molares iguais a 0,50; 0,66 e 0,80.....	61
Tabela 4-4: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros de i.v. dos macrociclos e da tríade. Os valores apresentados são dados em cm^{-1} e os números entre parênteses correspondem às intensidades relativas das bandas.....	64
Tabela 4-5: Valores de comprimento de onda das principais bandas dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, em solução e nos filmes LbL.....	70
Tabela 4-6: Posição (em cm^{-1}) e atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros Raman dos filmes LbL. Atribuições relacionadas à ftalocianina e à porfirina estão em azul e vermelho, respectivamente. Os números entre parênteses correspondem às intensidades relativas das bandas.....	77
Tabela 4-7: Valores dos potenciais anódicos e catódicos e atribuição tentativa dos picos presentes nos voltamogramas dos filmes LbL estudados. Todos os valores são dados em volts (V).....	80

Índice de figuras

Figuras	Página
Figura 1-1: Representação genérica da fórmula estrutural do ligante porfirina (A) e metaloporfirina (B).....	16
Figura 1-2: Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas pertencentes às (A) metaloporfirinas e (B) porfirinas ¹	16
Figura 1-3: Representação genérica da fórmula estrutural do macrociclo ftalocianina (A) e de uma metaloftalocianina com grupos substituintes (B).....	17
Figura 1-4: Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas das metaloftalocianinas.....	18
Figura 1-5: Espectros de absorção na região do UV-vis de uma metaloporfirina e metaloftalocianina.....	19
Figura 1-6: Representação estrutural da díade, sintetizada por Gaspard e colaboradores, contendo ftalocianina e porfirina ligadas através de um átomo de oxigênio ponte.....	20
Figura 1-7: Representação estrutural das díades sintetizadas por (A) Yang <i>et al.</i> e (B) Kameyama <i>et al.</i>	20
Figura 1-8: Representação estrutural da díade de Maligaspe <i>et al.</i> contendo a ftalocianina de zinco e porfirina ligadas axialmente pelo grupo imidazol na posição meta (A) e da tríade sintetizada por Zobi <i>et al.</i> (B).....	21
Figura 1-9: Estrutura dos arranjos mistos de (A) dois “andares” e (B) três “andares” sintetizados por Sheng <i>et al.</i>	23
Figura 1-10: Estrutura dos arranjos iônicos estudados por Tran-Thi <i>et al.</i>	24
Figura 4-1. (A) Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTsPc em pastilha de KBr, na região de 2000 a 400cm ⁻¹ . (B) Representação estrutural do complexo CoTsPc.....	33
Figura 4-2: Espectro eletrônico da solução de CoTsPc (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹), solução aquosa.....	35
Figura 4-3: Representação do desdobramento do nível e _g da ftalocianina devido ao acoplamento face-a-face de dois anéis (dímero). As setas verticais indicam as transições permitidas e as setas horizontais indicam a orientação dos momentos dipolares da transição.....	36
Figura 4-4: Espectros de absorção das soluções de CoTsPc (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) nos três pH estudados.....	37

Figura 4-5: Espectro eletrônico de soluções de CoTsPc em DMSO e na mistura água/acetona 4:1 (v/v).....	38
Figura 4-6: Espectro de massas obtido no modo íon negativo para o complexo CoTsPc.....	39
Figura 4-7: Perfil de fragmentação do íon de m/z 222 quando submetido às energias de colisão de (A) 10 eV, (B) 15 eV e (C) 18 eV.....	40
Figura 4-8: Perfil de fragmentação do íon de m/z 296 quando submetido às energias de colisão de (A) 10 eV, (B) 15 eV e (C) 18 eV.....	41
Figura 4-9: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante TPyP em dispersão de KBr, na região de 3400 a 400 cm^{-1} , com correção de linha base. Inserido no espectro encontra-se a fórmula estrutural do ligante TPyP.....	42
Figura 4-10: Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTPyP em dispersão de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com correção de linha base. A fórmula estrutural do ligante TPyP encontra-se inserida no espectro.....	43
Figura 4-11: Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTMPyP em dispersão de KBr, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com correção de linha base. Representação esquemática da CoTMPyP encontra-se inserida no espectro.....	44
Figura 4-12: Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante TPyP em diclorometano. Região de 480 nm a 680 nm foi ampliada para melhor visualização das bandas Q.....	46
Figura 4-13: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo CoTPyP em diclorometano.....	46
Figura 4-14: Espectro de absorção na região do UV-vis da CoTMPyP em solução aquosa.....	47
Figura 4-15: Espectro de massas obtido no modo íon positivo para solução aquosa do complexo CoTsPc.....	48
Figura 4-16: Perfil de fragmentação do íon de m/z 302 quando submetido às energias de colisão de (A) 15 eV e (B) 25 eV.....	49
Figura 4-17: Perfil de fragmentação do íon de m/z 359 quando submetido às energias de colisão de (A) 15 eV e (B) 25 eV. No espectro (A) a região do pico de m/z 359 foi ampliada 10 vezes para melhor visualização do sinal.....	50
Figura 4-18: Titulação espectroscópica da solução de CoTsPc 10^{-5} mol L $^{-1}$ com contínua adição de solução aquosa de CoTMPyP 10^{-4} mol L $^{-1}$. A região de 550 nm a 770 nm foi ampliada para melhor visualização das bandas.....	53
Figura 4-19: Gráfico de Job para a titulação espectroscópica da solução aquosa de CoTsPc. Valores de absorbância extraídos da banda Soret da CoTMPyP em 434 nm.....	54

Figura 4-20: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTMPyP 10^{-5} mol L $^{-1}$ com contínua adição de solução aquosa de CoTsPc 10^{-4} mol L $^{-1}$ e respectivo gráfico de Job (B) construído a partir de valores de absorvância da banda da porfirina em 434 nm.....	55
Figura 4-21: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTsPc 10^{-5} mol L $^{-1}$ em mistura de água e acetona (4:1 v/v) com contínua adição de solução aquosa de CoTMPyP 10^{-4} mol L $^{-1}$ e respectivo gráfico de Job (B).....	56
Figura 4-22: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTMPyP 10^{-5} mol L $^{-1}$ com contínua adição de solução de CoTsPc 10^{-3} mol L $^{-1}$ em mistura de água e acetona (4:1 v/v). (B) Gráfico de Job construído a partir de valores de absorvância da banda da porfirina em 434 nm.....	58
Figura 4-23: (A) Espectros eletrônicos (sem concentração definida) e (B) espectros vibracionais dos agregados isolados das misturas contendo fração molar de CoTsPc iguais a 0,50; 0,66 e 0,80.....	60
Figura 4-24: Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções aquosas da tríade e dos macrociclos precursores.....	62
Figura 4-25: Representação esquemática da estrutura da tríade composta por dois anéis CoTsPc terminais e um anel CoTMPyP central. Visualização da estrutura de perfil (A) e de frente (B).....	63
Figura 4-26: Espectros de absorção na região do infravermelho da tríade e dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, na região de 1700 a 400 cm $^{-1}$	64
Figura 4-27: Espectro de massas obtido no modo íon negativo para solução aquosa da tríade.....	65
Figura 4-28: Perfil de fragmentação do íon de m/z 499 quando submetido à energia de colisão de 20 eV.....	66
Figura 4-29: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo diferentes bicamadas de PAH e CoTsPc. (B) Dependência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas em 623 e 679 nm, dímero e monômero respectivamente.....	67
Figura 4-30: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo diferentes bicamadas de PSS e CoTMPyP. (B) Dependência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas em 447 nm.....	68
Figura 4-31: Espectros de UV-vis do filme LbL contendo três e seis bicamadas de CoTsPc e CoTMPyP.....	69
Figura 4-32: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo tetracamadas de PSS, CoTsPc, CoTMPyP e PSS. (B) Dependência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas em 447, 621 e 676 nm.....	70

Figura 4-33: Representação do desdobramento do nível e_g de (A) agregados H e (B) agregados J. As setas verticais indicam as transições permitidas e as setas horizontais indicam a orientação dos momentos dipolares da transição.....	71
Figura 4-34: Representação esquemática de duas formas de organização dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP nos filmes mistos. (A) Orientação perpendicular ao substrato e (B) orientação paralela ao substrato.....	72
Figura 4-35: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo bicamadas de PAH e tríade. (B) Dependência linear da absorbância em função do número de bicamadas depositadas em 441 nm.....	73
Figura 4-36: Espectros de absorção na região do UV-vis da tríade em solução e no filme LbL.....	74
Figura 4-37: Representação esquemática de duas formas de organização da tríade no filme LbL. (A) Orientação perpendicular ao substrato e (B) orientação paralela ao substrato.....	74
Figura 4-38: Espectros de espalhamento Raman registrados para (A) filme da CoTsPc, (B) filme da CoTMPyP, (C) filme misto contendo tetracamadas e (D) filme da tríade.....	75
Figura 4-39: Ciclo voltamogramas, na região de 0,0 a 1,4V, dos filmes LbL com (A) 30 bicamadas de PAH/CoTsPc e (B) 30 bicamadas de PSS/CoTMPyP.....	79
Figura 4-40: Voltamogramas cíclicos dos filmes LbL com (A) 15 tetracamadas de PAH/CoTsPc/CoTMPyP/PSS (filme misto), no intervalo de 0,0 a 1,4V, e (B) 15 bicamadas de PAH/Tríade, entre 0,0 e 1,8V.....	81

SUMÁRIO

1- Introdução.....	15
1.1 Porfirinas (Ps) e metaloporfirinas (MPs).....	15
1.2 Ftalocianinas (Pcs) e metaloftalocianinas (MPcs).....	17
1.3 Arranjos supramoleculares de porfirinas e ftalocianinas.....	18
1.3.1 Arranjos covalentemente ligados.....	19
1.3.2 Arranjos axiais.....	21
1.3.3. Arranjos do tipo sanduíche.....	22
1.3.4 Arranjos iônicos.....	23
1.4 Filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer.....	24
2- Objetivos.....	26
3- Procedimento Experimental.....	27
3.1 Materiais e equipamentos utilizados.....	27
3.2 Síntese e purificação do complexo 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II).....	28
3.3 Síntese e purificação do complexo tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II)	28
3.3.1 Síntese e purificação do ligante tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP).....	29
3.3.2 Síntese e purificação do complexo tetrakis(4-piridil)porfirina de cobalto (II) (CoTPyP).....	29
3.3.3. Síntese e purificação da CoTMPyP.....	29
3.4 Titulação espectroscópica.....	29
3.5 Síntese e purificação de heteroagregados.....	30
3.6 Formação de filmes finos pela técnica Layer-by-Layer (LbL).....	30
4- Resultados e Discussão.....	32
4.1 Caracterização da 4,4',4'',4''' tetrassulfoftalocianina de cobalto (II)....	32
4.1.1 Espectroscopia vibracional.....	32
4.1.2 Espectroscopia eletrônica.....	35
4.1.3 Espectrometria de massas.....	38
4.2 Caracterização da tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II)....	41

4.2.1 Espectroscopia vibracional.....	42
4.2.2 Espectroscopia eletrônica.....	45
4.2.3 Espectrometria de massas.....	47
4.3 Determinação da estequiometria dos heteroagregados.....	52
4.4 Caracterização do heterocomplexo.....	59
4.4.1 Caracterização da tríade – Espectroscopia eletrônica.....	61
4.4.2 Caracterização da tríade – Espectroscopia vibracional.....	63
4.4.3 Caracterização da tríade – Espectrometria de massas.....	65
4.5 Propriedades eletrônicas dos filmes Layer-by-Layer.....	67
4.5.1 Espectroscopia eletrônica.....	67
4.5.2 Espectroscopia Raman.....	75
4.5.3 Estudos voltamétricos.....	78
5- Conclusões.....	82
6- Referências Bibliográficas.....	84

1- Introdução

A área de Química de materiais se dedica aos estudos acerca da síntese, caracterização e investigação das propriedades de diversos compostos, bem como funcionalização dos mesmos. Devido ao fato das propriedades dos materiais serem fortemente afetadas pelo tamanho das partículas que os compõem, um novo seguimento dessa área ganhou significativa importância a partir do século XX: a pesquisa em nanomateriais. Nesse sentido, o escopo da nanociência ou nanotecnologia consiste em investigar as propriedades de materiais de escala nanométrica para desenvolvimento de novas tecnologias e melhoramento das já existentes².

Dentre a gama de compostos utilizados na construção de nanomateriais, destacam-se as porfirinas e ftalocianinas, macrociclos altamente versáteis, que apresentam propriedades semicondutoras e elevada estabilidade química e térmica. Atualmente, esses macrociclos e seus respectivos complexos são empregados em áreas como catálise e terapia fotodinâmica do câncer e na construção de diversos dispositivos eletrônicos³⁻⁸.

1.1 Porfirinas (Ps) e metaloporfirinas (MPs)

As porfirinas são compostos naturais formados por quatro grupos pirróis fundidos ligados por átomos de carbono na posição *meso*. A esses carbonos podem se ligar diversos grupos substituintes (R_{1-4}), conforme ilustrado na Figura 1-1, que conferem à molécula tipos de simetria e propriedades físicas e químicas variadas.

Os complexos formados pela inserção de um íon metálico à cavidade do anel porfirínico são chamados de metaloporfirinas e suas propriedades são determinadas pelo tipo de metal e substituinte periférico ligado ao anel. A porfirina de ferro, por exemplo, é encontrada na hemoglobina, metaloproteína responsável pela distribuição de oxigênio molecular pelo corpo, devido à alta afinidade entre os átomos de ferro e oxigênio. Por sua vez, a proteína contendo em seu núcleo a porfirina de magnésio compõe a clorofila, responsável pela conversão de energia luminosa em energia química nas plantas. Além da aplicação em sistemas biológicos, atualmente as porfirinas e respectivos complexos metálicos podem ser aplicadas em sensores⁸, em tratamentos terapêuticos⁷, construção de nanofios⁹, e etc.

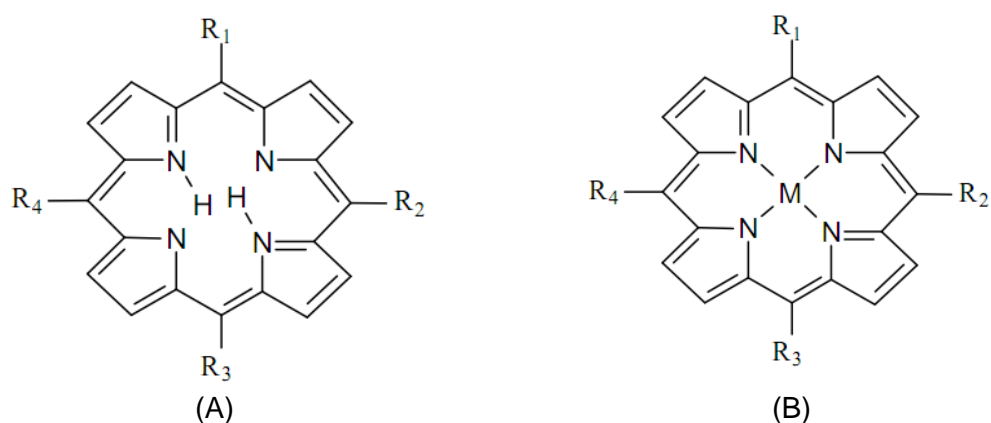


Figura 1-1: Representação genérica da fórmula estrutural do ligante porfirina (A) e metaloporfirina (B).

A densidade de elétrons π altamente conjugada do anel porfirínico é responsável por grande parte de suas propriedades óticas e eletrônicas, além da alta estabilidade química e térmica.

As porfirinas possuem coloração intensa e as bandas de absorção no espectro eletrônico são devidas às transições entre os níveis eletrônicos π HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e π^* LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) do anel macrociclo. O ligante porfirínico apresenta uma banda de absorção intensa ($\epsilon \approx 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), na região de 380 a 450nm, que é chamada de banda B ou Soret, e outras quatro absorções de menor intensidade, denominadas bandas Q, que aparecem na região de 500 a 600 nm¹⁰ (Figura 1-2).

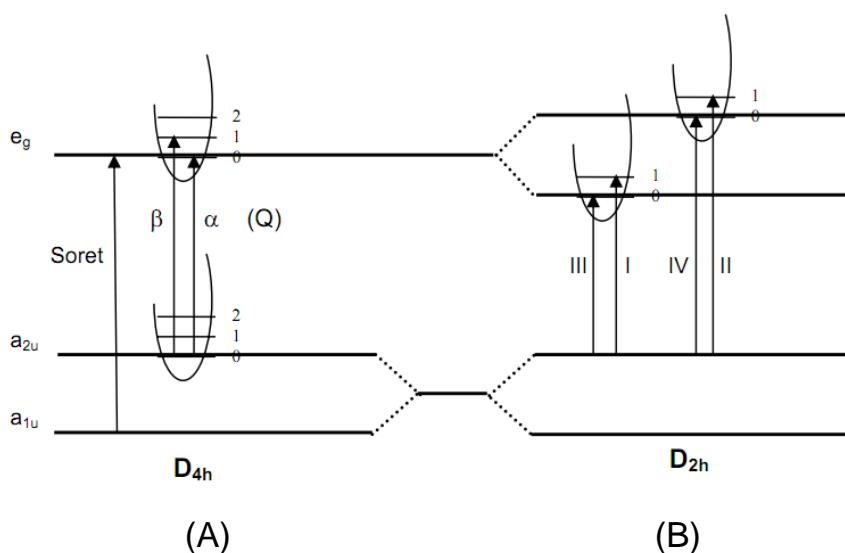


Figura 1-2: Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas pertencentes às (A) metaloporfirinas e (B) porfirinas¹.

Durante a reação de metalação do ligante porfirínico, a substituição dos dois prótons ligados aos átomos de nitrogênio dos anéis pirróis, gera um aumento na simetria do anel de D_{2h} para D_{4h} . A mudança da simetria afeta a energia e o número de níveis eletrônicos do macrociclo, e, como conseqüência, observa-se o desaparecimento de duas bandas Q no espectro, além do deslocamento na posição da banda Soret. Tais mudanças observadas nos espectros das MPs são utilizadas para o acompanhamento de reações de metalação do ligante porfirínico.

1.2 Ftalocianinas (Pcs) e metaloftalocianinas (MPcs)

As ftalocianinas, diferentemente das porfirinas, são compostos artificiais formados por quatro grupos isoindóis ligados por átomos de nitrogênio em posição aza. Apresentam também grande versatilidade, podendo incorporar diversos grupos substituintes no anel, através da ligação com os átomos de carbono dos anéis benzênicos, e se complexar com mais de 70 tipos de íons metálicos diferentes¹¹, formando as chamadas metaloftalocianinas (Figura 1-3).

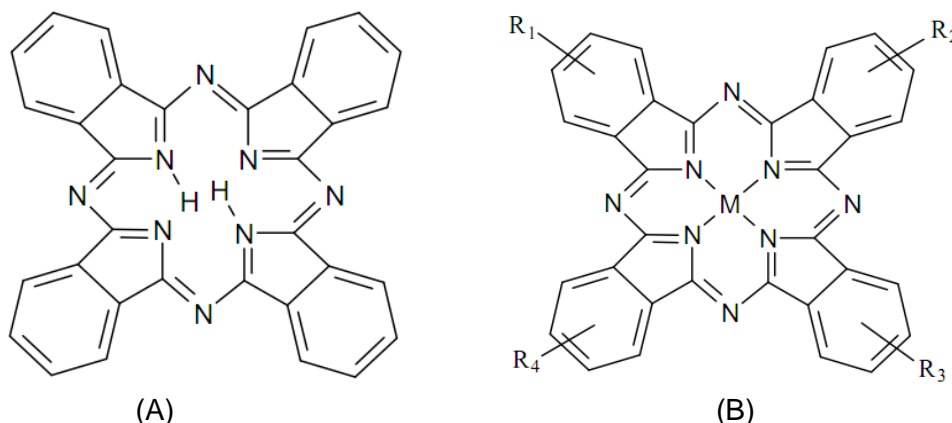


Figura 1-3: Representação genérica da fórmula estrutural do macrociclo ftalocianina (A) e de uma metaloftalocianina com grupos substituintes (B).

As Pcs e MPcs possuem um sistema de 18 elétrons π conjugados, conferindo características similares às observadas nas porfirinas, como alta estabilidade química e térmica, propriedades semicondutoras e cor intensa. As metaloftalocianinas possuem simetria D_{4h} , apresentando no espectro eletrônico uma banda Q ($a_{1u} \rightarrow e_g$) na região de 600 a 700 nm, e outra de menor intensidade, denominada banda B ($a_{2u} \rightarrow e_g$), na região de 350 nm³.

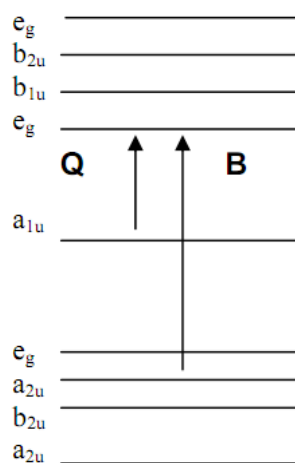


Figura 1-4: Esquema dos níveis de energia e transições eletrônicas das metaloftalocianinas.

Devido às propriedades apresentadas por esses macrociclos, estes são atualmente utilizados como pigmentos, fotossensibilizadores, sensores^{3, 12-13} e em componentes eletrônicos e dispositivos fotônicos, como células solares, memória ótica, entre outros^{4, 6, 14}.

1.3 Arranjos supramoleculares de porfirinas e ftalocianinas

A fotossíntese consiste na transformação de energia solar em energia química através de processos de captação de luz, transporte de energia e separação de cargas. A necessidade atual de novas fontes de energia renováveis lançou muitos pesquisadores à busca por modelos que mimetizassem o complexo sistema fotossintético. Diversos arranjos de porfirinas ligados a moléculas receptoras de elétrons, como quinonas, foram sintetizados e suas propriedades eletrônicas estudadas. Apesar da longa separação de carga observada para alguns sistemas, as porfirinas apresentam intensa absorção de luz em uma faixa bastante limitada da região do visível, e, portanto, outros sistemas com captação mais eficiente de energia luminosa foram pesquisados¹⁵.

Nesse sentido, arranjos mistos de porfirinas e ftalocianinas possuem a vantagem de absorver luz em ampla faixa do espectro eletromagnético, uma vez que as ftalocianinas apresentam transições eletrônicas complementares às das porfirinas, como ilustrado na Figura 1-5. Além disso, esses arranjos supramoleculares são também capazes de potencializar propriedades eletrônicas existentes nos macrociclos isolados, como respostas eletroquímicas e fotofísicas¹⁶.

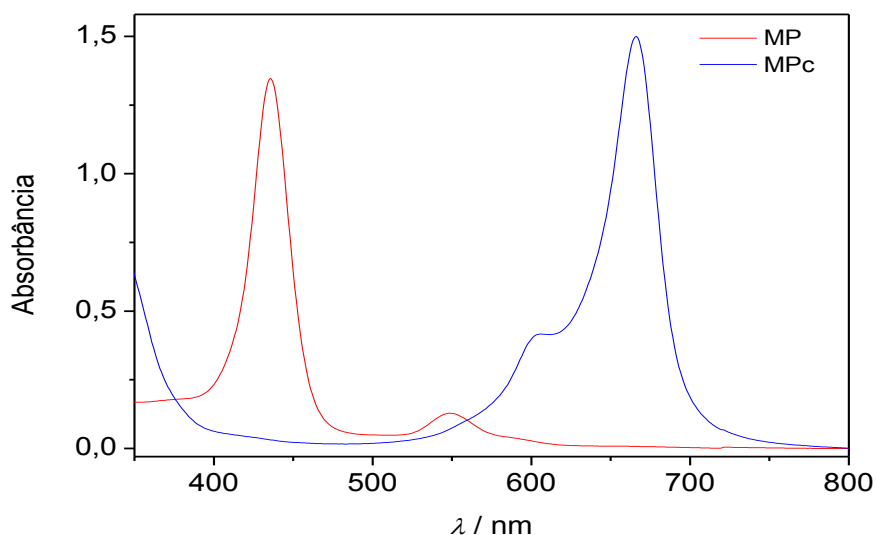


Figura 1-5: Espectros de absorção na região do UV-vis de uma metaloporfirina e metaloftalocianina.

Criar arranjos com propriedades óticas desejadas requer um controle preciso sobre a arquitetura das moléculas e, por isso, diversos tipos de sistemas contendo porfirinas e ftalocianinas ligadas por interações eletrostáticas e de Van de Waals, ligações covalentes e coordenadas já foram propostos.

Atualmente, os arranjos supramoleculares existentes podem ser classificados em: arranjos covalentemente ligados, arranjos axiais, arranjos do tipo sanduíche e arranjos iônicos.

1.3.1 Arranjos covalentemente ligados

Esses sistemas são formados pela junção de macrociclos porfirina e ftalocianina através de ligações covalentes entre os próprios anéis ou via ligantes ponte, como o átomo de oxigênio, por exemplo.

O primeiro arranjo formado por porfirinas e ftalocianinas covalentemente ligadas (Figura 1-6) foi reportado por Gaspard e colaboradores¹⁷ em 1986. A díade sintetizada apresentou espectro eletrônico muito similar ao de uma mistura contendo proporção equimolar dos macrociclos precursores. O mesmo comportamento foi observado para todos os arranjos desse tipo, uma vez que a conformação dos anéis propicia interação pouco significativa entre seus níveis fundamentais. Contudo, com irradiação de luz, eficiente transferência de energia da metaloporfirina para a metaloftalocianina pôde ser verificada, juntamente com processos de transferência eletrônica entre os macrociclos.

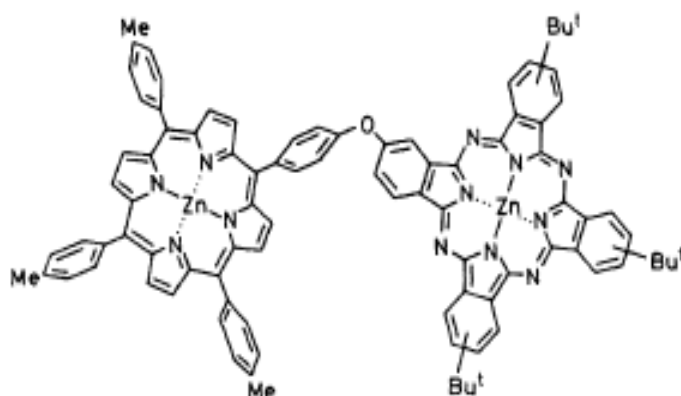


Figura 1-6: Representação estrutural da díade, sintetizada por Gaspard e colaboradores, contendo ftalocianina e porfirina ligadas através de um átomo de oxigênio ponte.

Em arranjos formados por ligação covalente direta entre os anéis, ou pelo uso de ligantes contendo duplas e triplas ligações, observa-se maior rigidez conformacional dos macrociclos, além da extensão da conjugação π na molécula. A Figura 1-7 apresenta exemplos de arranjos sintetizados por Yang *et al.*¹⁸ (A) e Kameyama *et al.*¹⁹ (B), nos quais verificou-se rápida e eficiente transferência de energia entre os anéis, além de intensa fluorescência da metaloftalocianina. O processo de transferência eletrônica, porém, é desfavorecido nesses sistemas, devido à disposição planar dos macrociclos no arranjo.

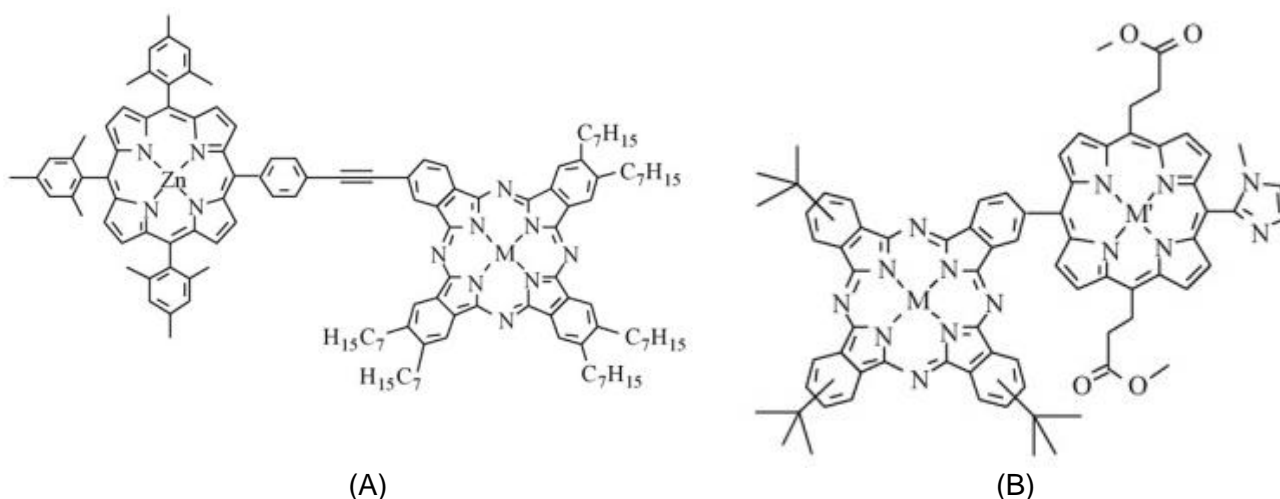


Figura 1-7: Representação estrutural das díades sintetizadas por (A) Yang *et al.* e (B) Kameyama *et al.*

1.3.2 Arranjos axiais

Diferente dos arranjos apresentados no item 1.3.1, a ligação entre os macrociclos nos arranjos axiais envolve a coordenação de ligantes com o centro metálico de um ou mais anéis. Esses ligantes podem ser átomos, moléculas ou grupos periféricos pertencentes aos próprios macrociclos.

Maligaspe e colaboradores²⁰ sintetizaram díades de ftalocianina de zinco e tetrafenilporfirina (base livre) através da coordenação de um grupo imidazol da porfirina com o centro metálico do anel Pc (Figura 1-8 (A)). Três diferentes díades foram obtidas utilizando porfirinas contendo o imidazol ligado nas posições orto, meta ou para do anel benzênico. Foi constatada transferência ultra-rápida de energia da porfirina para a metaloftalocianina nas três díades estudadas, com pouca influência da posição do imidazol sobre o processo. Esse resultado foi atribuído à alta flexibilidade da ligação axial, que propicia diferentes conformações dos macrociclos na díade.

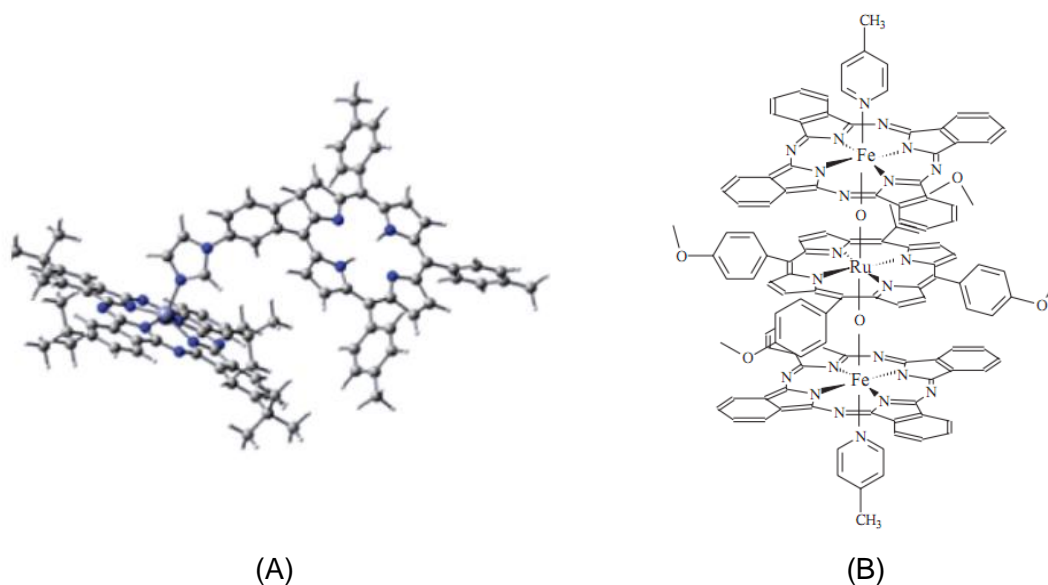


Figura 1-8: Representação estrutural da díade de Maligaspe *et al.* contendo a ftalocianina de zinco e porfirina ligadas axialmente pelo grupo imidazol na posição meta (A) e da tríade sintetizada por Zobi *et al.* (B).

Zobi e colaboradores²¹ sintetizaram a tríade apresentada na Figura 1-8 (B) ligando duas ftalocianinas de ferro terminais a uma porfirina de rutênio central através de dois átomos de oxigênio pontes. O espectro eletrônico da tríade apresentou bandas de transferência de carga de baixa intensidade na região do

infravermelho próximo. Foi constatado, também, deslocamento na banda Soret da metaloporfirina além de deslocamento e diminuição na intensidade da banda Q da metaloftalocianina.

O átomo de oxigênio, como ligante ponte, permite boa aproximação dos anéis no arranjo devido ao seu reduzido tamanho, porém, apresenta a desvantagem de ser flexível e impor um ângulo de ligação entre os anéis, devido à hibridização sp^3 , desfavorecendo a orientação face-a-face dos mesmos. Uma alternativa para a obtenção de um arranjo face a face mais rígido pode ser obtida com o uso de ligantes axiais rígidos, como os anéis conjugados pirazina, 4,4'bipiridina e 4,4'bipiridilacetileno²².

1.3.3. Arranjos do tipo sanduíche

Os arranjos do tipo sanduíche são formados por macrociclos porfirina e ftalocianina unidos por centros metálicos que se coordenam simultaneamente aos dois anéis. Elementos da família dos lantanídeos e actinídeos são os metais mais comumente usados nesses sistemas, pois atingem altos estados de oxidação (+3 e +4), e são capazes de formar complexos com números de coordenação oito. As propriedades eletrônicas desses arranjos são fortemente afetadas por parâmetros como tamanho do centro metálico, simetria e substituintes periféricos ligados aos anéis²³⁻²⁴.

Em trabalho realizado por Sheng e colaboradores²⁵, investigou-se as propriedades de arranjos de dois e três “andares” formados por ligantes porfirina, contendo quatro substituintes pirenos em posição *meso*, ligados a anéis ftalocianina pela coordenação com átomos de európio (Figura 1-9). Os sistemas apresentaram rápida e eficiente transferência de energia dos grupos pirenos para a porfirina e consecutiva transferência eletrônica da porfirina para ftalocianina.

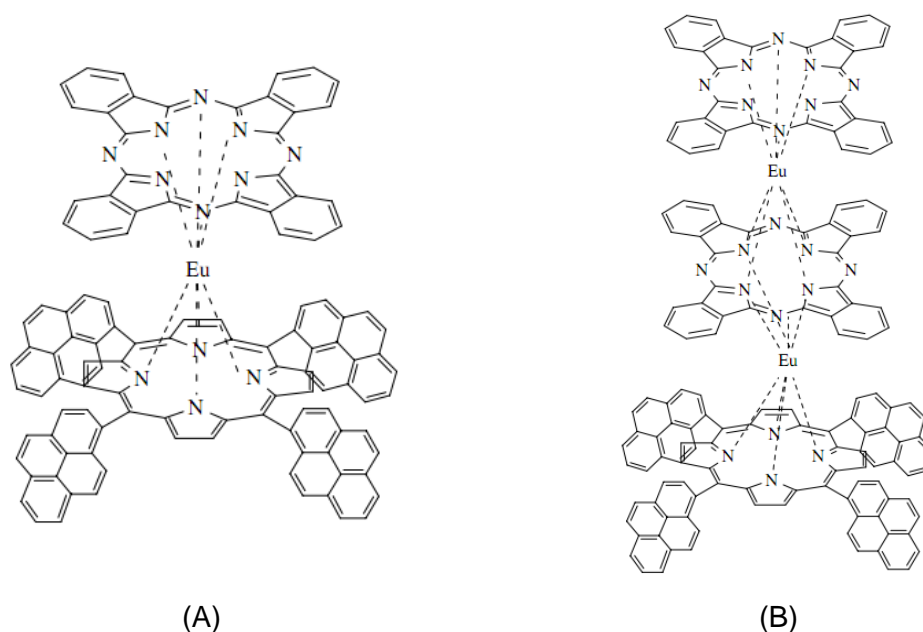


Figura 1-9: Estrutura dos arranjos mistos de (A) dois “andares” e (B) três “andares” sintetizados por *Sheng et al.*

Os arranjos do tipo sanduíche apresentam algumas vantagens como facilidade de síntese e altos rendimentos reacionais, no entanto, limitam a extensão da cadeia polimérica a um máximo de três macrociclos¹⁵.

1.3.4 Arranjos iônicos

Os sistemas iônicos são aqueles formados pela interação eletrostática entre macrociclos de cargas opostas, o que leva a uma grande sobreposição dos orbitais moleculares, alterando significativamente suas propriedades eletrônicas. A orientação face-a-face desses cromóforos nos arranjos favorece processos como transferência de carga e eletrônica, importantes para a construção de novos dispositivos.

Os macrociclos porfirina e ftalocianina podem conter diversos substituintes carregados positivamente ou negativamente, e, portanto, uma grande variedade de arranjos pode ser sintetizada.

Tran-Thi e colaboradores²⁶ estudaram as propriedades eletrônicas de dímeros formados por cloreto de tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de zinco (II) e 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobre (II) ou alumínio (III) (Figura 1-10). Foram verificadas, para as duas díades formadas, mudanças drásticas nos níveis eletrônicos fundamentais dos anéis e supressão da fluorescência atribuída a

processos de transferência de carga. Somente o dímero contendo a 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de alumínio (III) apresentou efetiva transferência eletrônica $P \rightarrow Pc$, demonstrando o forte efeito do metal nas propriedades desses arranjos.

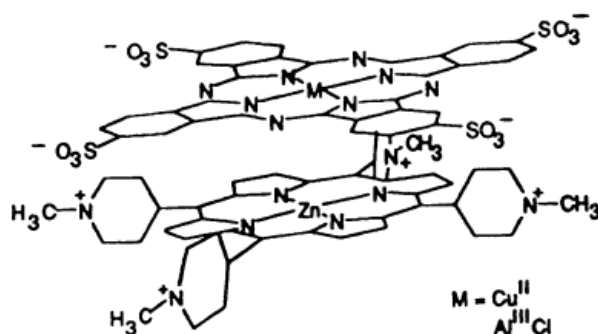


Figura 1-10: Estrutura dos arranjos iônicos estudados por Tran-Thi *et al.*.

Em trabalho relatado por Azzellini e colaboradores²⁷, observou-se que a natureza do centro metálico, poder coordenante do solvente e a posição dos substituintes nos anéis são fatores que influenciam a estequiometria e a magnitude de associação de agregados de metaloftalocianinas 4,4',4'',4''' tetrassulfonadas com diferentes metaloporfirinas positivamente carregadas.

1.4 Filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer

A incorporação de ftalocianinas, porfirinas e respectivos complexos metálicos em diversos dispositivos requer a formação de filmes finos³. Existem diversas técnicas de formação de filmes relatadas na literatura, porém as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Layer-by-Layer (LbL) são amplamente utilizadas e merecem destaque.

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é aplicada para compostos anfifílicos, ou seja, que possuam em sua estrutura uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, sendo mais comumente solúveis em solventes orgânicos voláteis. Essa técnica apresenta a vantagem de permitir ao experimentador controlar o número de monocamadas que deseja depositar sobre o substrato, produzindo, desta forma, filmes ultrafinos e altamente organizados²⁸.

Macroscios iônicos são raramente utilizados pela técnica LB, pois apresentam alta solubilidade em água, subfase mais comumente usada. Nesse sentido, a técnica Layer-by-Layer (LbL) é um método alternativo e eficiente para a

produção de filmes nanoestruturados, pois fundamenta-se na deposição alternada de camadas de polieletrólitos com cargas opostas, que se mantêm unidas por atração eletrostática. É permitido, portanto, controlar a espessura do filme, através do número de monocamadas depositadas, bem como sua arquitetura, obtendo-se compósitos com propriedades desejadas²⁹⁻³⁰.

Zucolotto e colaboradores³¹⁻³² construíram filmes LbL alternando os polímeros polialilamina (PAH) ou polianilina (PANI) com ftalocianinas tetrassulfonadas contendo diferentes centros metálicos. As interações eletrostáticas entre os grupos positivamente carregados dos polímeros e $-\text{SO}_3^-$ das metaloftalocianinas foram comprovadas através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os filmes automontados apresentaram propriedades eletrônicas dependentes dos centros metálicos, reversibilidade e estabilidade eletroquímica, além de capacidade sensora para detecção de dopamina e ácido ascórbico.

Outras vantagens da técnica LbL incluem o uso de instrumentação simples e de baixo custo, grande variedade de polieletrólitos que podem ser usados e o uso direto do substrato, sem necessidade de prévia modificação química de sua superfície³³.

Dessa forma, a construção de filmes finos formados por arranjos iônicos contendo macrociclos porfirina e ftalocianina se torna viável através da utilização da técnica LbL. Entretanto, até o presente momento, a formação de filmes ultrafinos contendo os dois macrociclos, ou contendo heteroagregados ainda não foi investigada.

2- Objetivos

Arranjos supramoleculares, contendo os macrociclos porfirina e ftalocianina em uma mesma estrutura, têm sido amplamente estudados, atualmente, devido a potencial aplicação dos mesmos na construção de diversos dispositivos. A organização dos macrociclos nos arranjos mistos é essencial para a ocorrência de processos de transferência de carga e eletrônica entre os anéis, e, portanto, arranjos com diferentes tipos de arquitetura são constantemente investigados.

Nesse contexto, os arranjos iônicos se destacam pela alta estabilidade, facilidade de síntese e por apresentarem alta sobreposição dos níveis eletrônicos dos macrociclos, devido à forte interação eletrostática entre os grupos carregados, permitindo efetiva comunicação entre os anéis no arranjo face-a-face. Apesar das vantagens citadas, ainda são poucos os trabalhos relatados na literatura acerca da síntese e estudo das propriedades eletrônicas de sistemas iônicos mistos contendo porfirina e ftalocianina. Até o presente momento, não há relatos sobre o isolamento desses arranjos mistos de soluções, e, portanto, as propriedades dessas espécies foram estudadas apenas em solução.

Nesse sentido, foram objetivos deste trabalho:

- Sintetizar, purificar e caracterizar os macrociclos 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) e Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II);
- Sintetizar, isolar e purificar heteroagregados formados pelos macrociclos porfirina e ftalocianina;
- Caracterizar os heterocomplexos formados;
- Estudar as propriedades ópticas e eletrônicas dos heterocomplexos;
- Preparar filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer e verificar as propriedades dos macrociclos e heterocomplexos na formação de filmes ultrafinos.

Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e UV-visível, espectroscopia de espalhamento Raman, espectrometria de massas e voltametria cíclica para caracterização e estudo das propriedades eletrônicas dos compostos sintetizados no trabalho.

3- Procedimento experimental

3.1 Materiais e equipamentos utilizados

Todos os solventes usados no presente trabalho foram de grau PA e utilizados sem prévia purificação. Todos os produtos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (i.v.) e na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

As medidas de absorção na região do i.v. foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Bomem (Hartmann & Braun), modelo MB-102 com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras sólidas, previamente secas, foram preparadas por dispersão em KBr, e os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 128 scans.

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram realizados em um espectrofotômetro de duplo feixe da marca Shimadzu, modelo UV 3600. Os espectros foram registrados utilizando-se soluções de concentrações entre 10^{-5} a $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm, no intervalo de comprimento de onda de 260 nm e 800 nm. Os espectros eletrônicos do ligante TPyP e do complexo CoTPyP foram registrados em diclorometano e ácido acético, respectivamente, e os espectros da CoTsPc, CoTMPyP e heteroagregados em solução aquosa. Os espectros dos filmes foram registrados em slides de vidro ITO no intervalo de 340nm a 800nm.

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato (Autolab) da marca Eco Chemie. Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro com um contra-eletródo de platina, um eletródo de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$ e o slide de vidro ITO como eletródo de trabalho. O eletrólito utilizado foi uma solução de HCl ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), a janela de potencial estudada foi de -0,0V a 1,4V e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os espectros de Raman foram registrados em um equipamento Renishaw modelo in-Via, acoplado a um microscópio ótico Leica com resolução de $1\text{ }\mu\text{m}^2$, utilizando um laser em 633 nm como fonte de excitação. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e sem tratamento prévio das amostras.

As medidas por espectrometria de massas foram realizadas em um espectrômetro Micromass Quattro LC, com ionização das amostras por eletrospray.

Os potenciais aplicados no capilar, cone e extrator para o modo íon negativo foram de 3,2 kV, 26 V e 4,0 V, e para o modo íon positivo foram de 3,5 kV, 25 V e 4,0 V. As temperaturas de dessolvatação e da fonte utilizadas foram de 300°C e 110°C, respectivamente.

3.2 Síntese e purificação do complexo 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II)

O sal de sódio do complexo 4, 4', 4'', 4''', tetrassulfoftalocianina de cobalto (II) (CoTsPc) foi sintetizado de acordo com o método descrito por Weber e Busch³⁴. Ácido sulfoftálico (25,32 g, 0,0810 mol) foi triturado com cloreto de amônio (2,41g, 0,0450 mol), uréia (29,06g, 0,4845 mol), molibdato de amônio (0,37g, 0,0003 mol) e acetato de cobalto (II) tetra hidratado (6,00g, 0,0241 mol) até obtenção de um sólido homogêneo. A mistura foi adicionada a 25 mL de nitrobenzeno e levada a refluxo sob agitação magnética por seis horas.

O produto da síntese foi lavado com 300 mL de metanol para remoção do nitrobenzeno e 550 mL de ácido clorídrico (1,0 mol L⁻¹) saturado com cloreto de sódio. A mistura foi levada à ebulição e, após resfriar a temperatura ambiente, foi filtrada. O sólido obtido foi dissolvido em 450 mL de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) e a solução foi aquecida a 80°C e filtrada imediatamente. Ao filtrado foram adicionados 450 mL de etanol contendo 20 g de cloreto de sódio para a precipitação da CoTsPc, com posterior filtração. O produto final foi seco a 60°C.

3.3 Síntese e purificação do complexo tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II)

A síntese da tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II) (CoTMPyP) foi realizada em três etapas conforme procedimento descrito por Azzellini²⁷.

3.3.1 Síntese e purificação do ligante tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP)

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 150 mL de ácido propiônico e 11,72 mL de 4-piridincarboxaldeído (0,1244 mol). Sob agitação magnética, adicionou-se, vagarosamente, 10 mL de pirrol e o sistema foi refluxado por 90 minutos. O conteúdo do balão foi filtrado e lavado com água para remoção do ácido

propiónico. O sólido foi purificado em coluna cromatográfica contendo alumina neutra ativada como fase estacionária e solução de diclorometano com metanol (proporção 9:1) como eluente.

3.3.2 Síntese e purificação do complexo tetrakis(4-piridil)porfirina de cobalto (II) (CoTPyP).

A metalação do macrociclo TPyP foi realizada adicionando-se 2,1453g de acetato de cobalto (II) (8,61 mmol), 0,3551g de TPyP (0,574 mmol) e 100 mL de ácido acético glacial em um balão de fundo redondo. Após duas horas de refluxo, evaporou-se parcialmente o ácido acético e, então, 200 mL de água destilada foram adicionados ao balão e a mistura foi agitada a 70°C por 30 minutos. A mistura foi filtrada e lavada com água. Posteriormente, lavou-se o produto com acetona e o produto foi seco a 100°C por cinco horas.

3.3.3 Síntese e purificação da CoTMPyP

Para metilação dos grupos piridil da CoTPyP, foram adicionados em um balão de fundo redondo 0,2532g (0,374 mmol) de CoTPyP, 13,9580g de p-toluenossulfonato de metila (0,0748 mol) e 100 mL de dimetilformamida (DMF). A mistura foi refluxada por 12 horas e, após esse período, o solvente foi parcialmente evaporado. O líquido foi resfriado em banho de gelo, e após adição de 20 mL de clorofórmio quente, este foi filtrado. Lavou-se a mistura diversas vezes com clorofórmio quente. O produto foi e seco por 30 minutos a 100°C. O sólido foi novamente purificado por extração em soxhlet utilizando-se clorofórmio, durante três horas. A CoTMPyP foi removida com adição de álcool etílico, e após evaporação do solvente, o sólido foi seco em mufla a 70°C por 30 minutos.

3.4 Titulação espectroscópica

A titulação espectroscópica consistiu na adição consecutiva de alíquotas de solução de um dos macrociclos à solução do outro, registrando-se os espectros eletrônicos das misturas em intervalos previamente determinados. Um dos procedimentos consistiu na titulação de 2,00 mL de solução aquosa de CoTsPc (1,0

$\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) pela adição de alíquotas de solução aquosa de CoTMPyP ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), no intervalo de fração molar de CoTsPc de 0 a 1, em intervalos de 0,05. O procedimento inverso foi realizado titulando-se 2,00 mL de solução de CoTMPyP ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com adição de alíquotas de solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CoTsPc.

Ambos os procedimentos descritos acima foram repetidos com uso de soluções de CoTsPc preparadas em uma mistura água/acetona na proporção 4:1 (v/v).

3.5 Síntese e purificação de heteroagregados

Três misturas contendo frações molares de CoTsPc iguais a 0,80; 0,66 e 0,50 foram preparadas utilizando-se soluções de CoTMPyP em água e de CoTsPc em água/acetona (4:1 v/v), ambas na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 1,00 mL de acetona a cada mistura, e estas foram deixadas em repouso por 48 horas, ao abrigo da luz, para a cristalização. Separou-se a solução do precipitado e o sólido foi seco a 100°C por 30 minutos. Para purificação, os produtos foram lavados com água destilada por repetidas vezes até total desaparecimento da coloração da água de lavagem, e, posteriormente, secos em mufla a 70°C por 30 minutos.

A solubilidade dos produtos foi testada nos seguintes solventes: água, metanol, etanol, acetona, 1,2-diclorometano, clorofórmio e ciclohexano. Os contra-íons foram trocados utilizando-se KBr visando aumentar a solubilidade dos produtos em água.

3.6 Formação de filmes finos pela técnica Layer-by-Layer (LbL)

Filmes finos contendo os macrociclos iônicos foram preparados pela técnica Layer-by-Layer (LbL). Os polímeros hidrocloreto de polialilamina (PAH) e poliestirenosulfonato (PSS) foram utilizados como polieletrólitos para construção dos filmes. Todas as soluções utilizadas foram preparadas na concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, com exceção da solução do heteroagregado, que foi utilizada sem concentração definida devido à parcial solubilidade do mesmo em água. Os pHs das soluções de PAH, CoTsPc e do heteroagregado foram ajustados para 3,0 com

solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As soluções de PSS e CoTMPyP foram preparadas em pH 7,0, ajustados novamente com adição de solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Slides de vidro ITO (Indium Tin Oxide) foram utilizados como substrato para viabilizar a realização de medidas eletroquímicas dos filmes, e, previamente à deposição, estes foram limpos com acetona, água e secos. As camadas foram depositadas sobre o substrato imergindo-se, primeiramente, o substrato na solução de um polieletrólito por cinco minutos. Após esse tempo, o slide foi imerso em água mantendo-se o mesmo pH da solução do polieletrólito e, então, seco com fluxo de ar. Em seguida, imergiu-se o slide em solução do polieletrólito de carga oposta por mais cinco minutos, com posterior lavagem e secagem. Todo o procedimento foi realizado por repetidas vezes até obtenção do número de camadas desejadas.

4- Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da 4,4',4'',4''' tetrassulfoftalocianina de cobalto (II)

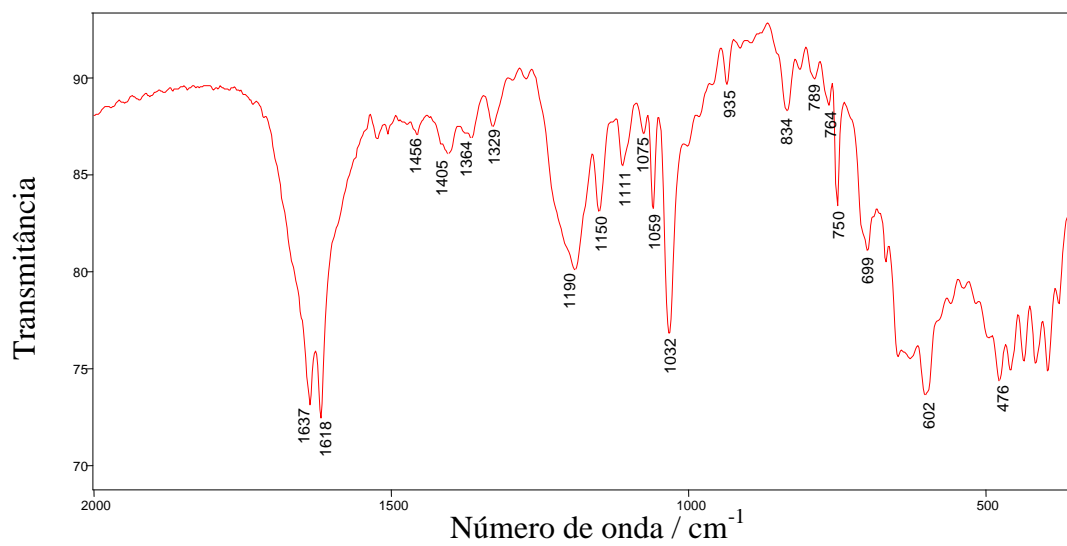
4.1.1 Espectroscopia vibracional

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica bastante útil para caracterização de compostos em geral, pois fornece informações valiosas acerca da estrutura das moléculas. O espectro vibracional das ftalocianinas apresenta bandas características do anel e dos substituintes periféricos entre 1700 e 400 cm^{-1} .

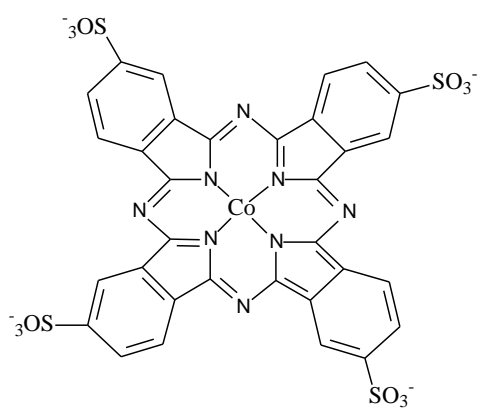
O espectro vibracional da CoTsPc está representado na Figura 4-1 e as principais bandas listadas na Tabela 4-1.

As metaloftalocianinas apresentam bandas de estiramento dos grupos pirrol e isoindol na região de 1300 a 1650 cm^{-1} , sendo estas afetadas pelo íon metálico e grupos substituintes ligados ao anel³. As bandas referentes aos modos de estiramento do grupo isoindol da ftalocianina de cobalto (II) (CoPc)¹ aparecem em 1522, 1469 e 1425 cm^{-1} . Essas bandas são observadas no espectro da CoTsPc em 1456, 1404 e 1364 cm^{-1} , e os deslocamentos observados podem ser atribuídos aos grupos sulfônicos ligados à periferia do anel Pc. A banda de estiramento C-C do grupo pirrol da CoTsPc (1329 cm^{-1}) não apresenta deslocamento significativo comparado ao espectro da CoPc (1333 cm^{-1}). Esse resultado é esperado uma vez que os grupos pirróis não sofrem influência direta dos substituintes periféricos. No entanto, a mudança do centro metálico afeta diretamente o modo de estiramento C-N do grupo pirrol, devido à coordenação do metal com o átomo de nitrogênio, aparecendo em 1540 cm^{-1} no espectro da CoTsPc e em 1504 e 1487 cm^{-1} nos espectros da CuTsPc e ZnTsPc, respectivamente³⁵⁻³⁶.

Na região abaixo de 1300 cm^{-1} são observadas majoritariamente bandas de deformação no espectro das ftalocianinas³. No espectro da CoTsPc as bandas de deformação C-H aparecem em 1075, 1059 e 784 cm^{-1} e as de deformação dos anéis benzênicos em 602 e 608 cm^{-1} . Modos vibracionais do anel Pc podem ser observados no espectro das ftalocianinas na região de 700 cm^{-1} . Para CoTsPc, as bandas de estiramento e respiração do anel Pc podem ser observadas no espectro em 750 e 699 cm^{-1} , respectivamente.



(A)



(B)

Figura 4-1. (A) Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTsPc em pastilha de KBr, na região de 2000 a 400cm^{-1} . (B) Representação estrutural do complexo CoTsPc.

Tabela 4-1. Atribuição tentativa³⁵⁻³⁸ das principais bandas observadas no espectro vibracional da CoTsPc.

Posição de bandas (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
1637	ν C=C benzeno
1618	ν benzene
1540	ν C-N pirrol
1456	ν isoindol
1364	ν isoindol
1329	ν C-C pirrol
1190	ν SO ₃ ⁻
1150	Respiração pirrol
1075	δ C-H
1059	δ C-H _{no plano}
1032	ν S=O
935	δ Co-Pc
789	δ C-H _{fora do plano}
750	ν anel Pc
699	Respiração anel Pc

As metalofalocianinas podem ser caracterizadas pela presença de uma banda referente à deformação M-Pc na região de 800 a 950 cm⁻¹, ausente no espectro do ligante livre. Esta banda aparece no espectro da CoTsPc em 935 cm⁻¹.

As ftalocianinas tetrassulfonadas apresentam duas bandas de média intensidade na região de 1000 a 1200 cm⁻¹ atribuídas aos modos de estiramento dos grupos sulfônicos^{36, 38}. No espectro da ZnTsPc³⁶ essas bandas aparecem em 1030 e 1186 cm⁻¹. No espectro da CoTsPc essas bandas apresentam deslocamento para maior energia, e são observadas em 1042 e 1199 cm⁻¹. Assim como no espectro da ZnTsPc, a banda de maior energia em 1199 cm⁻¹ é mais alargada, no entanto, a diferença de intensidade entre essas bandas é mais pronunciada no espectro da CoTsPc.

4.1.2 Espectroscopia eletrônica

As ftalocianinas apresentam intensa absorção de luz na região do ultravioleta e visível, justificando a grande aplicação desses macrociclos no setor de pigmentos e tintas³. Devido ao sistema de elétrons π altamente conjugado, as principais absorções observadas nos espectros das ftalocianinas são relacionadas a transições do tipo $\pi - \pi^*$ do anel. As metaloftalocianinas podem apresentar também bandas de transferência de carga metal-ligante (TCML), porém estas são geralmente observadas na região do infravermelho próximo³⁹. Transições centradas no metal (d-d) são proibidas pelas regras de seleção e dificilmente são observadas.

O espectro eletrônico da CoTsPc está representado na Figura 4-2. A banda Q do anel ftalocianina aparece na região do visível em 660 nm. A banda B está presente na região do ultravioleta, correspondendo à intensa absorção em 319 nm.

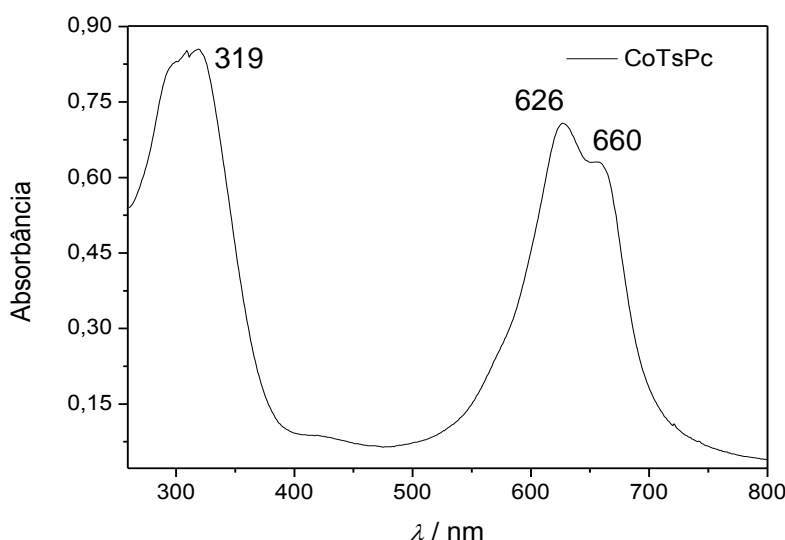


Figura 4-2: Espectro eletrônico da solução de CoTsPc (10^{-4} mol L⁻¹), solução aquosa.

Ftalocianinas podem formar dímeros, trímeros ou agregados de maior ordem em solução, dependendo do metal, substituintes periféricos ligados ao anel, ou condições do meio⁴⁰⁻⁴¹. As ftalocianinas tetrassulfonadas formam majoritariamente o dímero em solução aquosa.

Na estrutura do dímero, a orientação face-a-face dos macrociclos gera o desdobramento do orbital e_g em dois níveis de energia, como mostra a Figura 4-3. Apenas a transição eletrônica para o nível mais energético é permitida, devido à orientação do momento dipolo da transição, e, portanto, a banda do agregado no espectro aparece deslocada para o azul (menor comprimento de onda)⁴². Desta

forma, a banda em 626 nm no espectro da CoTsPc indica a presença da espécie dimérica em solução aquosa.

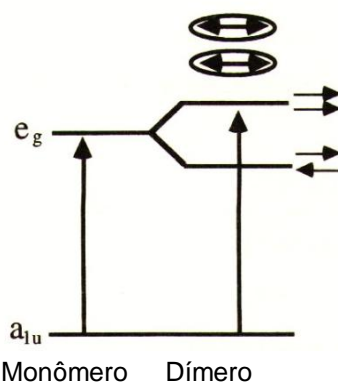


Figura 4-3: Representação do desdobramento do nível e_g da ftalocianina devido ao acoplamento face-a-face de dois anéis (dímero). As setas verticais indicam as transições permitidas e as setas horizontais indicam a orientação dos momentos dipolares da transição⁴².

O equilíbrio dímero-monômero em solução pode ser alterado variando-se a concentração de ftalocianina ou outros parâmetros como pH, temperatura e composição do meio^{40, 43}.

Segundo trabalho publicado por Amaral e colaboradores⁴⁰, o aumento da temperatura de soluções da tetrassulftalocianina de níquel (NiTsPc) provocou considerável decréscimo da constante de dimerização desse macrociclo, chegando a valores próximos de zero em 75°C.

Neste trabalho, investigou-se a influência do pH no equilíbrio dímero/monômero, registrando-se o espectro eletrônico de soluções aquosas de CoTsPc com pH 3,0; 7,0 e 12 (Figura 4-4). Em meio neutro e básico, a banda de absorção do dímero em 626 nm apresentou maior intensidade que a do monômero, indicando maior concentração do agregado em solução. Em meio ácido, porém, o inverso é observado, mostrando que o aumento da concentração de íons H^+ na solução favoreceu a formação do monômero da CoTsPc.

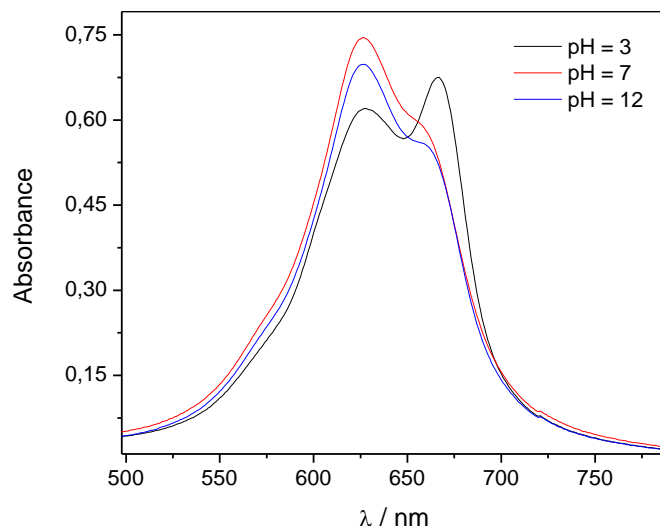


Figura 4-4: Espectros de absorção das soluções de CoTsPc (10^{-4} mol L $^{-1}$) nos três pH estudados.

A mudança da composição do meio também tem efeito significativo no equilíbrio dímero-monômero. Utilizar solventes coordenantes como, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e piridina⁴³, no preparo de soluções, é eficiente para minimizar a concentração do agregado, pois esses solventes são capazes de romper a estrutura do mesmo por meio da coordenação com o centro metálico dos anéis. Outros solventes com menor poder coordenante, como etanol e acetona, se adicionados às soluções aquosas de CoTsPc, também deslocam o equilíbrio para a formação do monômero.

A Figura 4-5 apresenta o espectro eletrônico das soluções de CoTsPc em DMSO e em uma mistura de água/acetona na proporção 4:1 (v/v). Em ambos os espectros, apenas a banda do monômero pode ser observada, indicando ausência do dímero na solução.

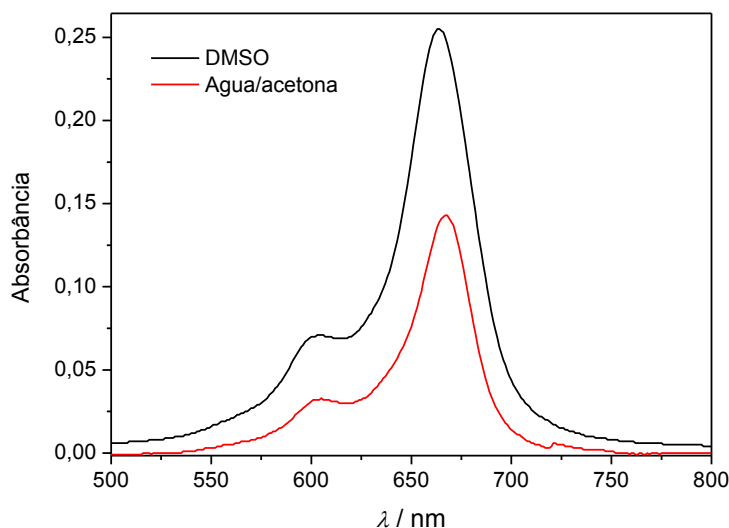


Figura 4-5: Espectro eletrônico de soluções de CoTsPc em DMSO e na mistura água/acetona 4:1 (v/v).

A ausência da absorção do dímero no espectro da CoTsPc revela uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 600 nm, denominada banda $Q_{0,1}$, correspondente ao overtone vibracional da banda $Q_{0,0}$.

4.1.3 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas tem sido bastante utilizada na caracterização de porfirinas e ftalocianinas e respectivos arranjos supramoleculares. Neste trabalho, a tríade juntamente com os macrociclos precursores CoTsPc e CoTMPyP foram caracterizados por esta técnica.

O espectro de massas obtido a partir de uma solução aquosa de CoTsPc é apresentado na Figura 4-6. Para facilitar a atribuição dos picos, o macrociclo CoTsPc será representado como $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. No modo íon positivo não foi possível visualizar o sinal com relação massa carga (m/z) igual a 888, referente ao íon molecular da CoTsPc pentaprotonada $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}_5]^+$, mesmo com a adição de 0,5 % de ácido fórmico à solução. Dessa forma, apenas o espectro registrado no modo negativo será apresentado.

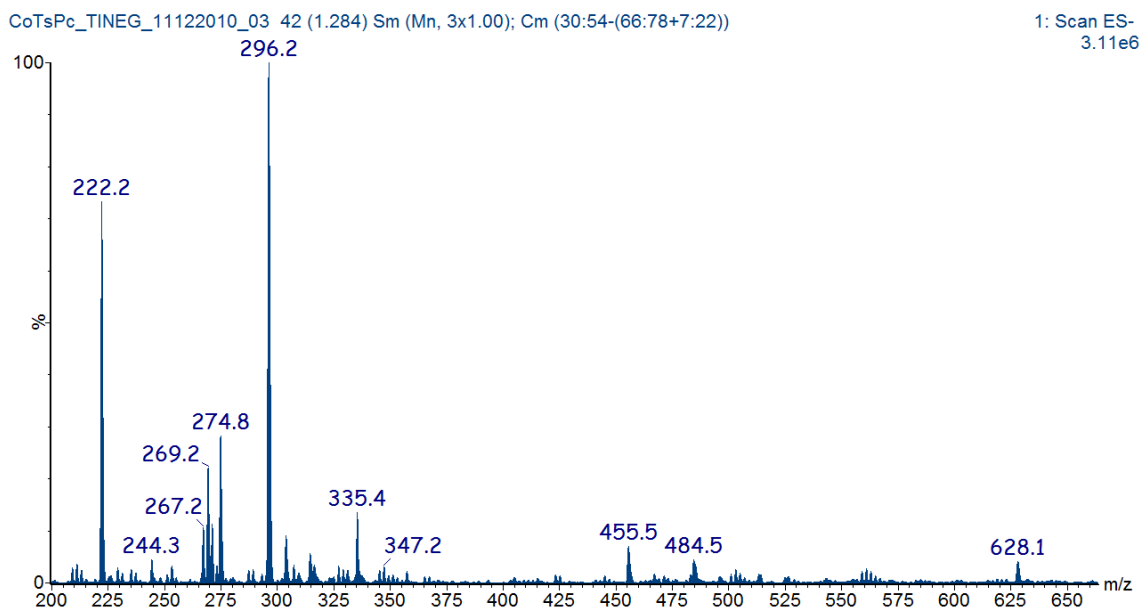


Figura 4-6: Espectro de massas obtido no modo íon negativo para o complexo CoTsPc.

Os íons com sinais de maior intensidade observados possuem m/z iguais a 222 e 296, e são referentes aos complexos tetracarregado $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ e com um grupo sulfônico protonado $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}]^{3-}$ respectivamente. Foi também detectado o sinal de baixa intensidade em m/z 455, referente à espécie $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4\text{HNa}]^{2-}$ contendo um próton e um contra-íon sódio ligados à molécula. Diversos trabalhos na literatura relatam a presença de espécies contendo contra-íons como sódio e potássio em espectros de massas de ftalocianinas sulfonadas⁴⁴⁻⁴⁶. Esses contra-íons podem se ligar aos macrociclos durante a passagem dos íons de solução para a fase gasosa na câmara de ionização.

Os demais íons presentes no espectro podem ser resultantes da fragmentação da CoTsPc e, nesse sentido, procedeu-se com a fragmentação dos íons moleculares de m/z 222 e 296, utilizando diferentes energias de colisão.

Os espectros de massas obtidos a partir da fragmentação dos íons de m/z 222 e 296 estão representados nas Figuras 4-7 e 4-8, respectivamente. As energias de colisão utilizadas foram de 10, 15 e 18 eV.

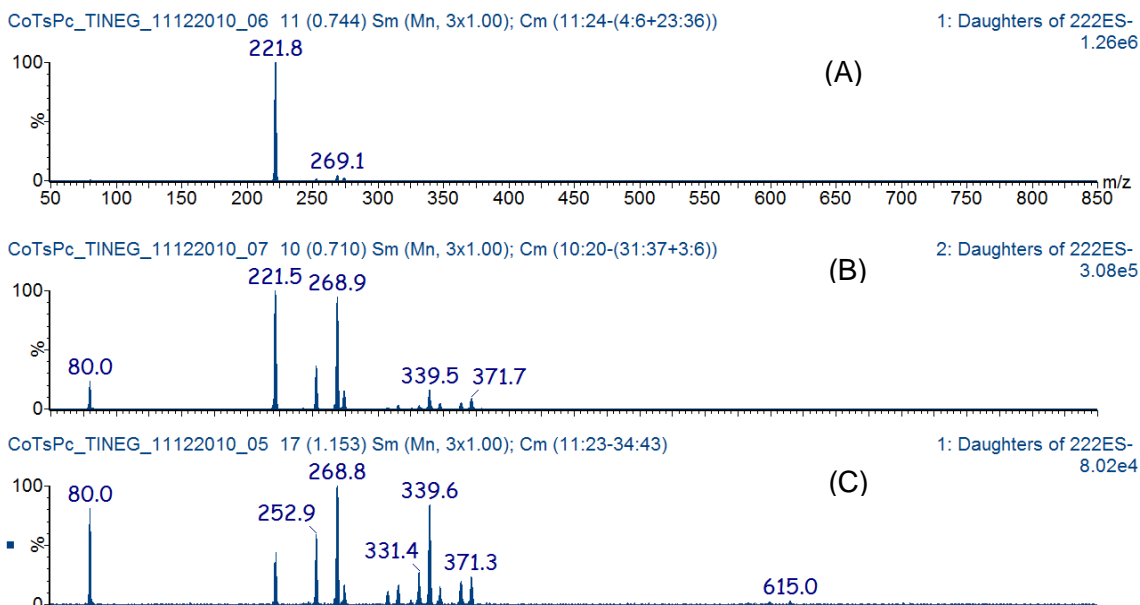


Figura 4-7: Perfil de fragmentação do íon de m/z 222 quando submetido às energias de colisão de (A) 10 eV, (B) 15 eV e (C) 18 eV.

Nota-se que a energia de colisão de 10 eV não foi suficiente para fragmentação significativa do complexo CoTsPc. Porém, a partir de 15 eV, sinais de fragmentos do anel aparecem no espectro com maior intensidade, sendo o íon de m/z 269, o de maior intensidade. Com a elevação da energia de colisão para 18 eV, o íon em 269 permanece o mais abundante no espectro, porém os picos em m/z 339 e 252 apresentam aumento acentuado na intensidade.

O pico em m/z 80, atribuído ao íon (SO_3^-), é também observado a partir de 10 eV e se intensifica no espectro de 18 eV, indicando que a fragmentação do macrociclo CoTsPc se procede, principalmente, através de perdas dos grupos sulfônicos. O fragmento de m/z 269, portanto, pode ser gerado através da perda de um grupo sulfônico do anel, resultando na espécie $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$. Quando submetido à energia de colisão de 18 eV, o íon 222 passa a apresentar, também, perda de um ou mais grupos SO_2 na molécula. A saída desse grupo deixa um átomo de oxigênio ligado ao anel⁴⁷, podendo este apresentar carga negativa, quando desprotonado, ou estar na forma protonada (hidroxila). Desta forma, o íon 252 pode ser atribuído à espécie $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_2(\text{OH})(\text{O})]^{3-}$, gerada pela perda de duas moléculas de SO_2 e protonação de apenas um oxigênio. O pico em m/z 339, pode referir-se ao íon $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)(\text{OH})(\text{O})]^{2-}$ originado pela fragmentação do íon 222 ou do próprio íon 252, através da perda de um grupo sulfônico neste último.

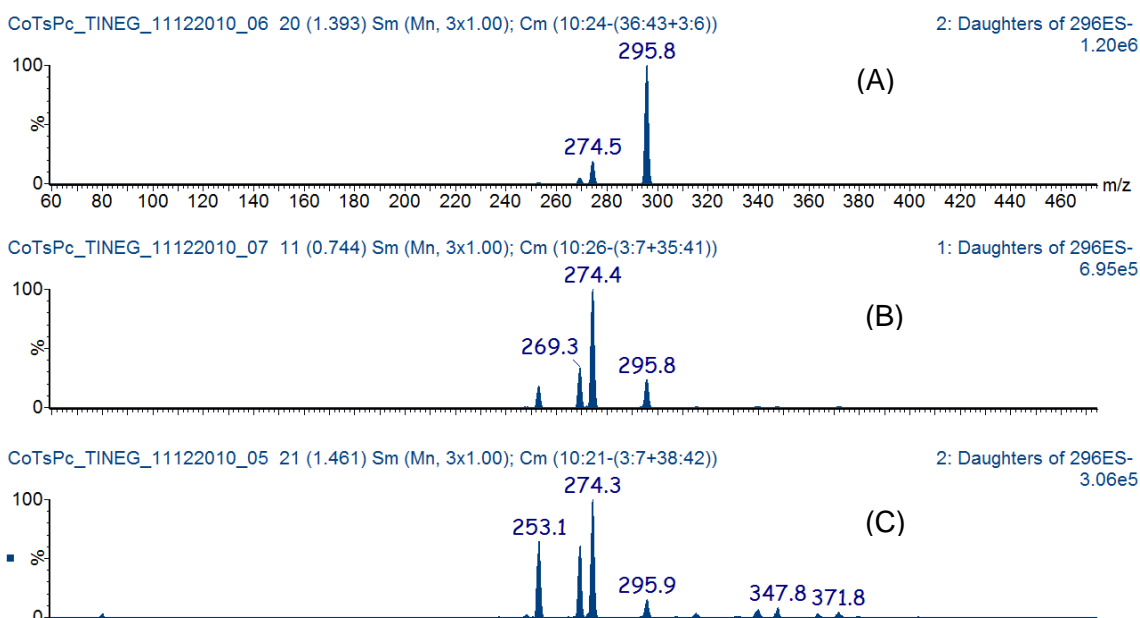


Figura 4-8: Perfil de fragmentação do íon de m/z 296 quando submetido às energias de colisão de (A) 10 eV, (B) 15 eV e (C) 18 eV.

A fragmentação do íon 296 ocorreu também mais significativamente a partir de 15 eV e com aumento da energia de colisão mais fragmentos foram observados, sendo os de m/z 253 e 274 os de maior intensidade. As espécies $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ e $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}]^{3-}$, íon 222 e 296 respectivamente, apresentaram fragmentações distintas e a presença do novo sinal em 274 e ausência dos picos em 80 e 339 são diferenças marcantes no espectro do íon 296. O íon 274 pode ser atribuído à espécie $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_3(\text{OH})]^{3-}$ gerada pela perda de um SO_2 na molécula. O íon 252 (ou 253) já foi discutido e atribuído à espécie originada da perda de duas moléculas de SO_2 . A ausência de um forte sinal do íon SO_3^- (m/z 80) nos espectros reforça a suposição de que os fragmentos sejam formados majoritariamente pela perda de moléculas de SO_2 . Pode-se especular que a protonação do grupo sulfônico no íon $[\text{CoPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}]^{3-}$ altere o mecanismo de fragmentação desse grupo, favorecendo a perda de SO_2 ao invés da saída completa do SO_3^- .

4.2 Caracterização da tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de cobalto (II)

A síntese e purificação da CoTMPyP foi realizada em três etapas, sendo todos os compostos formados caracterizados por espectroscopia de absorção na região UV-vis e infravermelho.

4.2.1 Espectroscopia vibracional

A primeira etapa da síntese da CoTMPyP consistiu na síntese do ligante TPyP. O espectro vibracional do ligante é apresentado na Figura 4-9.

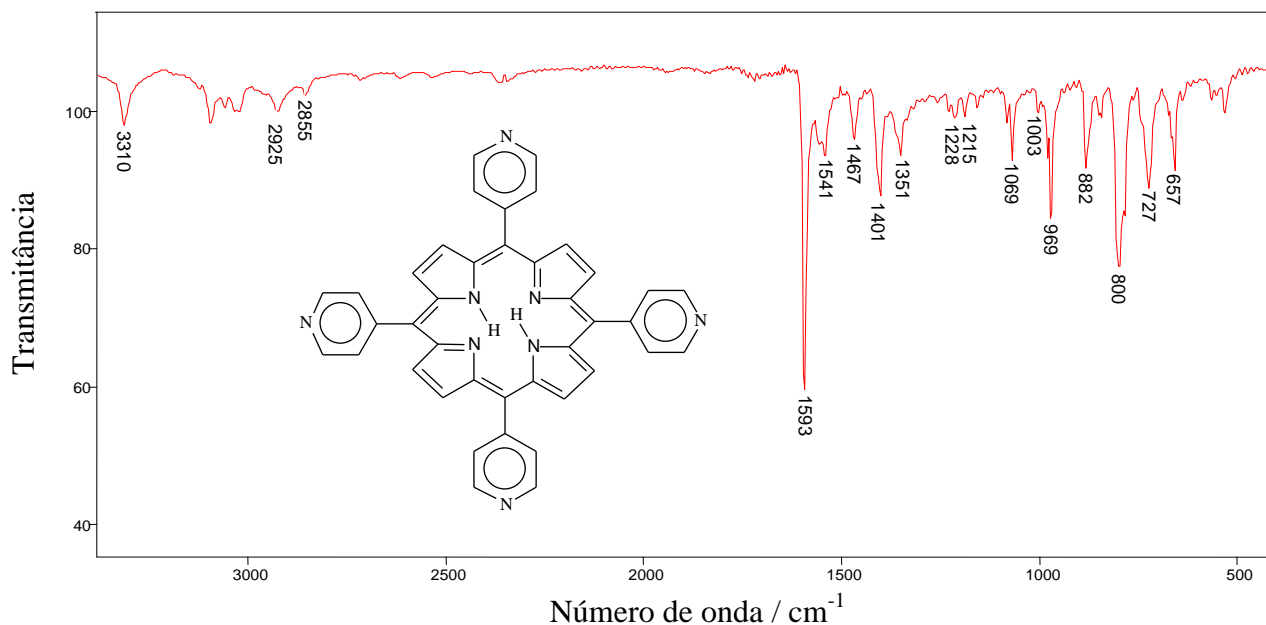


Figura 4-9: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante TPyP em dispersão de KBr, na região de 3400 a 400 cm^{-1} , com correção de linha base. Inserido no espectro encontra-se a fórmula estrutural do ligante TPyP.

Bandas referentes a modos de estiramento dos grupos pirróis podem ser observadas no espectro em 1541, 1401 e 1351 cm^{-1} , e as referentes ao modo de respiração e deformação do anel pirrol aparecem em 1003 e 800 cm^{-1} , respectivamente. O grupo piridil apresenta uma absorção em 1593 cm^{-1} , referente ao modo de estiramento da ligação C=C, e outra, em 1215 cm^{-1} , relacionada à deformação da ligação C-H do grupo. O ligante porfirínico apresenta duas ligações N-H, e os modos de estiramento e deformação dessas ligações aparecem no espectro em 3310 e 1228 cm^{-1} respectivamente.

A segunda etapa sintética consistiu na metalação do ligante porfirina, e o espectro vibracional da CoTPyP é apresentado na Figura 4-10.

Com a inserção do centro metálico, há o aumento da simetria do anel e, conseqüente, diminuição do número de bandas no espectro. Pode-se observar a banda referente à deformação Co-porfirina no espectro em 890 cm^{-1} . O desaparecimento das bandas em 3310 e 1228 cm^{-1} , referentes aos modos

vibracionais das ligações N-H, demonstraram a metalação do macrociclo. As absorções relativas ao grupo pirrol não apresentaram deslocamentos significativos no espectro da CoTPyP.

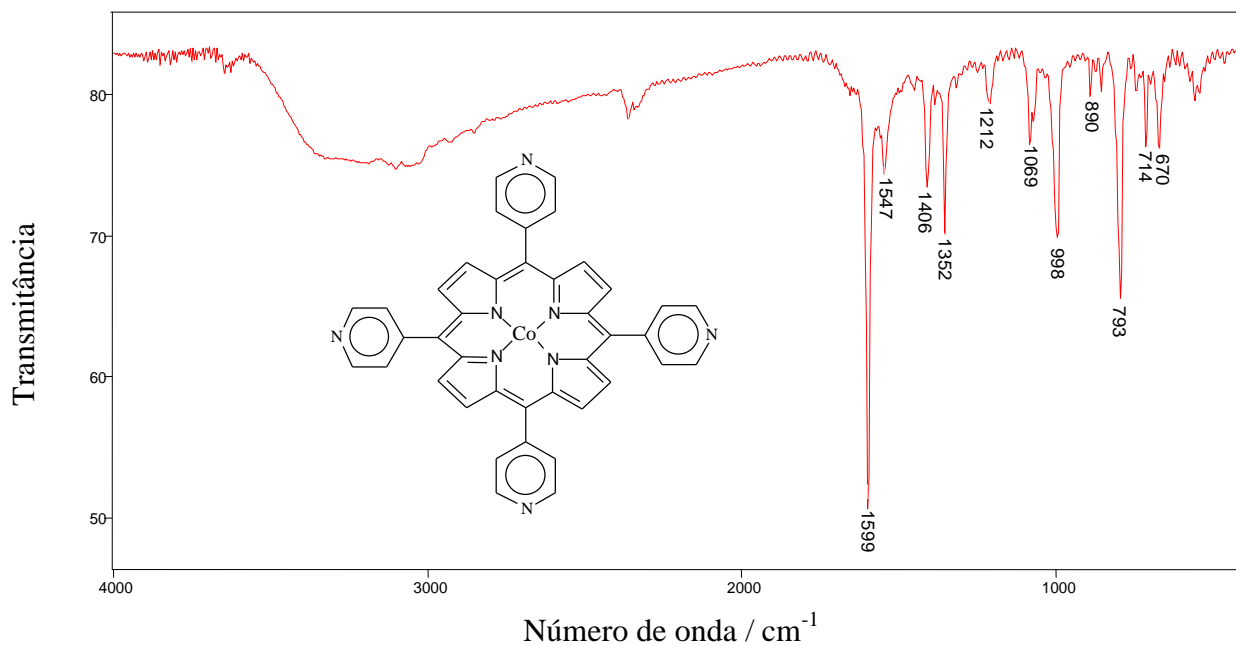


Figura 4-10: Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTPyP em dispersão de KBr, na região de 4000 a 400cm⁻¹, com correção de linha base. A fórmula estrutural do ligante TPyP encontra-se inserida no espectro.

A terceira etapa de síntese consistiu na metilação dos grupos piridil levando a CoTMPyP e o espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo é apresentado na Figura 4-11. A Tabela 4-2 resume as principais bandas observadas nos espectros dos produtos em cada etapa de síntese.

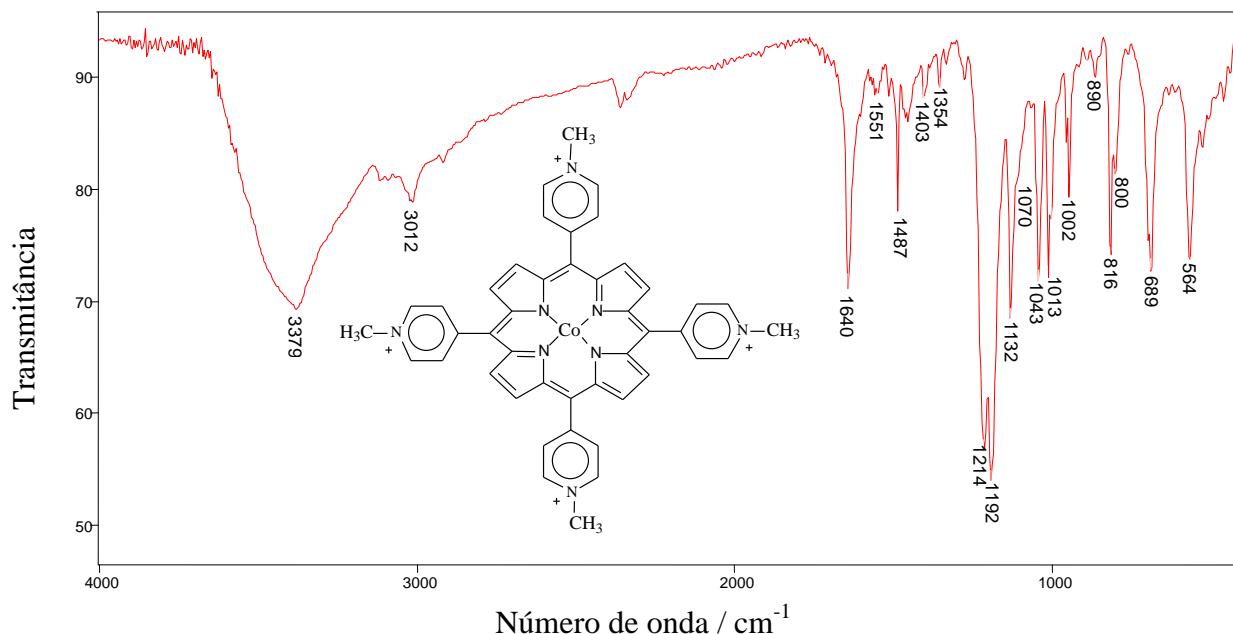


Figura 4-11: Espectro de absorção na região do infravermelho da CoTMPyP em dispersão de KBr, na região de 4000 a 400cm^{-1} , com correção de linha base. Representação esquemática da CoTMPyP encontra-se inserida no espectro.

Tabela 4-2: Atribuição tentativa⁴⁸⁻⁵¹ das principais bandas observadas nos espectros vibracionais das porfirinas TPyP, CoTPyP e CoTMPyP. Todos os valores apresentados estão em cm^{-1} .

TPyP	CoTPyP	CoTMPyP	Atribuição Tentativa
3310	-	-	ν N-H
-	-	3012	ν C_{sp^3} -H
1593	1599	1640	ν piridil
1541	1547	1551	ν C=C
1401	1406	1403	ν pirrol
1351	1352	1354	ν C-N _{pirrol}
1228	-	-	δ N-H
1215	1212	1214 / 1192	δ piridil
1069	1069	1070	δ (C_{β} -H) _{sim}
1003	998	1002	Respiração pirrol
-	890	890	δ Co-P
800	793	800	δ pirrol

Com a inserção dos grupos metila no anel, observaram-se mudanças significativas no espectro da porfirina. A banda correspondente ao grupo metila

aparece em 3012 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. Os grupos piridís são os mais fortemente afetados pela metilação do anel e isto pode ser evidenciado pelo significativo deslocamento da banda de estiramento do grupo piridil de 1599 para 1640 cm^{-1} . A absorção em 1214 cm^{-1} , atribuída à deformação da ligação C-H do anel piridil, também é fortemente afetada, com o desdobramento em duas bandas (1214 e 1192 cm^{-1}), além de apresentar aumento significativo de intensidade relativa.

Após metilação, o complexo porfirínico torna-se positivamente carregado, aumentando a solubilidade do complexo em água e outros solventes polares. O sólido também se torna higroscópico e, mesmo registrando-se o espectro após secagem do material, pode-se observar uma intensa banda de água em 3379 cm^{-1} .

4.2.2 Espectroscopia eletrônica

As porfirinas apresentam bandas características no espectro eletrônico e, portanto, a espectroscopia de absorção na região do UV-vis é uma técnica eficaz para caracterização desses compostos.

Devido aos níveis eletrônicos das porfirinas serem fortemente afetados pela inserção de um centro metálico e modificação dos grupos substituintes ligados ao anel, cada produto das três etapas de síntese apresentaram espectro eletrônico diferenciado.

O espectro de absorção do ligante TPyP (Figura 4-12) apresenta o perfil típico das porfirinas desmetaladas. A intensa banda em 415 nm é atribuída à banda B (ou Soret) e, devido à simetria D_{2h} do anel, quatro absorções de menor intensidade (bandas Q) podem ser observadas na região de 510 nm a 600 nm .

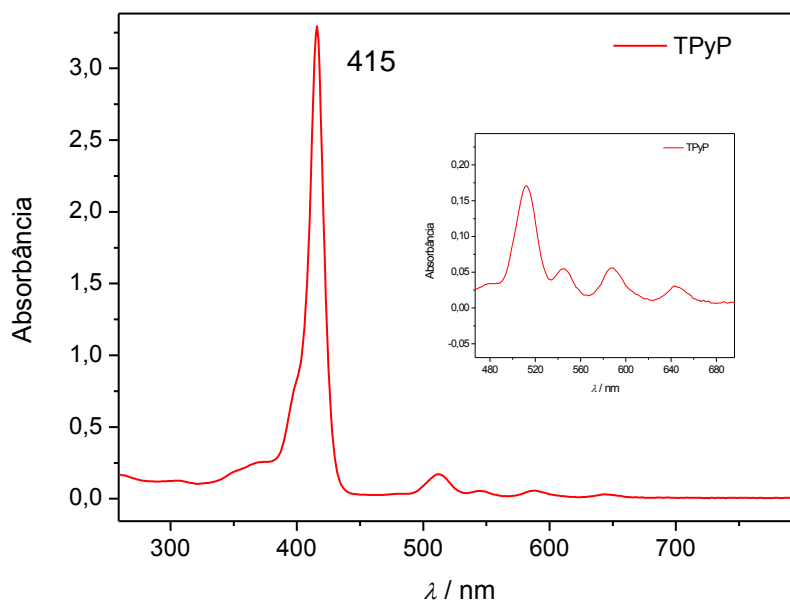


Figura 4-12: Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante TPYP em diclorometano. Região de 480 nm a 680 nm foi ampliada para melhor visualização das bandas Q.

Após inserção do centro metálico, a simetria do anel porfirínico aumenta de D_{2h} para D_{4h} e duas das quatro bandas Q diminuem de intensidade até desaparecerem no espectro das metaloporfirinas. No espectro da CoTPyP (Figura 4-13), a banda Q_1 encontra-se em 550 nm, porém a banda Q_2 não pôde ser visualizada pois talvez esteja encoberta pela banda Q_1 .

A banda Soret do complexo aparece em 409 nm, apresentando um deslocamento de 6 nm comparado ao ligante porfirina. Isso se deve à interação entre os orbitais $d\pi$ do cobalto e π^* da porfirina (retrodoação metal-ligante), que resulta no aumento da separação de energia entre os orbitais π e π^* da porfirina, deslocando a transição eletrônica para menores comprimentos de onda.

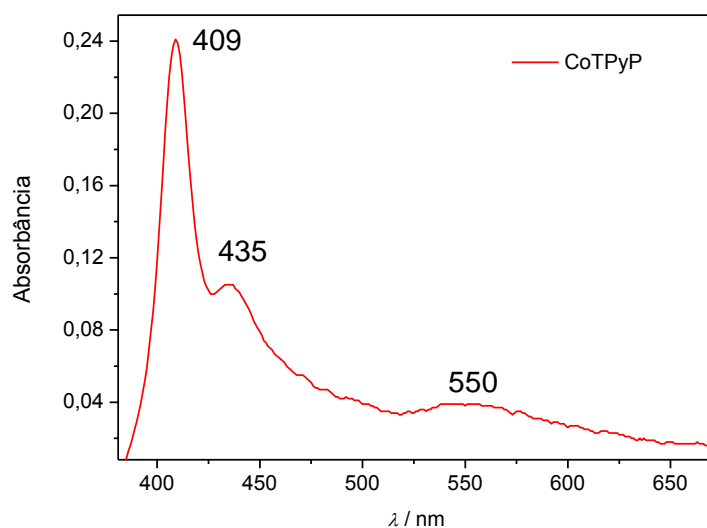


Figura 4-13: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo CoTPyP em diclorometano.

A banda de baixa intensidade em 435 nm pode ser atribuída à transição de éxciton, ocasionada pelo desdobramento dos orbitais e_g da porfirina, quando dois ou mais anéis acoplam em solução⁵²⁻⁵³.

A última etapa da síntese consistiu na formação da CoTMPyP, cujo espectro está representado na Figura 4-14. Após metilação dos anéis piridil, a banda Soret sofreu deslocamento para o vermelho (432 nm) e a banda Q_1 deslocamento para o azul (542 nm), evidenciando a alteração dos níveis eletrônicos do anel, provavelmente devido à maior agregação das espécies em solução.

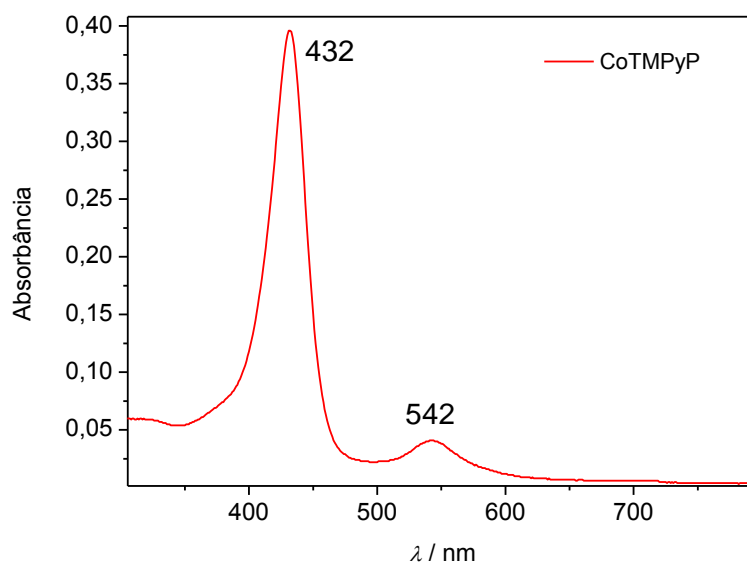


Figura 4-14: Espectro de absorção na região do UV-vis da CoTMPyP em solução aquosa.

Além do produto de interesse, a reação de alquilação da porfirina pode produzir também macrociclos semi-alquilados²⁷, em que apenas alguns grupos piridil sofrem adição da metila. A simetria de anéis parcialmente alquilados, porém, é inferior à simetria D_{4h} e um número maior de bandas no espectro de UV-vis seria esperado. Como este comportamento não foi observado para a CoTMPyP, pode-se sugerir que a simetria do anel foi preservada durante a síntese e houve total metilação dos grupos piridil desse macrociclo.

4.2.3 Espectrometria de massas

O espectro de massas da CoTMPyP foi registrado no modo íon positivo e está representado na Figura 4-15.

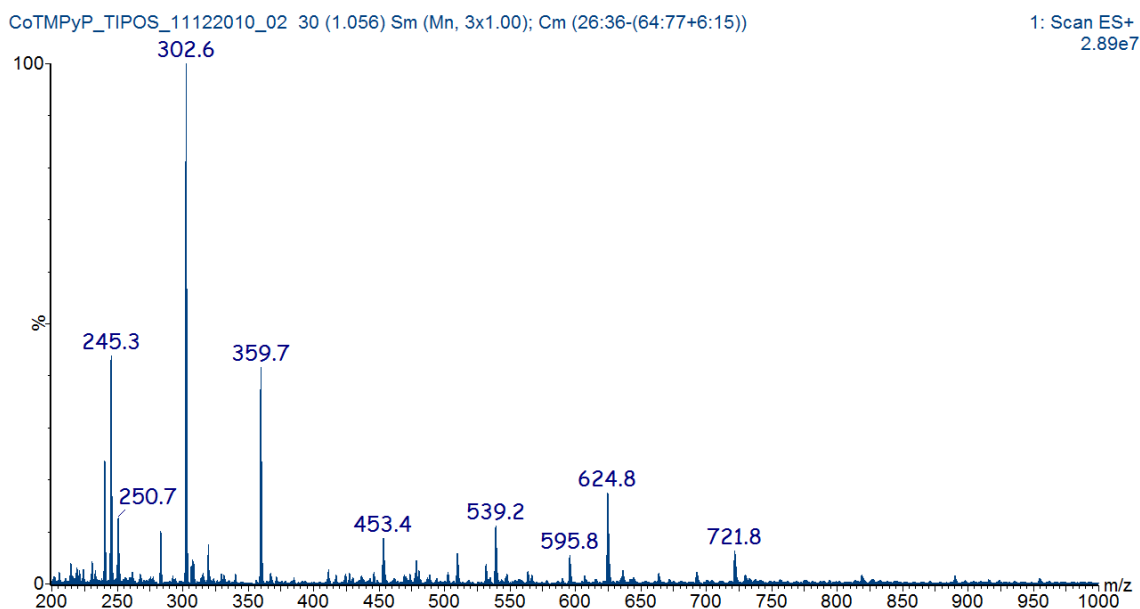


Figura 4-15: Espectro de massas obtido no modo íon positivo para solução aquosa do complexo CoTsPc.

O íon referente ao anel porfirínico tetracarregado $[\text{CoTMPyP}]^{4+}$ possui m/z 184 e não pôde ser observado no espectro. Porém, o pico de 100% de intensidade, em m/z 302, corresponde à CoTMPyP com uma molécula do contra-íon p-toluenossulfonato, ou tosilato (Tos), gerando a espécie $[\text{CoTMPyP} + \text{Tos}]^{3+}$. O íon contendo dois tosilatos ligados à porfirina $[\text{CoTMPyP} + 2\text{Tos}]^{2+}$ está relacionado ao sinal de m/z 539. Assim como a CoTsPc, a CoTMPyP pode se fragmentar mais facilmente através da perda de grupos substituintes ligados ao anel, possivelmente porque o macrociclo em si possui alta estabilidade devido à presença e conjugação das duplas ligações. No caso da CoTMPyP, a perda dos grupos metila ligados aos anéis piridil foi mais favorecida. Nesse sentido, o íon de m/z 239 foi atribuído à espécie $[\text{CoTMPyP} - \text{CH}_3]^{3+}$ gerada pela perda de uma metila do anel.

O espectro de massas da CoTMPyP apresentou também sinais relativos à espécies contendo o cobalto no estado de oxidação (3+). Os picos em m/z 359 e 624 podem estar relacionados aos íons $[\text{Co(III)TMPyP} + 2\text{Tos}]^{3+}$ e $[\text{Co(III)TMPyP} + 3\text{Tos}]^{2+}$ respectivamente. Espécies reduzidas também são observadas no espectro e podem ser formadas através da redução do centro metálico ($\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$) ou redução do anel porfirina ($\text{TMPyP} \rightarrow \text{TMPyP}^-$). Dessa forma, o íon de m/z 245 pode ser atribuído às espécies $[\text{Co(I)TMPyP}]^{3+} / [\text{Co(II)TMPyP}^-]^{3+}$ e o pico em m/z 453 às espécies $[\text{Co(I)TMPyP} + \text{Tos}]^{2+} / [\text{Co(II)TMPyP}^- + \text{Tos}]^{2+}$.

Para melhor investigação da variação do estado de oxidação do centro metálico, os íons 302 e 359 foram fragmentados, resultando nos espectros das Figuras 4-16 e 4-17.

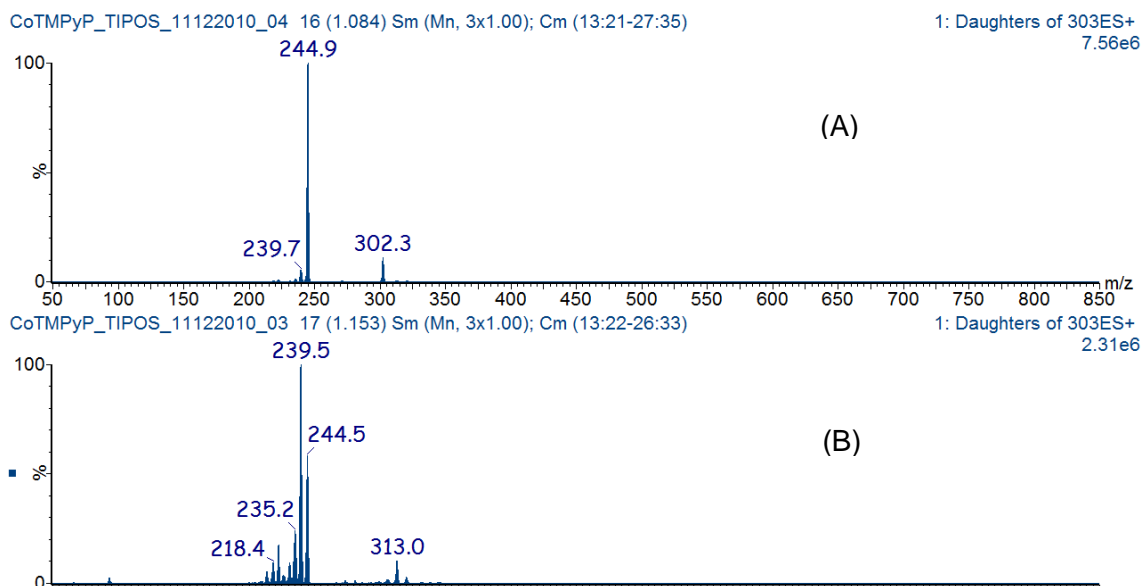


Figura 4-16: Perfil de fragmentação do íon de m/z 302 quando submetido às energias de colisão de (A) 15 eV e (B) 25 eV.

Aplicada a energia de colisão de 15 eV, observa-se a fragmentação do íon 302 para formar majoritariamente a espécie de m/z 245 e em menor proporção a de m/z 239. Esse resultado demonstra a facilidade de redução do cobalto ou do anel porfirínico durante a ionização e fragmentação da espécie $[\text{CoTMPyP} + \text{Tos}]^{3+}$ para formar o íon $[\text{Co(I)TMPyP}]^{3+}$. Porém quando a energia aplicada na fragmentação aumenta, a saída do grupo metila é favorecida ao invés da mudança do estado de oxidação do metal e, portanto, o íon de m/z 239 $[\text{CoTMPyP} - \text{CH}_3]^{3+}$ se torna o mais abundante.

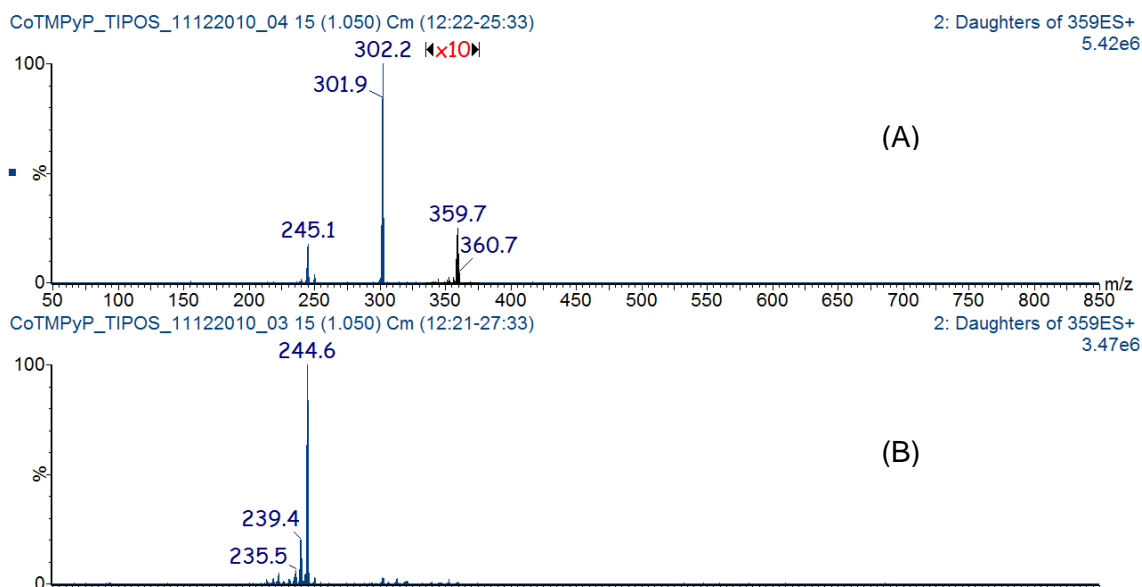
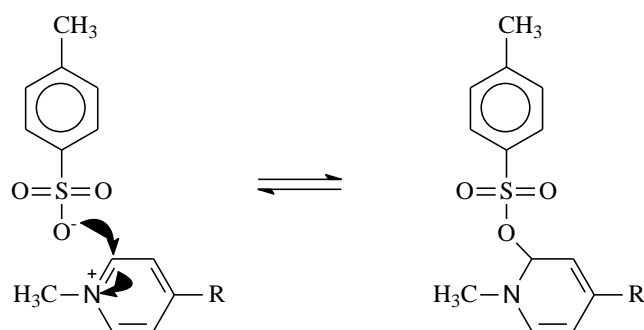


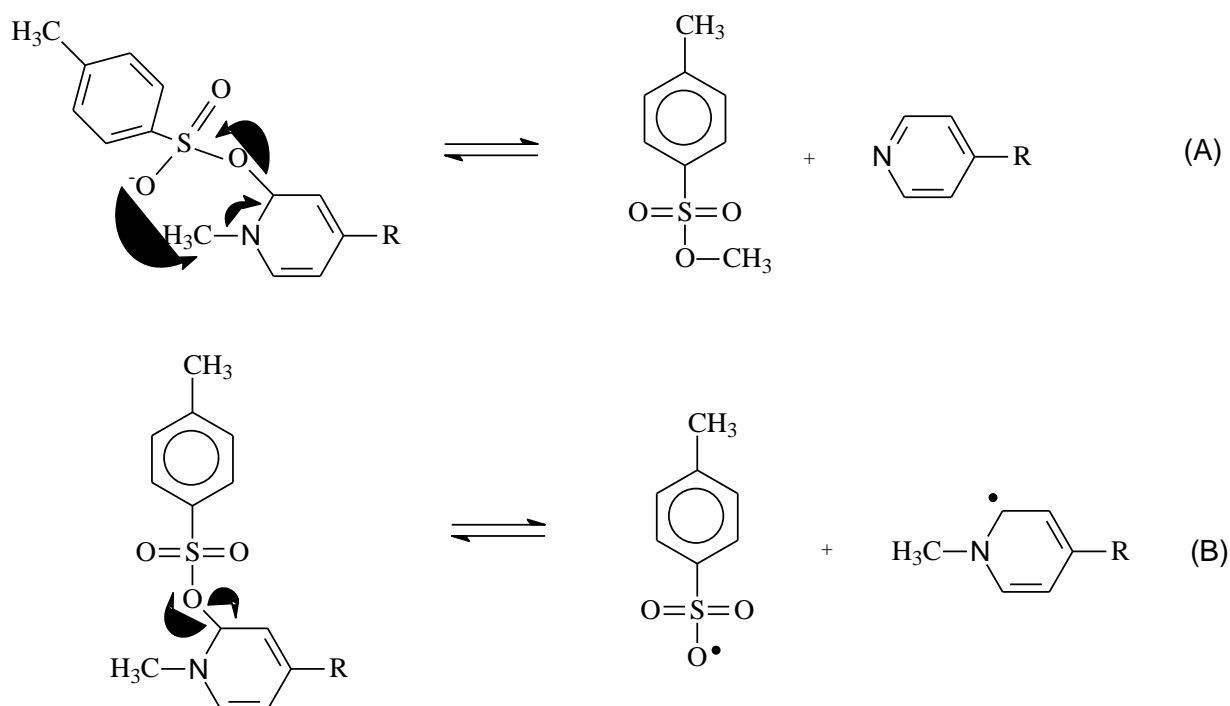
Figura 4-17: Perfil de fragmentação do íon de m/z 359 quando submetido às energias de colisão de (A) 15 eV e (B) 25 eV. No espectro (A) a região do pico de m/z 359 foi ampliada 10 vezes para melhor visualização do sinal.

O sinal de maior intensidade, originado da fragmentação do íon 359 ($[\text{Co(III)TMPyP} + 2 \text{ Tos}]^{3+}$), apresentou m/z 302, sendo referente, portanto, à espécie $[\text{Co(II)TMPyP} + \text{Tos}]^{3+}$. Desta forma, sugere-se que a fragmentação desse íon leva à perda de um contra-íon tosilato e também redução do centro metálico. Quando aplicados 25 eV, o íon 359 é completamente fragmentado, originando majoritariamente a espécie de m/z 245 ($[\text{Co(I)TMPyP}]^{3+} / [\text{Co(II)TMPyP}^{\cdot-}]^{3+}$). Pode-se observar que a redução das espécies da CoTMPyP é sempre acompanhada pela saída de um contra-íon tosilato da molécula. Esses resultados fazem mais sentido quando se considera que ligação entre o tosilato e o anel piridil possui caráter covalente (Esquema 4-1). O mecanismo proposto consiste no ataque nucleofílico do oxigênio do tosilato no carbono alfa ao nitrogênio do grupo metilpiridil da CoTMPyP, gerando estabilização das cargas de ambas as moléculas e formação da ligação covalente C-O. Essa ligação é mais forte que a simples interação eletrostática entre esses íons, explicando porque a maior parte das espécies presentes no espectro de massas da CoTMPyP possuem uma ou mais moléculas de p-toluenossulfonato.



Esquema 4-1: Mecanismo proposto para formação da ligação covalente entre os grupos sulfônico do íon tosilato e metilpiridil da CoTMPyP.

A saída do grupo tosilato durante a fragmentação da CoTMPyP pode ocorrer via dois mecanismos diferentes: quebra homolítica ou heterolítica da ligação covalente C-O, como representado no Esquema 4-2.



Esquema 4-2: Mecanismos propostos para a quebra heterolítica (A) e homolítica (B) da ligação C-O.

A quebra heterolítica da ligação C-O leva à perda de uma metila da CoTMPyP e liberação de uma molécula de p-toluenossulfonato de metila. Isso é observado durante a fragmentação, a 25 eV, do íon 302 ($[\text{CoTMPyP} + \text{Tos}]^{3+}$) gerando a espécie de m/z 249 ($[\text{CoTMPyP} - \text{CH}_3]^{3+}$). Por outro lado, a quebra homolítica dessa ligação reduz o complexo CoTMPyP através da formação de um radical que é altamente estabilizado pela conjugação do anel. O radical pode localizar-se sobre o

próprio anel formando a espécie $\text{TMPyP}^{\cdot-}$ ou sobre o cobalto reduzindo-o para Co(II) ou Co(I) . Isso explica a redução dos íons 359 ($[\text{Co(III)TMPyP} + 2 \text{Tos}]^{3+}$) \rightarrow 302 ($[\text{Co(II)TMPyP} + \text{Tos}]^{3+}$) e 302 \rightarrow 245 ($[\text{Co(I)TMPyP}]^{3+} / [\text{Co(II)TMPyP}^{\cdot-}]^{3+}$) com sucessiva liberação dos contra-íons p-toluenossulfonato.

4.3 Determinação da estequiometria dos heteroagregados

Macrociclos contendo substituintes iônicos de carga oposta, quando misturados em solução, podem formar dímeros, trímeros e agregados de maior ordem através de interação eletrostática. Para determinação da estequiometria dos macrociclos nos compostos formados, titulações espectroscópicas foram realizadas e os resultados obtidos analisados utilizando o método de Job^{43, 54-55}.

O método de Job pode ser usado para determinação de uma variedade de complexos em solução. Esse método se baseia no fato de que o espectro eletrônico de dois compostos que não reagem em solução é idêntico à soma dos espectros das soluções isoladas. Porém, qualquer desvio dessa soma, à medida que a composição da solução varia continuamente, pode ser interpretada como indício de formação de um novo complexo.

Os gráficos obtidos a partir desse método, denominados gráficos de Job, foram construídos, neste trabalho, plotando-se $F(x)$ em função da fração molar x da ftalocianina, que são expressas por⁴³:

$$x = \frac{[Pc]}{[P] + [Pc]}$$

$$F(x) = d(x) - (\varepsilon_{Pc} - \varepsilon_P)x - \varepsilon_P$$

onde, $[Pc]$ é a concentração molar de CoTsPc , $[P]$ é a concentração molar de CoTMPyP , x é a fração molar da CoTsPc , $d(x)$ representa a densidade ótica da solução dividida pela soma da concentração dos cromóforos e ε_{Pc} e ε_P são as absorvidades molares da CoTsPc e CoTMPyP respectivamente.

A estequiometria dos agregados formados pode ser determinada através dos valores de x correspondentes ao(s) ponto(s) de mínimo ou máximo no gráfico.

Para construção dos gráficos de Job, foram calculadas as absorvidades molares das bandas Soret e Q da CoTMPyP e CoTsPc , respectivamente, a partir

dos valores das tangentes das curvas de absorvância em função da concentração. Os valores encontrados foram $\varepsilon_P = 4,08 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\varepsilon_{PC} = 4,79 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Existem alguns requisitos que devem ser satisfeitos para que o método de Job se torne aplicável a um determinado experimento. Estes são⁵⁵:

- i) o sistema deve obedecer a lei de Beer;
- ii) a soma da concentração total dos reagentes deve permanecer constante;
- iii) apenas um complexo deve predominar em solução nas condições do experimento;
- iv) o pH e a força iônica da solução devem permanecer constantes.

Dessa forma, dois sistemas foram avaliados, utilizando em um solução aquosa de CoTsPc, e em outro solução de CoTsPc em uma mistura de água/acetona 4:1 (v/v).

A evolução da titulação espectroscópica da solução aquosa de CoTsPc utilizando uma solução de CoTMPyP está representada na Figura 4-18.

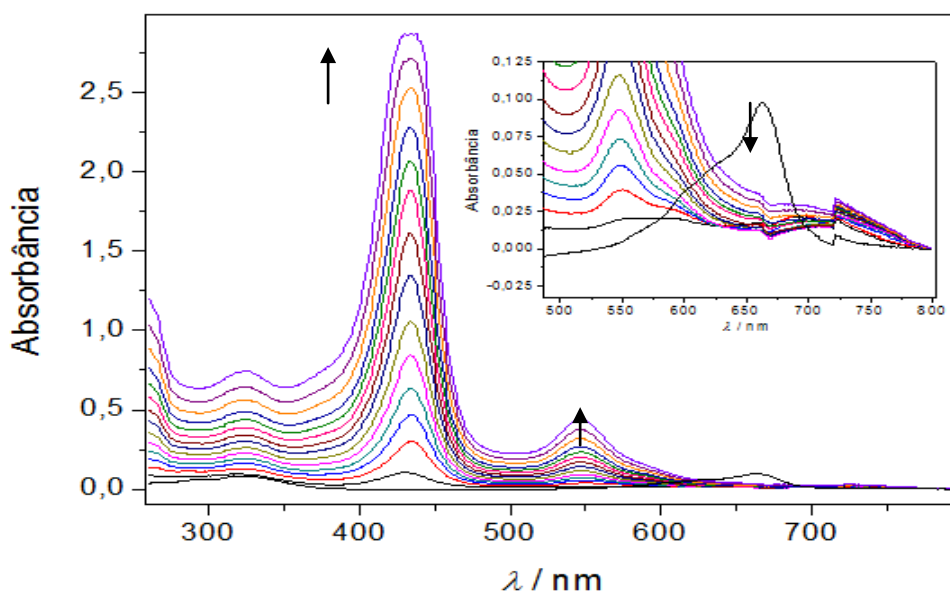


Figura 4-18: Titulação espectroscópica da solução de CoTsPc $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com contínua adição de solução aquosa de CoTMPyP $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A região de 550 nm a 770 nm foi ampliada para melhor visualização das bandas.

No início da titulação a fração molar da CoTsPc é igual a 1,0 e observa-se a presença das bandas do monômero e do dímero. Com adição contínua de CoTMPyP ao meio, e decréscimo de x , as bandas da CoTsPc sofrem significativa redução na intensidade e desaparecem por completo, revelando uma nova absorção

em aproximadamente 690 nm. Esta nova absorção pode ser associada à formação de um novo composto em solução.

Um ponto de máximo, correspondente ao valor de x igual a 0,55, pode ser claramente visualizado no gráfico de Job da Figura 4-19. Neste caso, esse valor de fração molar de CoTsPc está bem próximo de 0,50, sugerindo a formação do heteroagregado na proporção de 1:1 (as proporções serão apresentadas sempre na forma CoTsPc:CoTMPyP).

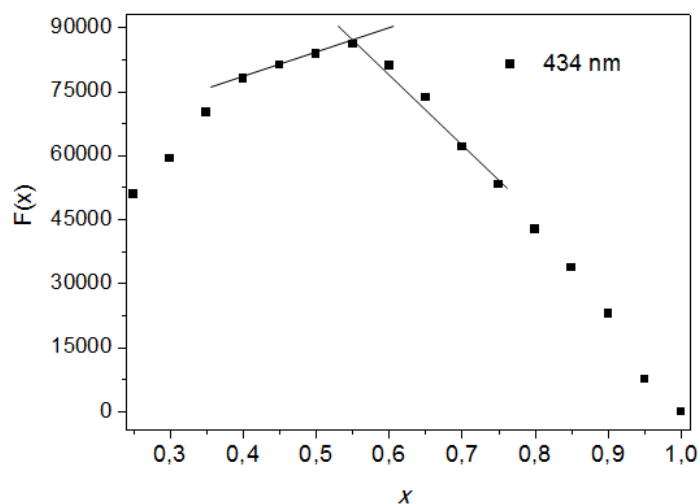


Figura 4-19: Gráfico de Job para a titulação espectroscópica da solução aquosa de CoTsPc. Valores de absorbância extraídos da banda Soret da CoTMPyP em 434 nm.

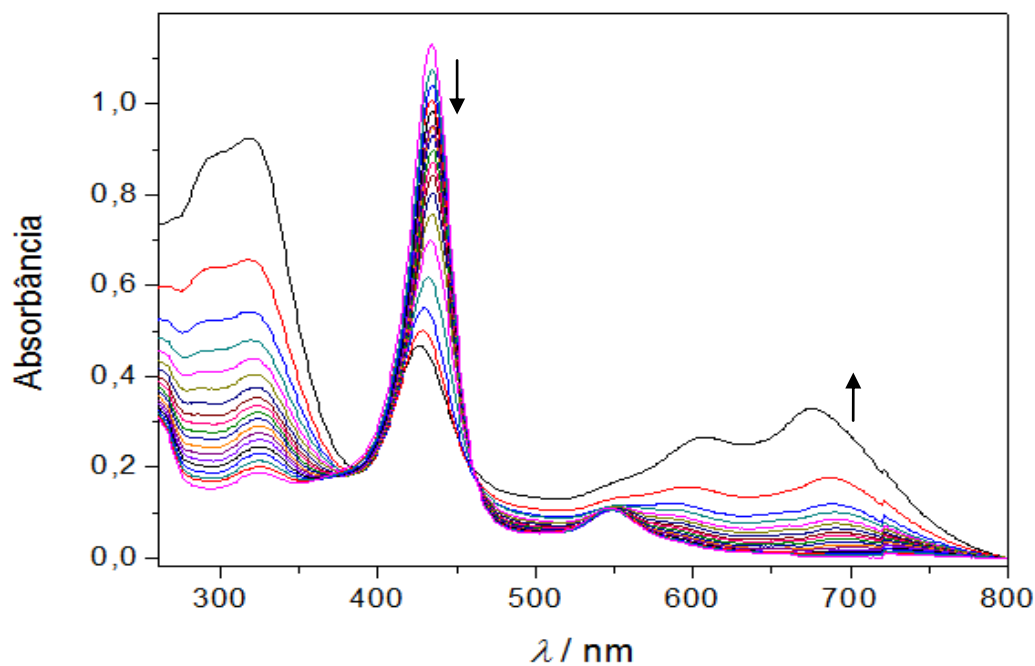
O procedimento inverso de titulação foi realizado com o intuito de verificar se o mesmo agregado é formado em solução independentemente da ordem em que os macrociclos são misturados. A titulação espectroscópica da solução de CoTMPyP e o correspondente gráfico de Job, são apresentados na Figura 4-20.

Durante a titulação observa-se a diminuição constante da intensidade da banda Soret da CoTMPyP seguida de deslocamento para região do azul. A absorção em 690 nm, presente nos espectros da primeira titulação, também pode ser observada neste caso, porém, ao final da titulação, encontra-se encoberta pela intensa banda do monômero da CoTsPc.

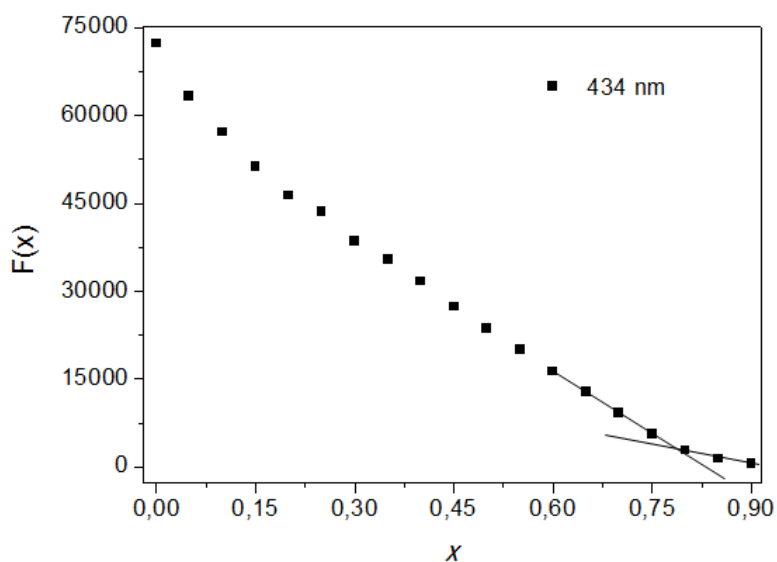
Em aproximadamente 460 nm, é possível observar um ponto onde os espectros eletrônicos de todas as espécies presentes em solução se cruzam. A esse ponto é dado o nome de *ponto isobéptico* e sua presença no gráfico da titulação indica formação de um ou mais complexos em solução⁵⁶.

O respectivo gráfico de Job não apresentou ponto de mínimo ou máximo nítido, como observado para a titulação anterior, porém a inflexão indicada pela

intersecção das retas, em $x = 0,80$, sugere formação de um pentâmero na proporção 4:1.



(A)



(B)

Figura 4-20: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTMPyP 10^{-5} mol L $^{-1}$ com contínua adição de solução aquosa de CoTsPc 10^{-4} mol L $^{-1}$ e respectivo gráfico de Job (B) construído a partir de valores de absorbância da banda da porfirina em 434 nm.

Como citado no item iii, sobre os requisitos a serem satisfeitos para o método, é necessária para aplicação do método de Job a formação de um complexo predominante em solução. Quando há mais de um equilíbrio envolvido, o gráfico de Job muitas vezes não pode ser interpretado corretamente^{43, 55}. Desta forma, os

resultados apresentados poderiam estar sendo afetados pelo equilíbrio monômero-dímero da CoTsPc e a formação de heteroagregados, se as constantes de formação dos mesmos forem similares.

Com o intuito de minimizar o número de equilíbrios existentes no meio reacional, as titulações espectroscópicas foram realizadas utilizando-se soluções de CoTsPc preparadas em mistura de água e acetona. Como já mencionado, a acetona desloca o equilíbrio dímero-monômero da CoTsPc para formação da espécie monomérica.

A Figura 4-21 mostra os espectros registrados durante a titulação da solução de CoTsPc e o gráfico de Job correspondente.

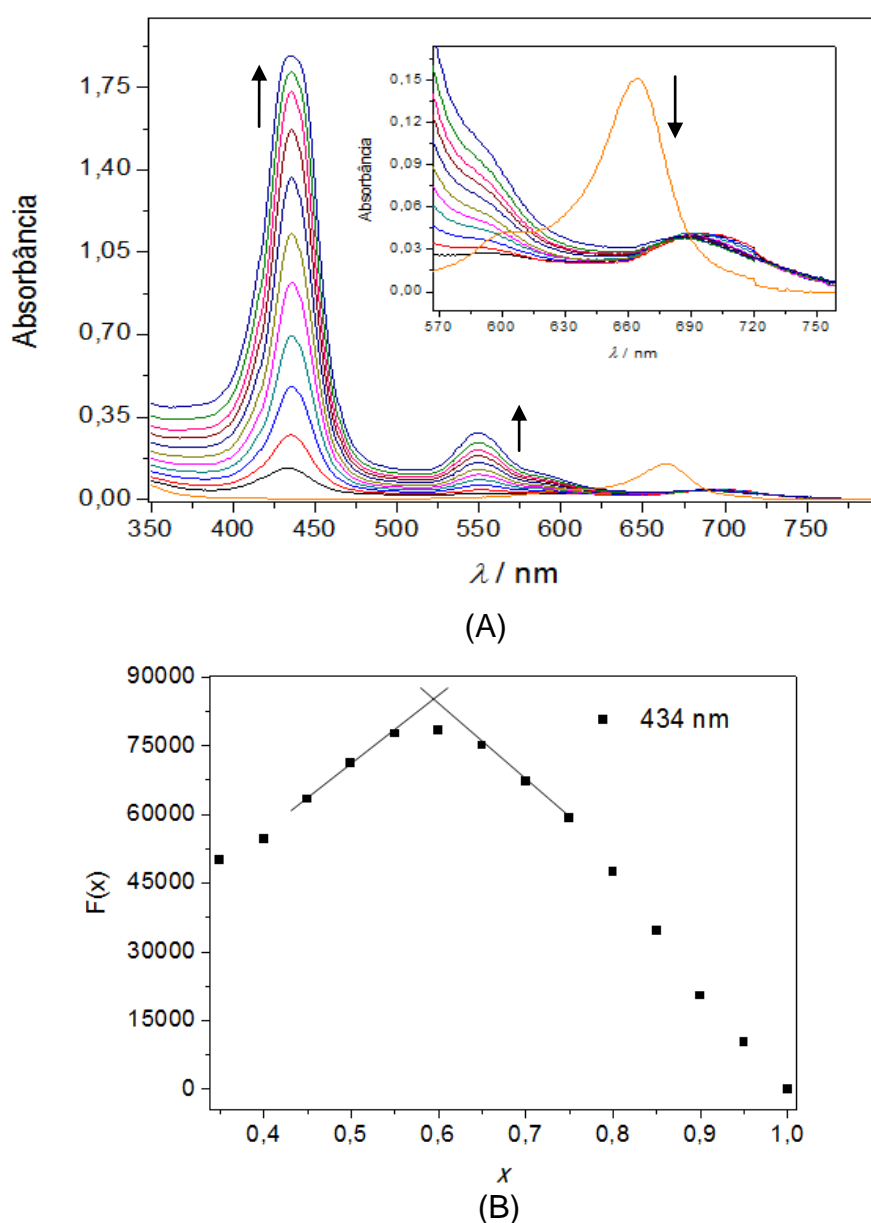
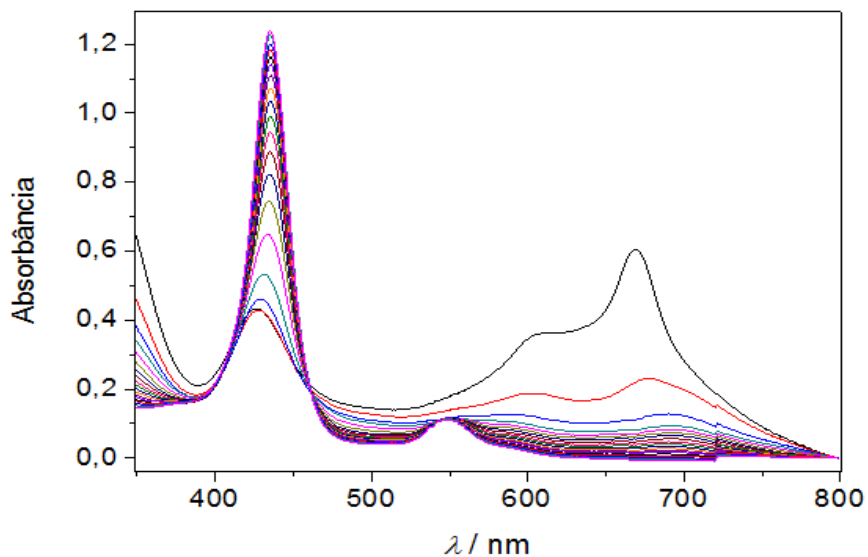


Figura 4-21: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTsPc $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em mistura de água e acetona (4:1 v/v) com contínua adição de solução aquosa de CoTMPyP $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e respectivo gráfico de Job (B).

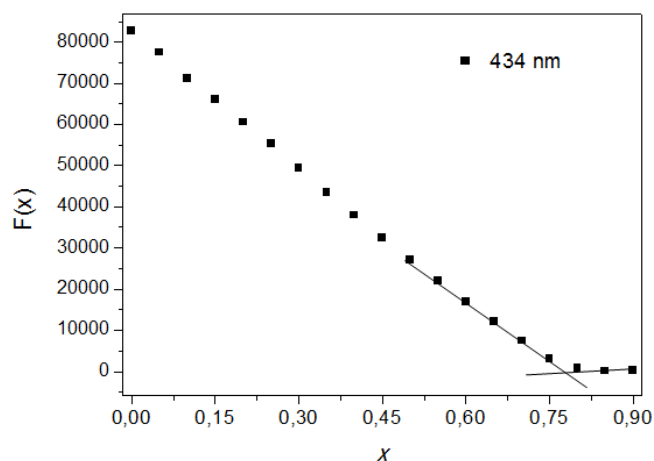
Pode-se observar que no início da titulação, a solução contém apenas o monômero da CoTsPc (banda Q em 660 nm), e logo no início da titulação, a absorção da CoTsPc é totalmente suprimida revelando a banda em 690 nm atribuída ao heteroagregado. Nenhum ponto isobéstico pode ser observado, assim como na titulação realizada sem adição de acetona na solução da CoTsPc.

O gráfico de Job também apresentou ponto de máximo bem definido, porém correspondente ao valor de 0,60 de fração molar de CoTsPc. Esse valor está próximo de 0,66, cuja fração molar corresponde à tríade formada por CoTsPc e CoTMPyP na proporção de 2:1. A mudança de 0,55 para 0,60 no valor de máximo dos gráficos é um indício de que o equilíbrio dímero-monômero da CoTsPc pode afetar significativamente os demais equilíbrios em solução.

Os resultados da titulação inversa utilizando acetona na solução de CoTsPc (Figura 4-22) são similares ao da respectiva titulação sem acetona. Pode-se observar o deslocamento da banda Soret da CoTMPyP para o azul, a banda do heteroagregado em cerca de 690 nm e o ponto isobéstico em aproximadamente 460 nm. O ponto de inflexão do gráfico de Job está mais definido e também corresponde ao valor de x igual a 0,80.



(A)



(B)

Figura 4-22: Titulação espectroscópica (A) da solução de CoTMPyP 10^{-5} mol L $^{-1}$ com contínua adição de solução de CoTsPc 10^{-3} mol L $^{-1}$ em mistura de água e acetona (4:1 v/v). (B) Gráfico de Job construído a partir de valores de absorvância da banda da porfirina em 434 nm.

Para as titulações realizadas, os gráficos de Job demonstraram que heteroagregados nas proporções de 1:1, 2:1 e 4:1 poderiam ser formados misturando-se solução dos macrociclos CoTMPyP e CoTsPc. Desta forma, para síntese destes agregados procedeu-se com preparação de três misturas contendo as frações molares de CoTsPc iguais a 0,50; 0,66 e 0,80, conforme detalhado no procedimento experimental.

Na síntese dos heterocomplexos, a formação de sólido é observada imediatamente após a mistura das soluções de CoTsPc e CoTMPyP. Isso se deve,

provavelmente, à elevada concentração desses complexos em solução e limitada solubilidade dos agregados em água.

4.4 Caracterização do heterocomplexo

Sólidos nas três proporções acima citadas foram isolados. Os sólidos formados, ao contrário dos macrociclos precursores, apresentaram baixa solubilidade em água, o que possibilitou isolá-los das soluções de origem. A adição de acetona ao meio, além de alterar o equilíbrio dímero-monômero da CoTsPc, contribuiu para a precipitação, através da diminuição da constante dielétrica do meio. A solubilidade dos sólidos foi testada em solventes de alta e baixa polaridade e constatou-se insolubilidade em todos.

A solubilidade de um composto iônico em água e em outros solventes polares pode ser modificada pela troca dos contra-íons pertencentes à molécula. Os contra-íons da CoTMPyP são moléculas de para-toluenossulfonato, que por apresentarem massa elevada, podem favorecer a insolubilidade do agregado. A troca desses contra-íons por ânions brometo permitiu aumentar significativamente a solubilidade dos sólidos em água.

Os produtos isolados foram caracterizados por espectroscopia na região do i.v. e UV-vis com o intuito de verificar possíveis diferenças na composição de cada um dos sólidos isolados. Pode-se observar na Figura 4-23 que os espectros eletrônicos dos três sólidos são bastante similares, apresentando o mesmo número de bandas e nenhum deslocamento significativo na posição das mesmas. Os espectros vibracionais dos agregados também apresentaram perfis muito semelhantes, com diferenças pouco significativas na posição ou intensidade relativa das bandas (Tabela 4-3).

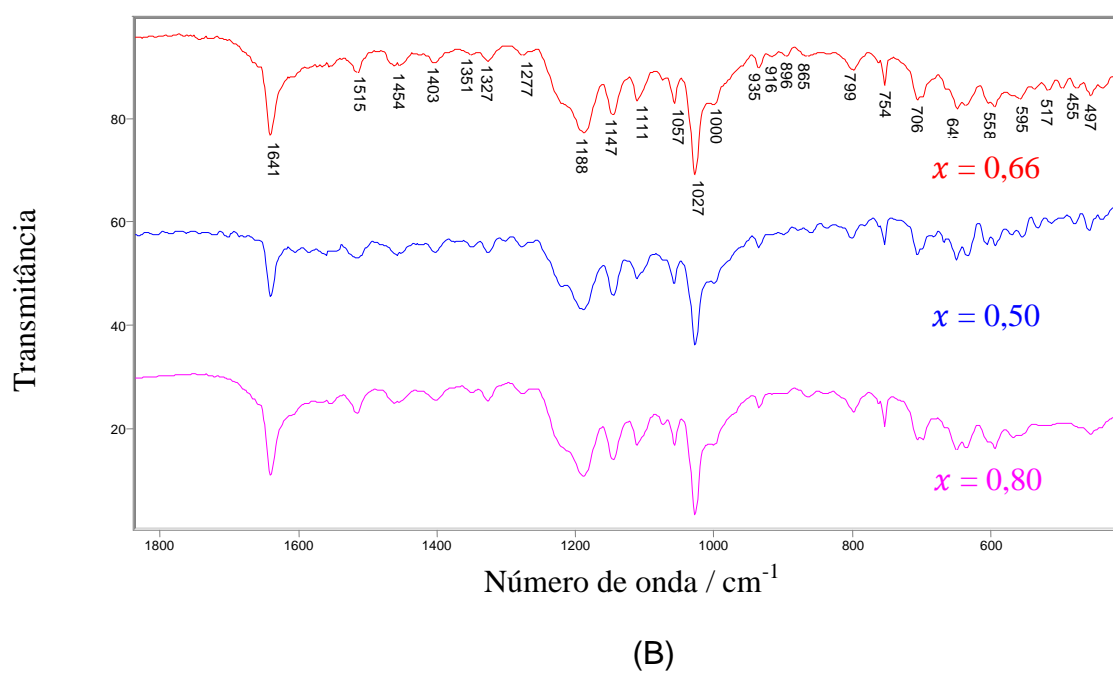
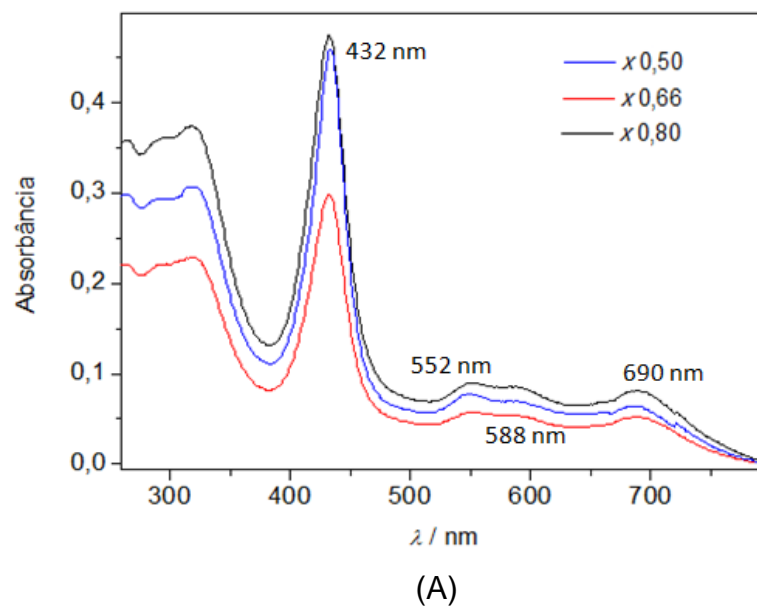


Figura 4-23: (A) Espectros eletrônicos (sem concentração definida) e (B) espectros vibracionais dos agregados isolados das misturas contendo fração molar de CoTsPc iguais a 0,50; 0,66 e 0,80.

Tabela 4-3: Posição e intensidade relativa de bandas dos heteroagregados correspondentes às frações molares iguais a 0,50; 0,66 e 0,80.

$x = 0,5$		$x = 0,66$		$x = 0,80$	
Bandas (cm^{-1})	Intensidade relativa	Bandas (cm^{-1})	Intensidade relativa	Bandas (cm^{-1})	Intensidade relativa
1643	(53)	1641	(75)	1644	(68)
1552	(19)	1554	(39)	1552	(15)
1460	(22)	1461	(39)	1463	(14)
1328	(21)	1327	(36)	1328	(11)
1188	(72)	1188	(73)	1188	(64)
1145	(59)	1147	(64)	1149	(50)
1111	(45)	1111	(58)	1109	(40)
1057	(48)	1057	(55)	1057	(39)
1026	(100)	1027	(100)	1027	(100)
999	(51)	998	(59)	1001	(38)

Devido à semelhança entre os espectros vibracionais e eletrônicos pode-se inferir que um único heteroagregado é formado nas três misturas preparadas. Como a mistura contendo $x = 0,5$ apresentou quantidade de sólido visivelmente menor que os demais, a hipótese de formação da díade (1:1) pode ser descartada. As outras duas misturas produziram quantidades semelhantes de sólido, porém, devido à adição de acetona ao meio, a formação do dímero da ftalocianina é desfavorecida e, portanto, a possibilidade da formação de um pentâmero na proporção 4:1 ($x = 0,80$), formado pela espécie dimérica da CoTsPc, tem menor probabilidade de ser formado.

4.4.1 Caracterização da tríade – Espectroscopia eletrônica

O espectro eletrônico da tríade apresentou diferenças significativas comparado ao espectro dos macrociclos precursores (Figura 4-24). Na tríade, a banda Q do anel ftalocianina desaparece por completo revelando uma nova absorção em 690 nm. A banda Soret do anel porfirina sofre alargamento e deslocamento para o vermelho. Observou-se também uma diminuição da intensidade desta absorção. Essas observações são indícios de forte perturbação dos níveis eletrônicos dos anéis porfirina e ftalocianina no arranjo supramolecular formado.

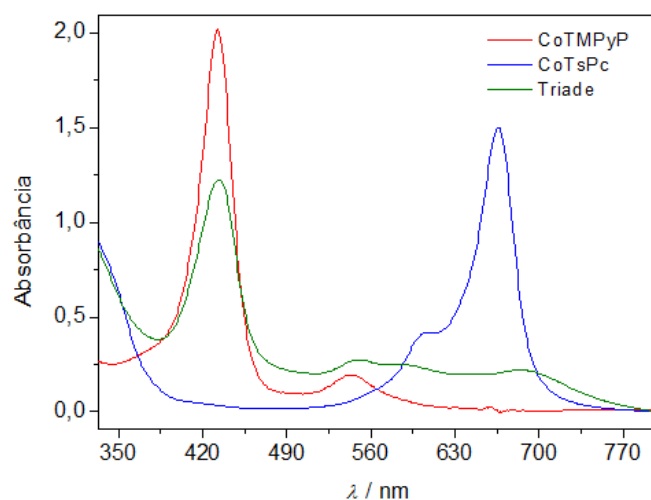


Figura 4-24: Espectros de absorção na região do UV-vis de soluções aquosas da tríade e dos macrociclos precursores.

Macrociclos contendo substituintes iônicos tendem a formar arranjos do tipo face-a-face, nos quais os anéis interagem fortemente através de interações eletrostáticas e do tipo $\pi-\pi$ ¹⁵. A organização dos macrociclos nesses arranjos favorece a efetiva sobreposição das densidades eletrônicas, o que altera significativamente a energia dos níveis eletrônicos dos anéis, explicando as alterações observadas no espectro eletrônico.

Esquemas da possível estrutura da tríade estudada são apresentados na Figura 4-25. Sugere-se que os anéis CoTsPc, na tríade, adotem a conformação alternada preferencialmente à conformação eclipsada, de maneira a minimizar o impedimento estérico e a repulsão entre os grupos sulfônicos.

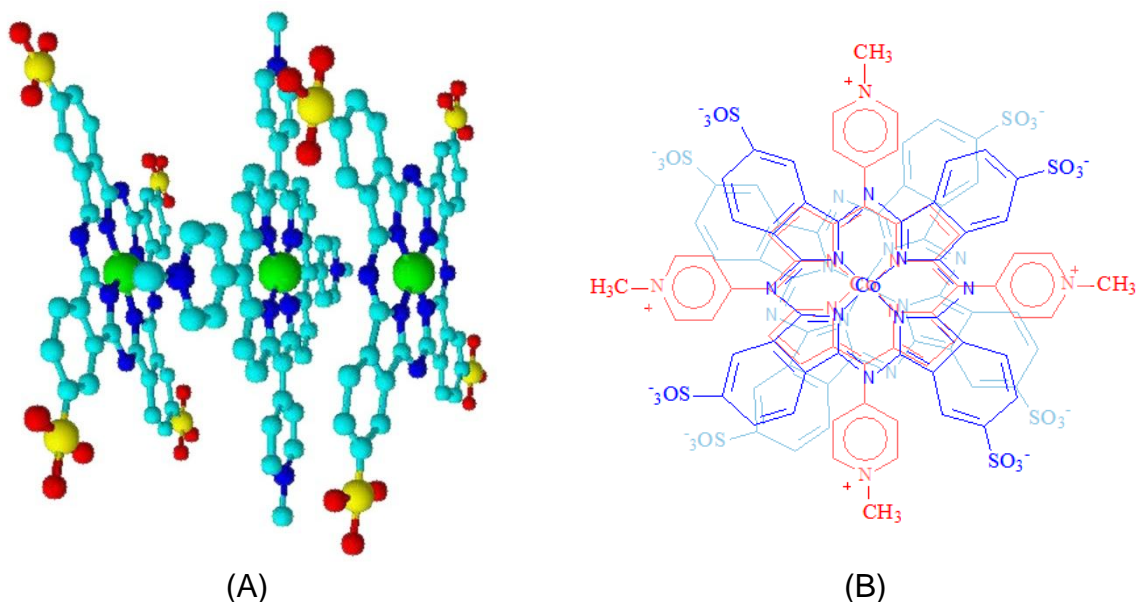


Figura 4-25: Representação esquemática da estrutura da tríade composta por dois anéis CoTsPc terminais e um anel CoTMPyP central. Visualização da estrutura de perfil (A) e de frente (B).

Apenas a organização face-a-face dos anéis no arranjo não é suficiente para garantir efetiva sobreposição das densidades eletrônicas dos mesmos. A distância entre os macrociclos é também um fator determinante. Em nosso grupo, foram realizados estudos das propriedades eletrônicas de arranjos axiais formados por anéis porfirina e ftalocianina ligados face-a-face. Nesses sistemas, a orientação dos macrociclos foi obtida através do uso de ligantes ponte como pirazina, 4,4'-bipiridina e 4,4'-bipiridilacetileno. Foi constatado que a interação entre os anéis no arranjo aumentou com a diminuição do tamanho do ligante espaçador²². Mesmo assim, a interação dos macrociclos no arranjo contendo pirazina, o menor ligante espaçador usado, é pequena comparada com a obtida nos arranjos iônicos, nos quais a proximidade dos anéis é máxima.

4.4.2 Caracterização da tríade – Espectroscopia vibracional

Os modos vibracionais dos anéis CoTsPc e CoTMPyP, assim como os níveis eletrônicos, foram bastante afetados com a formação da tríade. Os espectros vibracionais da tríade e dos macrociclos precursores são apresentados na Figura 4-26 e as principais bandas resumidas na Tabela 4-4.

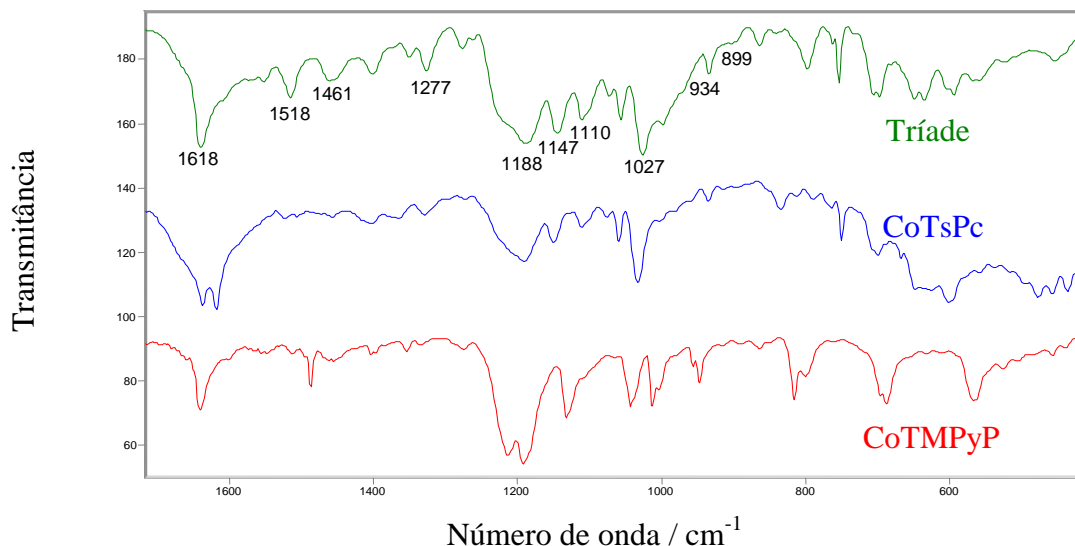


Figura 4-26: Espectros de absorção na região do infravermelho da tríade e dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, na região de 1700 a 400 cm^{-1} .

Tabela 4-4: Atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros de i.v. dos macrociclos e da tríade. Os valores apresentados são dados em cm^{-1} e os números entre parênteses correspondem às intensidades relativas das bandas.

Tríade	CoTsPc	CoTMPyP	Atribuição
3048 (56)	-	3012 (31)	ν $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$
1641 (75)	1637 (95)	1640 (50)	ν C-C
-	1618 (100)	-	ν benzeno
1515 (44)	-	1513 (10)	ν C-N
-	-	1487 (33)	ν C-C _{assim}
1461 (39)	1456 (16)	1457 (15)	ν C-H _{assim}
1277 (31)	-	-	
-	-	1214 (91)	δ piridil
1188 (73)	1190 (59)	1192 (100)	ν SO_3^- / δ piridil
1147 (64)	1150 (43)	-	Respiração pirrol
1110 (58)	1111 (31)	-	δ C-H
1027 (100)	1032 (83)	-	ν S=O
934 (37)	935 (14)	-	Co-Pc
899 (4)	-	890 (4)	Co-P

Em uma primeira análise, nota-se que o espectro da tríade possui bandas referentes aos dois macrociclos precursores, sendo a região de 1700 a 1400 cm^{-1} muito semelhante a do espectro da CoTMPyP enquanto que a região de 1200 a 1000 cm^{-1} apresenta perfil similar ao espectro da CoTsPc. As bandas referentes ao

grupo sulfônico e à metila do grupo piridil, em 1032 e 3012 cm^{-1} , respectivamente, sofrem deslocamentos significativos após formação da tríade, evidenciando a interação eletrostática entre esses grupos. A banda do complexo CoTMPyP é a mais afetada, apresentando deslocamento de 36 cm^{-1} , devido, provavelmente, à sua posição central na tríade, interagindo com dois anéis CoTsPc. Outras bandas da CoTMPyP como a de estiramento assimétrico C-C e deformação do grupo piridil desaparecem por completo no espectro da tríade. O mesmo pode ser observado para a banda de estiramento dos anéis benzênicos da CoTsPc em 1618 cm^{-1} . As mudanças observadas nas intensidades relativas das bandas dos macrociclos sugerem a mudança no ambiente químico causada pela formação do arranjo supramolecular.

4.4.3 Caracterização da tríade – Espectrometria de massas

O espectro de massas da tríade foi obtido através da injeção contínua de solução aquosa da tríade na câmara de ionização, e o espectro registrado está apresentado na Figura 4-27.

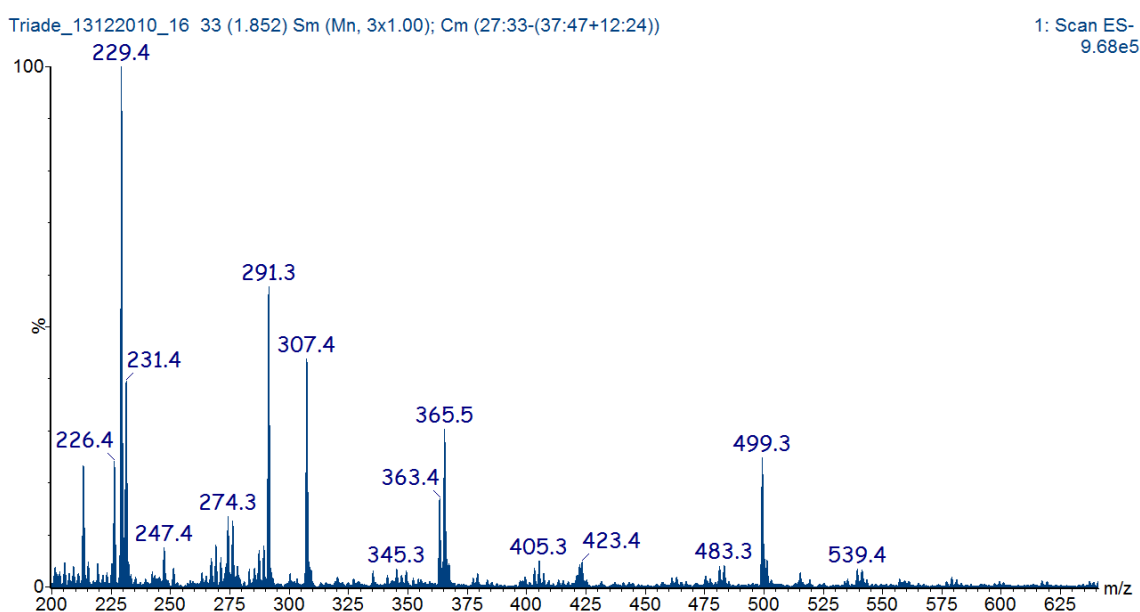


Figura 4-27: Espectro de massas obtido no modo íon negativo para solução aquosa da tríade.

A tríade composta por moléculas de CoTsPc e CoTMPyP na proporção 2:1, respectivamente, apresenta massa molecular de 2509 u e carga líquida $(4-)$. Assim, o íon $[\text{Tríade}]^{4-}$ possui $m/z\ 627$, entretanto esse pico não foi observado no espectro.

O sinal intenso em m/z 499, porém, pode ser atribuído a um fragmento da tríade em que houve perda de uma metila do anel porfirínico central, resultando na espécie pentavalente [Tríade – CH₃]⁵⁻. É válido ressaltar que a perda da metila é comumente observada nos espectros de fragmentação da CoTMPyP, sendo, portanto, plausível a ocorrência do mesmo fenômeno para tríade.

O íon de maior intensidade no espectro possui relação m/z 229 e pode ser atribuído à espécie [H₂TsPc – SO₂ – SO₃]³⁻. Neste caso, além da perda do grupo sulfônico e liberação de SO₂, observa-se a desmetalacão do macrociclo, processo não observado no espectro de massas da CoTsPc pura. A perda do centro metálico pode ser consequência do aumento da estabilização dos grupos substituintes da CoTsPc na tríade devido a interação eletrostática entre os macrociclos de cargas opostas. É válido ressaltar que os íons observados no espectro de massas da tríade podem ser, em grande parte, atribuídos aos fragmentos da CoTsPc uma vez que o espectro foi registrado no modo íon negativo. Dessa forma, a grande diferença observada no perfil de fragmentação da CoTsPc pura e da CoTsPc na tríade pode ser outro indício de maior estabilidade desse complexo na tríade.

A tríade, correspondente ao íon de m/z 499, foi fragmentada e o espectro registrado encontra-se na Figura 4-28.

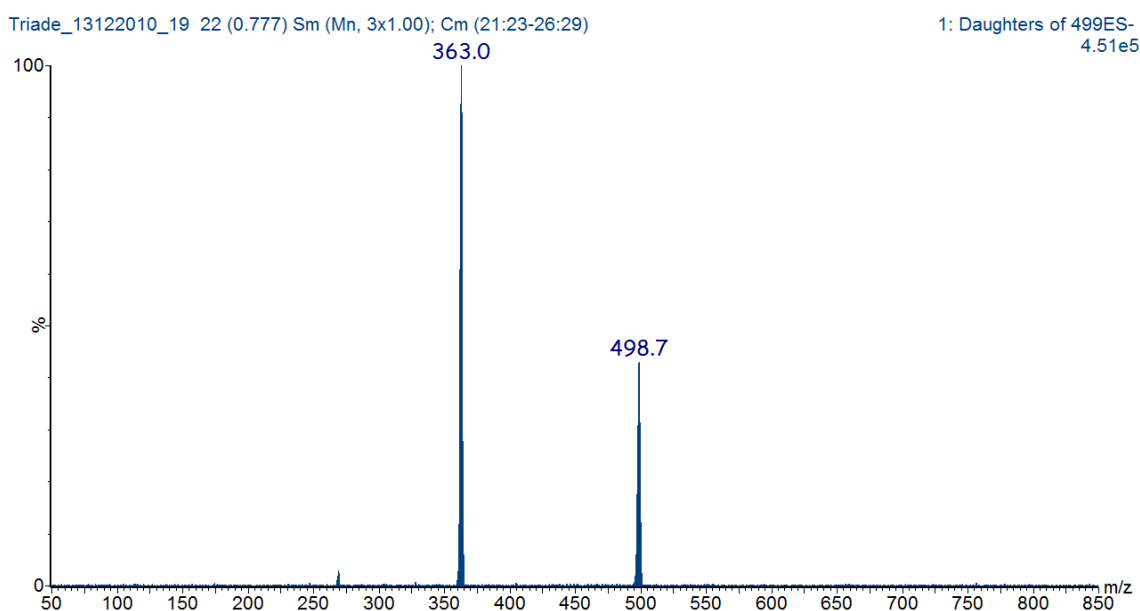


Figura 4-28: Perfil de fragmentação do íon de m/z 499 quando submetido à energia de colisão de 20 eV.

O único fragmento observado apresenta relação m/z de 363 e 100% de intensidade, e pode estar relacionado ao ânion [CoPc(SO₃)₂]²⁻, gerado pela perda de dois grupos sulfônicos no anel ftalocianina. A saída desses substituintes carregados

diminui a força de interação entre os macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, levando à destruição da estrutura da tríade. A presença de dois anéis CoTsPc para cada molécula da tríade pode explicar a abundância da espécie 363 no perfil de fragmentação do íon 499.

4.5 Propriedades eletrônicas dos filmes Layer-by-Layer

Grande parte dos dispositivos construídos para aplicação em áreas como catálise, sensores químicos e dispositivos eletrônicos, requer o uso de materiais contendo alta organização molecular. Filmes finos são, portanto, muito empregados em tais áreas e o estudo das propriedades eletrônicas desses materiais se torna essencial.

Filmes contendo macrociclos iônicos podem ser facilmente construídos utilizando-se a técnica Layer-by-Layer, pois consiste na deposição de monocamadas alternando-se polieletrólitos de cargas opostas. Dessa forma, essa seção apresentará os resultados obtidos a partir do estudo das propriedades eletrônicas dos filmes contendo os macrociclos CoTsPc, CoTMPyP e a tríade.

4.5.1 Espectroscopia eletrônica

O crescimento dos filmes automontados foi acompanhado registrando-se o espectro eletrônico dos mesmos em intervalos de três bicamadas. A Figura 4-29 apresenta os espectros do filme de CoTsPc com o polímero PAH até 30 bicamadas. Soluções ácidas (pH 3,0) de CoTsPc e PAH foram usadas para garantir a protonação dos grupos NH_2 do polímero, otimizando o processo de deposição.

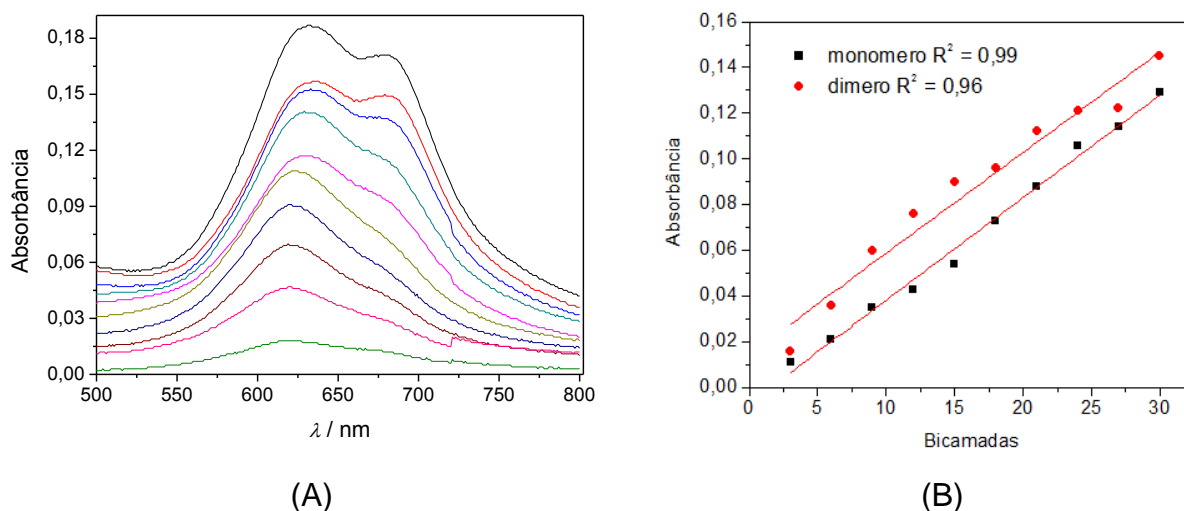


Figura 4-29: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo diferentes bicamadas de PAH e CoTsPc. (B) Dependência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas em 623 e 679 nm, dímero e monômero respectivamente.

No espectro eletrônico, observa-se o contínuo aumento da absorvância do monômero e do dímero da CoTsPc com o aumento do número de bicamadas. Plotando-se o valor de máximo de absorvância das bandas em função do número de bicamadas depositadas no filme obteve-se o gráfico (B) da Figura 4-29. Esse gráfico de linearidade de deposição permite verificar se a cada bicamada depositada a mesma quantidade dos polieletrólitos está sendo transferida para o filme. Para o filme contendo CoTsPc e PAH pode-se observar que, através dos valores dos coeficientes de correlação (R^2), dímero e monômero transferem-se linearmente para o filme, embora a transferência da espécie monomérica seja mais regular.

A formação de filmes contendo o macrociclo CoTMPyP também foi estudada através de sua deposição com PSS no slide de ITO (Figura 4-30). Soluções de pH neutro (pH 7,0) foram usadas neste caso para evitar protonação dos grupos sulfônicos do polímero PSS.

Observa-se o aumento da intensidade da banda Soret da CoTMPyP com aumento do número de bicamadas e a deposição dos polieletrólitos apresenta ótima linearidade até 30 bicamadas.

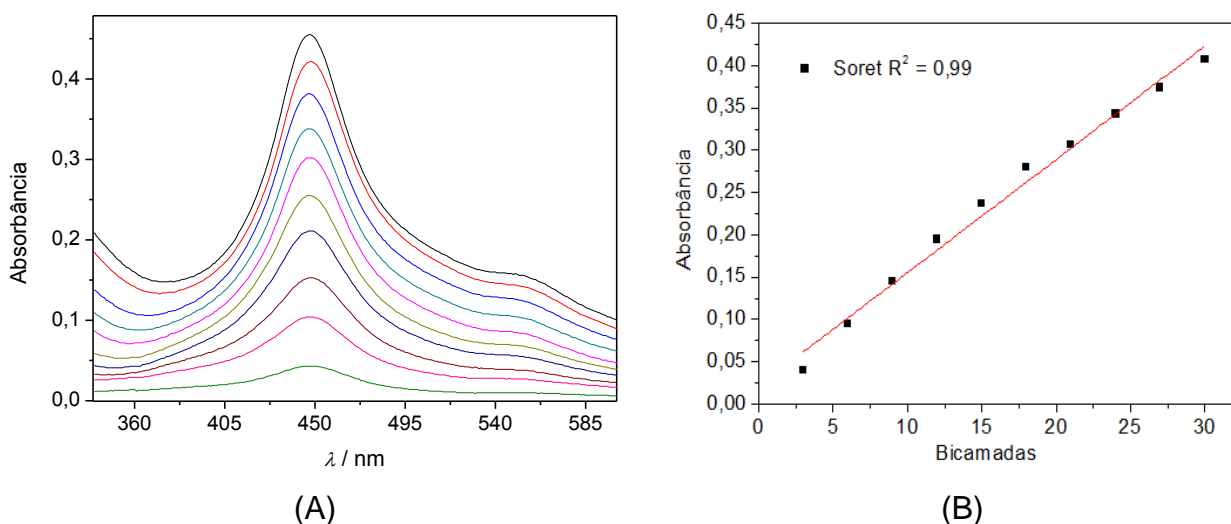


Figura 4-30: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo diferentes bicamadas de PSS e CoTMPyP. (B) Dependência linear da absorvância em função do número de bicamadas depositadas em 447 nm.

Considerando-se a formação de heteroagregados de CoTsPc e CoTMPyP em solução, verificou-se a possibilidade de formação de heteroagregados no filme, através da deposição alternada desses macrociclos no slide de vidro.

A Figura 4-31 apresenta o espectro eletrônico de três e seis bicamadas do filme misto. A primeira bicamada foi formada utilizando o polímero PAH e CoTsPc e as demais foram montadas alternado-se CoTMPyP e CoTsPc. O aumento da absorbância das bandas dos macrociclos foi observado apenas até seis bicamadas, após este número de deposições os macrociclos não apresentam transferência significativa para o filme. Pode-se inferir que os macrociclos CoTsPc e CoTMPyP não atuam como polieletrólitos para a deposição das bicamadas, provavelmente devido à orientação e arranjo no filme.

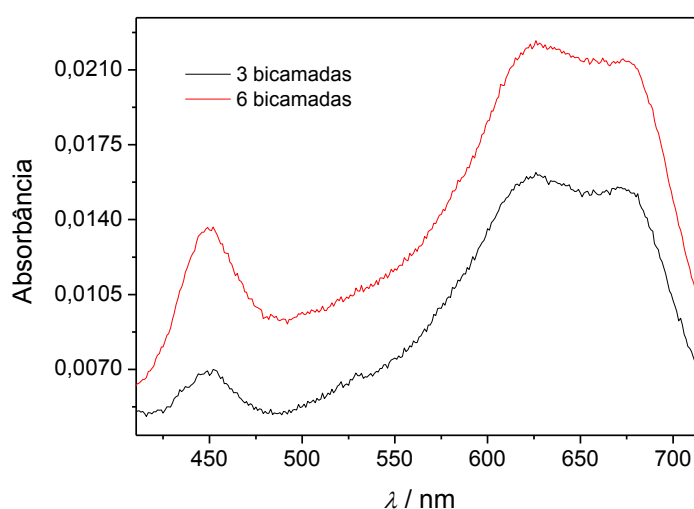


Figura 4-31: Espectros de UV-vis do filme LbL contendo três e seis bicamadas de CoTsPc e CoTMPyP.

Como os polímeros PAH e PSS são bons polieletrólitos para o crescimento de filmes LbL, construiu-se, então, um filme misto alternando-se polímero e complexo. Desta forma, a sequência de deposição realizada em cada tetracamada foi PAH/CoTsPc/CoTMPyP/PSS, de maneira a permitir também a interação entre os macrociclos CoTsPc e CoTMPyP no filme.

O perfil de crescimento do filme misto contendo as tetracamadas encontra-se representado na Figura 4-32. Observou-se a deposição de CoTMPyP e CoTsPc no filme devido ao aumento contínuo dos valores de absorção das bandas desses compostos. Boa linearidade foi obtida para as espécies depositadas, e, novamente, o monômero da CoTsPc apresentou transferência mais regular do que a espécie dimérica.

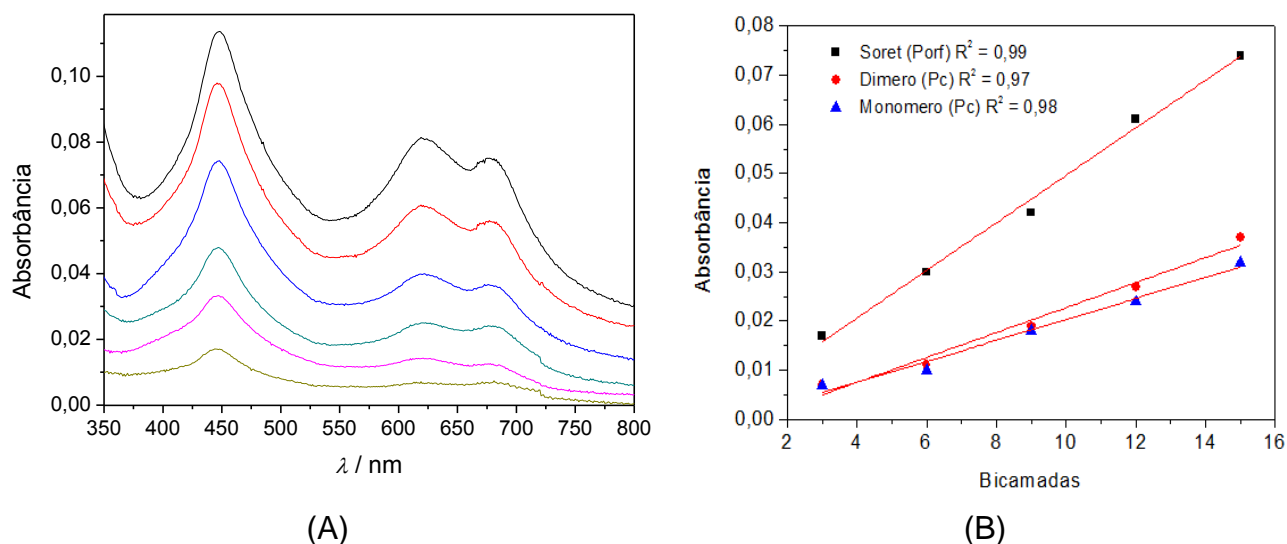


Figura 4-32: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo tetracamadas de PSS, CoTsPc, CoTMPyP e PSS. (B) Dependência linear da absorbância em função do número de bicamadas depositadas em 447, 621 e 676 nm.

Para visualização e comparação dos resultados, os valores de absorbância das principais bandas presentes nos espectros eletrônicos dos macrociclos em solução e nos filmes LbL foram organizados na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Valores de comprimento de onda das principais bandas dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP, em solução e nos filmes LbL.

<i>Bandas de absorção</i>	<i>CoTsPc (solução)</i>	<i>CoTMPyP (solução)</i>	<i>CoTsPc (filme LbL)</i>	<i>CoTMPyP (filme LbL)</i>	<i>Filme misto (bicamadas)</i>	<i>Filme misto (tetracamadas)</i>
$Soret_P / nm$	-	432	-	447	448	447
$Q_{Pc} \text{ dímero} / nm$	627	-	623	-	626	621
$Q_{Pc} \text{ monômero} / nm$	660	-	679	-	674	676

Em solução, as bandas Soret do anel da CoTMPyP e Q do anel da CoTsPc aparecem nos espectros em 432 e 660 nm respectivamente. Com a transferência desses compostos para os filmes, essas bandas sofrem deslocamentos batocrômicos de 15 e 19 nm, respectivamente. A banda Q do dímero da CoTsPc aparece em 627 nm no espectro da solução, e sofre deslocamento hipsocrômico de 4 nm após formação do filme.

Porfirinas e ftalocianinas podem se organizar de diferentes maneiras em filmes finos e formar agregados cujas unidades monoméricas interagem entre si através de ligações de hidrogênio, interações de Van-der-Waals, interações π - π ou eletrostática. Nesses agregados, a interação entre os níveis eletrônicos excitados de moléculas vizinhas pode gerar novos níveis eletrônicos (éxcitons), como representado na Figura 4-33.

Os dois tipos de agregados mais comuns que podem ser formados a partir da interação entre anéis ftalocianina ou entre anéis porfirina são denominados “H” e “J”^{42, 57}. Agregados H são formados a partir do acoplamento face-a-face dos anéis e devido à orientação do momento dipolo da transição, apenas a transição de maior energia é permitida. Nesse caso, portanto, a banda sofre deslocamento para o azul. Quando os macrociclos interagem entre si pela posição periférica de um ou de ambos os anéis, forma-se o agregado J, e a transição eletrônica é permitida apenas no nível excitado de menor energia, deslocando a banda para a região do vermelho.

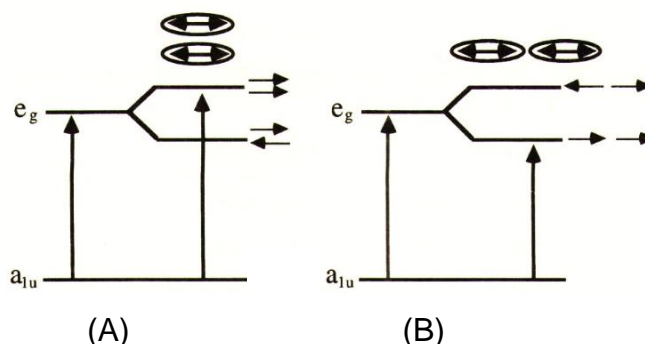


Figura 4-33: Representação do desdobramento do nível e_g de (A) agregados H e (B) agregados J. As setas verticais indicam as transições permitidas e as setas horizontais indicam a orientação dos momentos dipolares da transição.

Desta forma, pode-se inferir que os deslocamentos batocrômicos observados nas bandas Soret da CoTMPyP e na banda Q da CoTsPc indicam a formação de agregados J nos filmes LbL contendo os macrociclos isolados.

A CoTMPyP não forma agregados em solução devido à repulsão dos grupos positivamente carregados do anel. Porém, na presença de contra-íons como calixarenos e borohidreto as cargas positivas são neutralizadas e o agregado J dessa porfirina pode ser observado⁵⁸. Miguel e colaboradores verificaram a formação de agregados J de TMPyP em filmes Langmuir-Blodgett (LB) na presença do calixareno C8A⁵⁹. Dessa forma, sugere-se que agregados J de CoTMPyP são formados nos filmes LbL devido também à neutralização das cargas positivas do anel por parte dos grupos sulfônicos do polímero PSS.

Em trabalhos relatados por Zucolotto e colaboradores^{38, 60}, filmes LbL formados por metaloftalocianinas tetrassulfonadas apresentaram deslocamentos das bandas Q desses macrociclos para o vermelho, evidenciando a formação de agregados J nesses filmes.

Nos filmes mistos contendo bicamadas e tetracamadas os macrociclos CoTsPc e CoTMPyP poderiam se organizar de maneira a formar dois diferentes arranjos como representado na Figura 4-34. Entretanto, nos espectros de ambos os filmes mistos (bicamadas e tetracamadas), nenhum deslocamento significativo nas posições das bandas dos macrociclos foi observado comparado aos filmes contendo os macrociclos isolados. Esses resultados sugerem que, em ambos os filmes mistos, não há acoplamento das densidades eletrônicas de anéis porfirina com anéis ftalocianina, e estes macrociclos comportam-se como espécies isoladas. Dessa forma, a orientação mais provável dos anéis nesses filmes está representada no arranjo da Figura 4-34 (A). É válido ressaltar que se o arranjo da Figura 4-34 (B) fosse formado nos filmes mistos, a sobreposição das densidades eletrônicas dos anéis geraria mudanças significativas nos espectros eletrônicos.

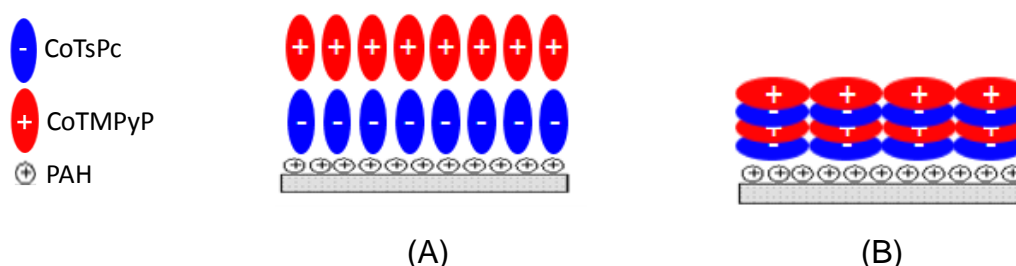


Figura 4-34: Representação esquemática de duas formas de organização dos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP nos filmes mistos. (A) Orientação perpendicular ao substrato e (B) orientação paralela ao substrato.

Filmes LbL da tríade foram comparados aos filmes mistos de CoTsPc e CoTMPyP contendo bicamadas e tetracamadas. O filme LbL contendo a tríade foi preparado utilizando-se o polímero PAH, uma vez que o heteroagregado possui carga total líquida negativa. Os espectros do filme contendo diferentes números de bicamadas são apresentados na Figura 4-35.

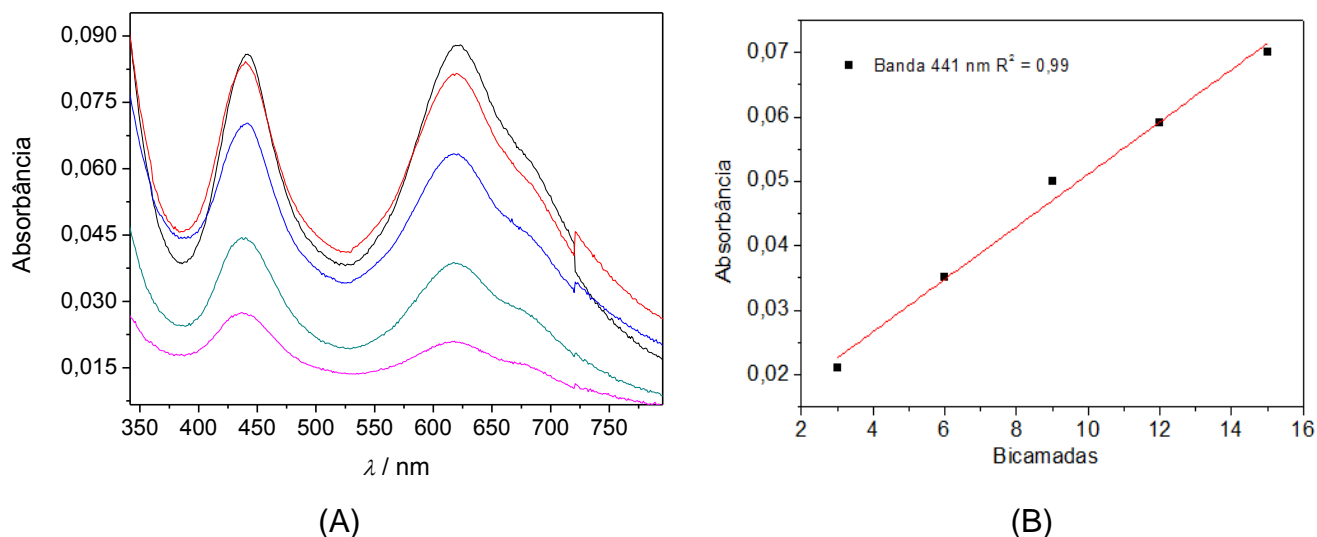


Figura 4-35: (A) Espectros de UV-vis do filme LbL contendo bicamadas de PAH e tríade. (B) Dependência linear da absorbância em função do número de bicamadas depositadas em 441 nm.

A tríade transferiu-se para o substrato com boa linearidade até 15 bicamadas, observando-se o aumento da intensidade da nova absorção característica do agregado em 685 nm e da banda Soret do anel porfirínico em 441 nm. A intensificação da banda Soret demonstrou que a tríade é transferida integralmente para o filme, sem destruição de sua estrutura, uma vez que o macrociclo porfirínico isolado não adere ao filme contendo o polímero PAH.

Os espectros eletrônicos da tríade em solução e no filme são bastante distintos (Figura 4-36). Após formação do filme, observa-se o deslocamento da banda da tríade de 690 nm para 685 nm e o da banda Soret do anel porfirínico de 432 nm para 442 nm, além do aparecimento de uma intensa e larga absorção em 622 nm.

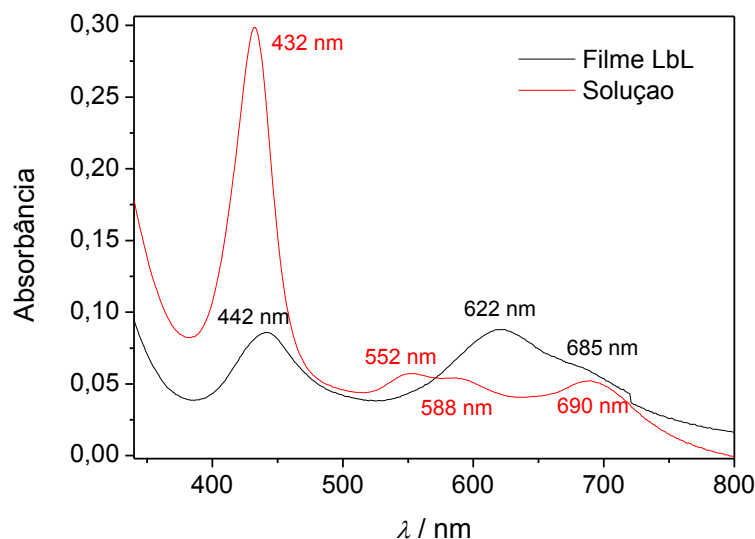


Figura 4-36: Espectros de absorção na região do UV-vis da tríade em solução e no filme LbL.

Assim como discutido para os macrociclos, as moléculas da tríade podem se arranjar de maneira distinta no filme. Porém, pelo deslocamento da banda em 690 nm para região de maior energia, sugere-se que a tríade oriente-se perpendicularmente ao substrato (Figura 4-37 (A)). Essa suposição—pode ser também suportada pelo aparecimento da banda em 622 nm que pode ser atribuída ao acoplamento de dois anéis ftalocianina de tríades vizinhas.

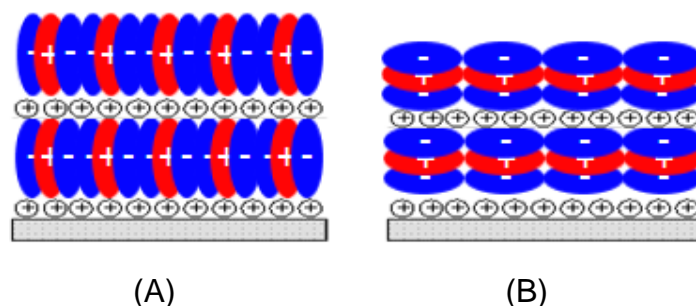
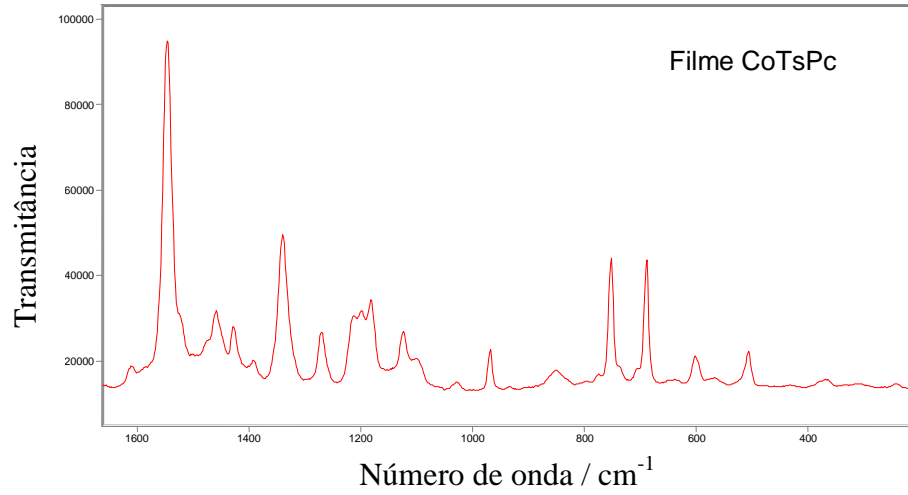


Figura 4-37: Representação esquemática de duas formas de organização da tríade no filme LbL. (A) Orientação perpendicular ao substrato e (B) orientação paralela ao substrato.

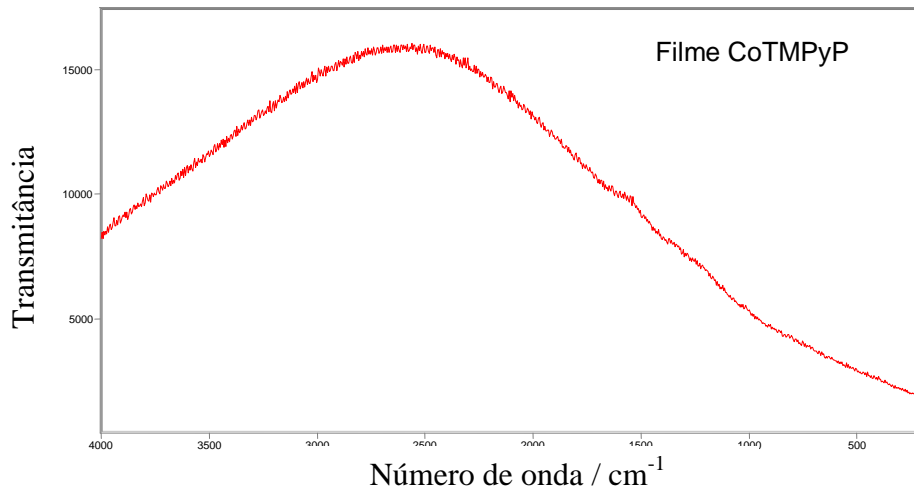
O empacotamento face-a-face de macrociclos tetrapirrólicos é essencial para favorecer processos de transferência de energia e de elétrons com máxima eficiência⁶¹. A orientação das moléculas da tríade no filme permite máximo empacotamento face-a-face dos macrociclos no substrato e, portanto, esse material pode apresentar potencial aplicação no desenvolvimento de sistemas fotossintéticos e demais dispositivos ópticos^{57, 62-63}.

4.5.2 Espectroscopia Raman

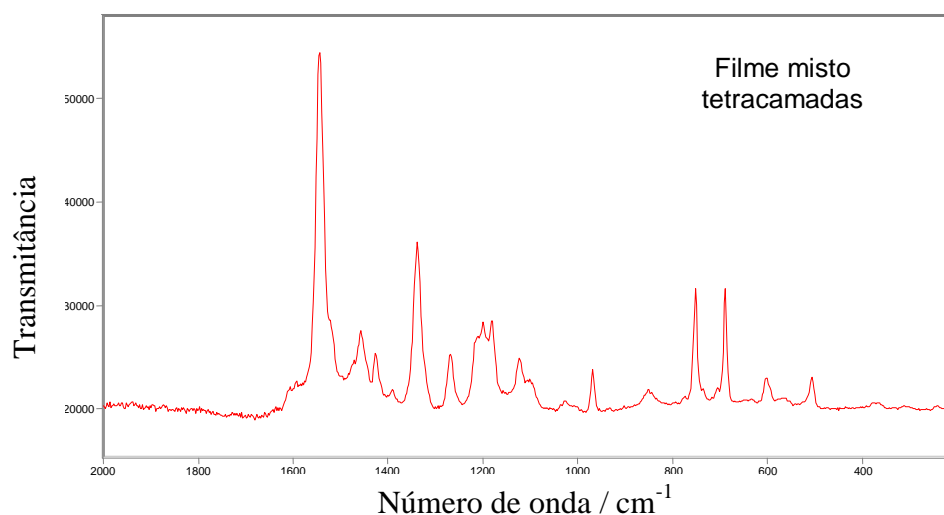
A Figura 4-38 apresenta os espectros de Raman registrados para os quatro filmes LbL estudados.



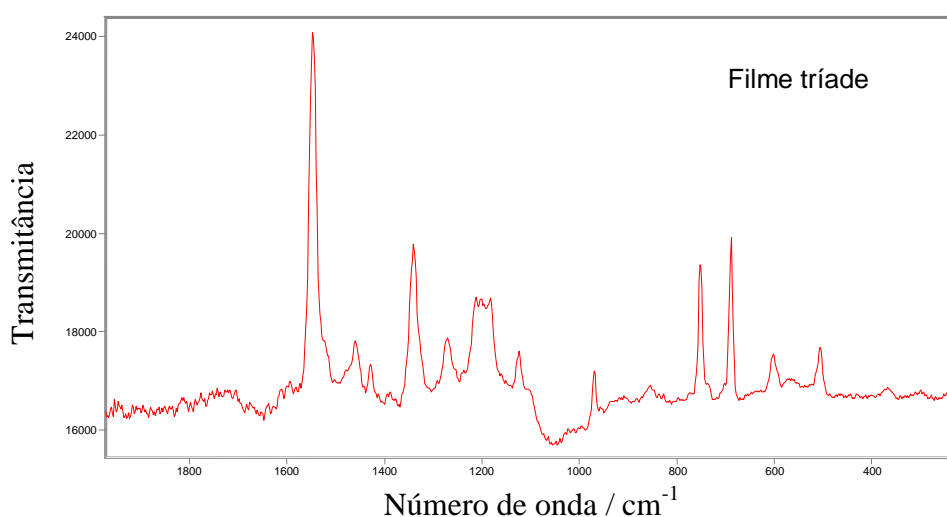
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4-38: Espectros de espalhamento Raman registrados para (A) filme da CoTsPc, (B) filme da CoTMPyP, (C) filme misto contendo tetracamadas e (D) filme da tríade.

As amostras foram irradiadas com laser no comprimento de onda de 633 nm, região de ressonância com a banda Q da CoTsPc, e portanto, os sinais desse macrociclo nos espectros foram intensificados. O espectro de Raman da CoTMPyP apresentou uma intensa e larga banda de fluorescência em toda faixa de energia estudada, e, portanto, nenhuma banda referente a modos vibracionais pôde ser observada. Segundo trabalho relatado por Zozulya e colaboradores⁵⁸, o espectro de fluorescência da solução aquosa do ligante livre TMPyP, quando excitado em 500 nm, apresenta intensa banda de emissão na região entre 600 e 800nm. Desta forma, a atribuição das bandas da porfirina foi realizada com base em trabalhos relatados na literatura⁶⁴⁻⁶⁶.

O filme misto (tetracamadas) e o filme da tríade apresentaram supressão da fluorescência, e as bandas observadas nos espectros estão resumidas na Tabela 4-6. A interação entre os macrociclos no filme misto e na tríade pode ser responsável pela supressão da fluorescência da CoTMPyP nesses filmes⁵⁸.

Tabela 4-6: Posição (em cm^{-1}) e atribuição tentativa das principais bandas observadas nos espectros Raman dos filmes LbL. Atribuições relacionadas à ftalocianina e à porfirina estão em azul e vermelho, respectivamente. Os números entre parênteses correspondem às intensidades relativas das bandas.

Filme CoTsPc	Filme misto	Filme tríade	Atribuição
1608 (6)	1604 (9)	-	v benzeno
1544 (100)	1542 (100)	1546 (100)	v C=C pirrol / v $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$
1474 (12)	1470 (16)	-	v C-C / v C-C
1458 (22)	1456 (24)	1459 (26)	v C-N isoindol
1426 (18)	1425 (18)	1428 (20)	v isoindol / v pirrol
1391 (7)	1389 (8)	1389 (13)	v C-N isoindol
1339 (44)	1336 (48)	1341 (48)	v pirrol / v C-N _{pirrol}
1268 (16)	1266 (17)	1271 (26)	δ C-H / v C_m -piridil
1212 (21)	1210 (22)	1212 (36)	v SO_3^- / δ piridil
1197 (22)	1199 (26)	1199 (37)	δ C-H
1181 (25)	1179 (26)	1180 (36)	δ C-H
1124 (17)	1122 (16)	1123 (23)	δ C-H / δ C-H
1098 (8)	1101 (10)	1099 (13)	δ C-H / δ C-H
1027 (1)	1026 (5)	-	v S=O / respiração pirrol
969 (12)	967 (13)	969 (17)	Resp. benzeno / piridil
851 (5)	851 (8)	855 (15)	δ C-H / N-metilpiridil
774 (4)	773 (6)	-	δ anel Pc / δ pirrol
751 (37)	752 (35)	752 (42)	v anel Pc
736 (6)	737 (8)	-	δ C-H
704 (5)	704 (9)	-	Respiração Pc
688 (37)	689 (35)	688 (46)	δ pirrol / piridil
600 (9)	601 (11)	601 (22)	δ pirrol
567 (2)	-	567 (16)	δ benzeno radial
505 (10)	505 (11)	505 (23)	δ pirrol
367 (2)	371 (4)	366 (13)	
312 (1)	312 (4)	312 (13)	
242 (1)	241 (4)	243 (12)	v Co-N

Comparando-se o espectro do filme misto contendo tetracamadas com o da CoTsPc, nota-se a ausência de deslocamentos significativos na posição das bandas da CoTsPc, e apenas pequena variação nos valores de intensidade relativa das

mesmas, que pode ocorrer devido à presença das bandas da CoTMPyP no espectro.

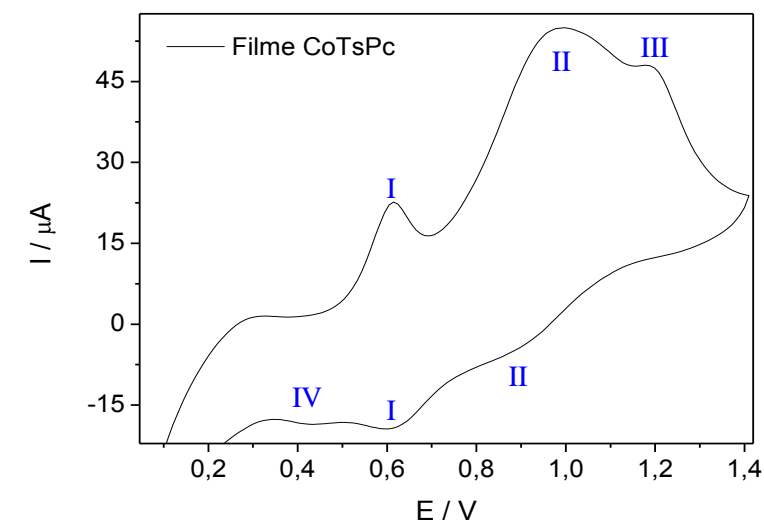
No espectro da tríade, porém, observa-se o desaparecimento das bandas em 1470, 1604, 1026 cm^{-1} , referentes a modos de estiramento C-C_{Pc} / C-C_P, anel benzeno_{Pc} e S=O_{Pc}, e em 773, 737 cm^{-1} , referentes a modos de deformação anel Pc / pirrol_P e C-H_{Pc}. Algumas bandas sofreram aumento na intensidade relativa, como as bandas relacionadas ao anel piridil em 1271, 1212 e 855 cm^{-1} , as de deformação C-H em 1199 e 1180 cm^{-1} e de deformação do anel pirrol em 601 e 505 cm^{-1} . Tais mudanças refletem o maior grau de interação entre os macrociclos neste filme, comparado ao observado para os demais filmes, sugerindo inexistência de formação de heretoagregados durante a deposição alternada dos macrociclos.

4.5.3 Estudos voltamétricos

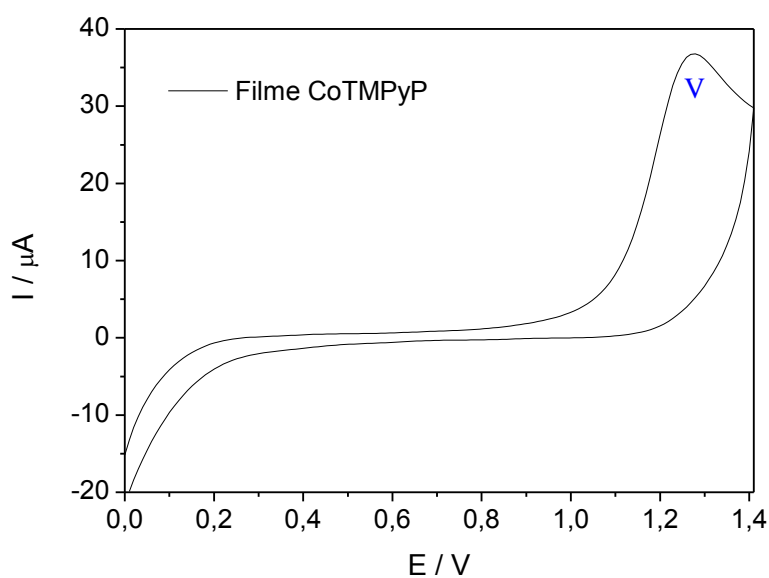
Medidas de voltametria cíclica foram realizadas para os filmes contendo apenas um dos macrociclos precursores, para o filme misto (tetracamadas) e o da tríade.

A Figura 4-39 apresenta os voltamogramas referentes aos filmes dos macrociclos CoTsPc/PAH e CoTMPyP/PSS.

Considerando que o PAH e o PSS são polímeros não eletroativos na faixa de potencial estudada⁶⁷, todos os processos observados nos ciclovoltagramas apresentados são relacionados aos macrociclos CoTsPc e CoTMPyP.



(A)



(B)

Figura 4-39: Ciclo voltamogramas, na região de 0,0 a 1,4V, dos filmes LbL com (A) 30 bicamadas de PAH/CoTsPc e (B) 30 bicamadas de PSS/CoTMPyP.

O voltamograma do filme de PAH/CoTsPc apresentou três picos anódicos e três picos catódicos. O par redox I em 0,61 V pode ser atribuído ao processo reversível $\text{TsPc}^{-2}/\text{TsPc}^{-1}$ do anel ftalocianina³¹. O processo relacionado ao centro metálico corresponde ao par redox II, que pode ser atribuído à oxidação do cobalto(II) para cobalto(III) ($\text{Co(II)TsPc}/\text{Co(III)TsPc}$). Devido à separação de aproximadamente 130 mV entre os picos catódico e anódico (Tabela 4-7), esse processo pode ser classificado como quasi-reversível. Os processos irreversíveis III e IV em $E_{\text{pa}} = 1,19\text{V}$ e $E_{\text{pc}} = 0,41\text{V}$, respectivamente, podem ser relacionados ao

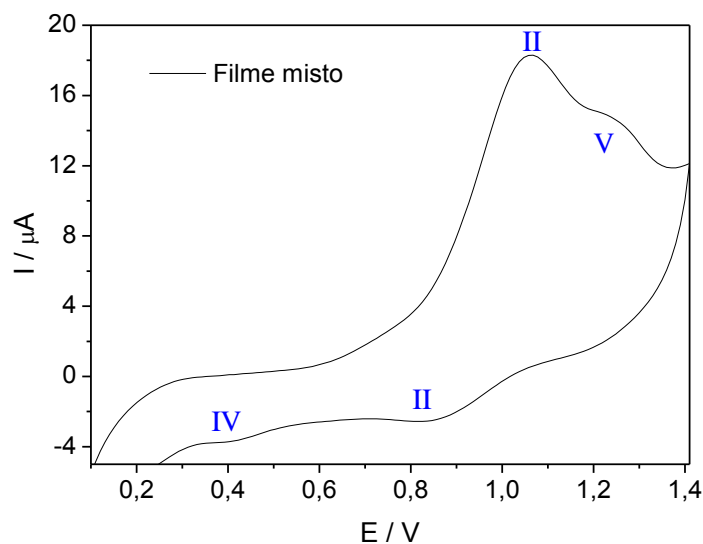
anel ftalocianina, uma vez que (3+) é a valência máxima observada para o cobalto e o par redox Co(II)/Co(I) da CoTsPc é observado em aproximadamente $-0,055 \text{ V}^{68}$.

Tabela 4-7: Valores dos potenciais anódicos e catódicos e atribuição tentativa dos picos presentes nos voltamogramas dos filmes LbL estudados. Todos os valores são dados em volts (V).

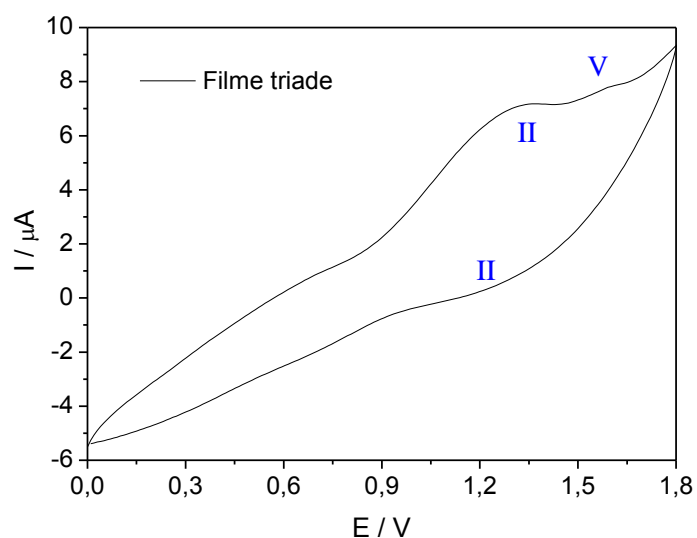
Processos	CoTsPc		CoTMPyP		Misto		Tríade		Atribuição
	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	
I	0,61	0,60	-	-	-	-	-	-	Pc^{2-}/Pc^{-1}
II	0,99	0,86	-	-	1,06	0,83	1,32	1,26	Co(II)/Co(III)TsPc
III	1,19	-	-	-	-	-	-	-	Pc^{-1}/Pc^0
IV	-	0,41	-	-	-	0,40	-	-	Pc^{2-}/Pc^{3-}
V	-	-	1,27	-	1,25	-	1,56	-	Co(II)/Co(III)TMPyP

O ciclo voltamograma da CoTMPyP apresentou apenas um pico na região anódica e nenhum pico catódico foi observado. O pico em 1,27V pode ser atribuído ao processo irreversível Co(II)TMPyP/Co(III)TMPyP.

A Figura 4-40 apresenta os voltamogramas cíclicos do filme misto contendo as tetracamadas e do filme contendo a tríade. Pode-se observar que o perfil voltamétrico do filme misto contém processos de ambos macrociclos precursores, apresentando o par redox quase-reversível II e o processo irreversível IV da CoTsPc, e o pico de oxidação do cobalto no anel porfirínico V. Os picos I e III da CoTsPc não foram observados no ciclo voltamograma do filme misto, e como estão relacionados a processos redox do anel Pc, podem ter sido afetados pela interação eletrostática dos grupos sulfônicos deste macrociclo com os grupos piridíis da CoTMPyP. Já os picos referentes aos processos redox dos centros metálicos aparecem em ambos os ciclo voltamogramas, sem deslocamento significativo de potencial. Tais resultados sugerem que não existem acoplamentos significativos entre os dois macrociclos.



(A)



(B)

Figura 4-40: Voltamogramas cíclicos dos filmes LbL com (A) 15 tetracamadas de PAH/CoTsPc/CoTMPyP/PSS (filme misto), no intervalo de 0,0 a 1,4V, e (B) 15 bicamadas de PAH/Tríade, entre 0,0 e 1,8V.

O ciclovoltagem do filme contendo a tríade possui perfil bastante diferenciado dos demais filmes estudados. Os processos I, III e IV referentes ao anel ftalocianina, não são observados, e o par redox II e o pico V encontram-se deslocados para potenciais mais anódicos (Tabela 4-7), além de apresentarem intensidades de corrente bastante reduzidas. Esses dados mostram que a interação e conformação dos macrociclos no filme da tríade e no filme misto são diferentes. A orientação face-a-face dos anéis na tríade parece gerar, além da forte acoplamento dos níveis eletrônicos desses macrociclos, uma maior estabilização dos estados de oxidação dos centros metálicos.

5- Conclusões

Os complexos CoTsPc e CoTMPyP foram obtidos com alto grau de pureza ao final dos processos de síntese e purificação, e não foi detectada na última etapa de síntese da CoTMPyP a formação de produtos semi-alquilados. Medidas de espectrometria de massas da CoTMPyP revelaram que a ligação desse macrociclo com os contra-íons tosilato não é apenas de natureza eletrostática, mas possui também caráter covalente.

A formação de heterocomplexos em solução foi acompanhada por titulações espectroscópicas e analisada de acordo com o método de Job. Os gráficos de Job apontaram para formação de arranjos contendo proporção maior de CoTsPc, independente da ordem em que os macrociclos foram adicionados.

O heterocomplexo formado pelo arranjo entre moléculas de CoTsPc e CoTMPyP foi isolado da solução pela primeira vez, independente das proporções molares adicionadas, através da mudança da constante dielétrica do meio. O arranjo supramolecular consistido de uma tríade formada por CoTsPc e CoTMPyP na proporção de 2:1 foi comprovado através de medidas de espectrometria de massas.

A solubilidade da tríade em água muda significativamente em função do contra-íon.

Deslocamentos significativos nos valores de energia das bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos piridil e sulfônico demonstraram a forte interação eletrostática entre os anéis CoTsPc e CoTMPyP na tríade. O espectro eletrônico do heterocomplexo demonstrou expressiva alteração dos níveis fundamentais dos macrociclos gerada pela significativa sobreposição das densidades eletrônicas dos macrociclos na tríade.

Também foi verificado um aumento na estabilidade química dos macrociclos na tríade, através da análise de fragmentação realizada por espectrometria de massas.

Filmes com deposição linear de até 30 bicamadas foram obtidos para os macrociclos CoTsPc com o polímero PAH e para a CoTMPyP com PSS. Os macrociclos se arranjam de maneira a formar agregados do tipo “J” nesses filmes.

Filmes mistos contendo ambos os complexos CoTsPc e CoTMPyP também foram obtidos, entretanto, apresentaram menor número de bicamadas depositadas, demonstrando que esses complexos não são bons polieletrólitos para sustentação de muitas monocamadas.

Os espectros eletrônicos dos filmes mistos sugerem que os macrociclos estejam orientados perpendicularmente ao plano do substrato, não sendo observadas significativas interações entre as densidades eletrônicas dos anéis.

A tríade é estável e permitiu transferência linear para o substrato até 15 bicamadas. O espectro eletrônico da tríade no filme LbL sugere uma orientação dos planos dos macrociclos perpendicular ao plano do substrato, com maior interação entre as densidades eletrônicas das unidades CoTsPc terminais. As medidas de voltametria cíclica demonstraram a formação de novos níveis eletrônicos na tríade, que deslocam os processos de redução e oxidação dos anéis e dos centros metálicos para potenciais mais anódicos.

Os resultados obtidos a partir do isolamento e estudo das propriedades eletrônicas da tríade em filmes finos são inéditos e, portanto, o atual trabalho contribui para o aprofundamento do conhecimento acerca dos arranjos iônicos, além de permitir que novos sistemas possam ser isolados e tenham suas propriedades investigadas.

6- Referências Bibliográficas

1. Cordeiro, M. R. "*Estudo das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianina de zinco e cobalto com tetrafenilporfirina de zinco*". Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, 2004.
2. Zarkin, A. J. G. "Química de (nano)materiais". *Química Nova*, **30**, (2007), 1469-1478.
3. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. "*Phthalocyanines: Properties and Applications*". 1ª ed. VCH, 1989. 436 p.
4. Jaseentha, O. P.; Menon, C. S. "Characterization of optical, electrical and structural properties of silverphthalocyanine thin films". *J Mater Sci: Mater Electron*, **19**, (2008), 602-606.
5. Lee, S. J.; Hupp, J. T. "Porphyrin-containing molecular squares: Design and application". *Coord. Chem. Rev.*, **250**, (2006), 1710-1723.
6. Drobizhev, M.; Makarov, N. S.; Stepanenko, Y.; Rebane, A. "Near-infrared two-photon absorption in phthalocyanines: Enhancement of lowest gerade-gerade transition by symmetrical electron-accepting substitution". *J. Chem. Phys.*, **124**, (2006), 1-11.
7. Davia, K.; King, D.; Hong, Y.; Swavey, S. "A porphyrin-ruthenium photosensitizer as a potential photodynamic therapy agent". *Inorg. Chem. Comm.*, **11**, (2008), 584-586.
8. Duarte, J. C.; Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Tanaka, A. A.; Kubota, L. T. "A highly sensitive amperometric sensor for oxygen based on iron(II) tetrasulfonated phthalocyanine and iron(III) tetra-(N-methyl-pyridyl)-porphyrin multilayers". *Analytica chimica acta*, **612**, (2008), 26-36.
9. Jintoku, H.; Sagawa, T.; Takafuji, M.; Ihara, H. "Chirally self-assembled porphyrin nanowires assisted by L-glutamide-derived lipid for excitation energy transfer". *Org. Biomol. Chem*, **7**, (2009), 2430-2434.
10. Milgrom, L. R. "*The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*". ed. Oxford: Oxford University, 1997. 249 p.
11. Torre, G. D. L.; Vazquez, P.; Agullo-Lopez, F.; Torres, T. "Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications". *J. Mater. Chem.*, **8**, (1998), 1671-1683.
12. Sesalan, B. S.; Koca, A.; Gul, A. "Water soluble novel phthalocyanines containing dodeca-amino groups". *Dyes and Pigments*, **79**, (2008), 259-264.
13. Idowu, M.; Chenab, J.-Y.; Nyokong, T. "Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine". *New J. Chem.*, **32**, (2008), 290-296.
14. Inabe, T.; Tajima, H. "Phthalocyanines - Versatile Components of Molecular Conductors". *Chem. Rev.*, **04**, (2004), 5503-5533.
15. Tran-Thi, T.-H. "Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties". *Coord. Chem. Rev.*, **160**, (1997), 53-91.
16. Lo, P.-C.; Leng, X.; Ng, D. K. P. "Hetero-arrays of porphyrins and phthalocyanines". *Coord. Chem. Rev.*, **251**, (2007), 2334-2353.
17. Gaspard, S.; Giannotti, C.; Maillard, P.; Schaeffer, C.; Tran-Thi, T.-H. "The First Synthesis of Covalently Linked Mixed Dimer Complexes containing Phthalocyanine and Porphyrin". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16**, (1986), 1239-1241.
18. Yang, S. I.; Li, J.; Cho, H. S.; Kim, D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. "Synthesis and excited-state photodynamics of phenylethyne-linked porphyrin-phthalocyanine dyads". *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 283-296.

19. Kameyama, K.; Satake, A.; Kobuke, Y. "Light-harvesting composites of directly connected porphyrin-phthalocyanine dyads and their coordination dimers ". *Tetrahedron Letters*, **45**, (2004), 7617-7627.
20. Maligaspe, E.; Kumpulainen, T.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Subbaiyan, N. K.; Zandler, M. E.; D'souza, A. F. "Ultrafast Singlet Singlet Energy Transfer in Self-Assembled via Metal Ligand Axial Coordination of Free-Base Porphyrin Zinc Phthalocyanine and Free-Base Porphyrin Zinc Naphthalocyanine Dyads". *J. Phys. Chem. A*, **114**, (2010), 268-277.
21. Zobi, F.; Stynes, D. V. "Hetero trinuclear oxo-bridged complexes of ruthenium porphyrin and iron phthalocyanine". *Can. J. Chem.*, **79**, (2001), 795-801.
22. Cordeiro, M. R. "*Efeito do ligante espaçador nas propriedades eletrônicas de heterotriades formadas por cobaltoftalocianina e cobaltotetrafenilporfirina*". Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Departamento de Química, UFSCar, 2009.
23. Lu, F.-L. "The effects of substituents, molecular symmetry, ionic radius of the rare earth metal, and macrocycle on the electronic absorption spectra characteristics of sandwich-type bis(phthalocyaninato) and mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth complexes". *Polyhedron*, **26**, (2007), 3939-3946.
24. Muranaka, A.; Matsumoto, Y.; Uchiyama, M.; Jiang, J.; Bian, Y.; Ceulemans, A.; Kobayashi, N. "Definitive Assignments of the Visible-Near-IR Bands of Porphyrin-Naphthalocyanine Rare-Earth Sandwich Double- and Triple-Decker Compounds by Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy". *Inorg. Chem.*, **44**, (2005), 3818-3826.
25. Sheng, N.; Zhu, P.-H.; Ma, C.-Q.; Jiang, J.-Z. "The synthesis, spectroscopy, electrochemistry and photophysical properties of novel, sandwich europium(III) complexes with a porphyrin ligand bearing four pyrenyl groups in meso-positions". *Dyes and Pigments*, **81**, (2009), 91-96.
26. T. H. Tran-Thi; Lipskier, J. F. "Subpicosecond Excitation of Strongly Coupled Porphyrin-Phthalocyanine Mixed Dimers". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, (1992), 2129-2137.
27. Azzellini, G. C. "*Síntese de porfirinas e metaloporfirinas n-alquilpiridil substituídas: estudo da influência dos substituintes alquílicos em processos de fotossensibilização*". (Doutoramento em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 1992.
28. Roberts, G. "*Langmuir-Blodgett Films*". 1ª ed. New York: Plenum Publishing Corporation, 1990. p.
29. Huang, M.; Shao, Y.; Sun, X.; Chen, H.; Liu, B.; Dong, S. "Alternate Assemblies of Platinum Nanoparticles and Metalloporphyrins as Tunable Electrocatalysts for Dioxygen Reduction". *Langmuir*, **21**, (2005), 323-329.
30. Shinbo, K.; Kato, K.; Kaneko, F. "Fabrication and Electrochromic Properties of Layer-by-Layer Self-Assembled Ultrathin Films Containing Water-soluble Phthalocyanine". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **407**, (2003), 97-104.
31. Alencar, W. S.; Crespilho, F. N.; Santos, M. R. M. C.; Zucolotto, V.; Jr., O. N. O.; Silva, W. C. "Influence of Film Architecture on the Charge-Transfer Reactions of Metallophthalocyanine Layer-by-Layer Films". *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007), 12817-12821.
32. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Jr., O. N. O. "Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications". *Sensors and Actuators B*, **113**, (2006), 809-815.
33. Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Scolaro, L. M. "Aggregation of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin on polyethyleneimine in aqueous solutions and on a glass surface". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **6**, (2002), 431-438.

34. Weber, J. H.; Busch, D. H. "Complexes Derived from Strong Field Ligands. XIX. Magnetic Properties of Transition Metal Derivatives of 4,4',4'',4'''-Tetrasulfophthalocyanine". *Inorganic Chemistry*, **4**, (1965), 469-471.
35. Barbosa, C. A. S.; Ferreira, A. M. D. C.; Constantino, V. R. L. "Preparation and Characterization of Cu(II) Phthalocyanine Tetrasulfonate Intercalated and Supported on Layered Double Hydroxides". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **42**, (2002), 15-23.
36. Souto, J.; Gorbunova, Y.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Kudrevich, S.; Lier, J. E. V.; Saja, J. A. D. "Langmuir-Blodgett Film Formation and Spectroscopic Characterization of Sulphonated Derivatives of Zinc Phthalocyanine". *Journal of Raman Spectroscopy*, **27**, (1996), 649-655.
37. B. Simic-Glavaski, S. Z., and E. Yeager. "Spectroscopic and electrochemical studies of transition-metal tetrasulfonated phthalocyanines. 3. Raman scattering from electrochemically adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines on silver electrodes". *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, (1985), 5625-5635.
38. Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Balogh, D. T.; Zanatta, A. R.; Moreira, W. C.; Jr., O. N. O. "Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films". *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003), 3733-3737.
39. Lüth, H.; Roll, U.; Ewert, S. "Electronic transitions in some phthalocyanine and NH-rhodanine-merocyanine films studied by inelastic-electron-tunneling spectroscopy". *Physical Review B*, **18**, (1978), 4241-4249.
40. Amaral, C. L. C.; Politi, M. J. "Effect of Urea on the Dimerization Equilibrium of Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine in Bulk and in the Hydrophilic Compartment of AOT Reversed Micelles". *Langmuir*, **13**, (1997), 4219-4222.
41. Szymczyk, I.; Abramczyk, H. "Peripheral substituent and solvent effects on the aggregation and photochemical properties of copper(II)phthalocyanine and copper(II)phthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonic anion". *Pure Appl. Chem.*, **76**, (2004), 183-187.
42. Mckeowns, N. B. "*Phthalocyanine Materials*". 1^a ed. Cambridge University Press: 1998. 193 p.
43. Lipskier, J. F.; Tran-Thi, T. H. "Supramolecular Assemblies of Porphyrins and Phthalocyanines Bearing Oppositely Charged Substituents. First Evidence of Heterotrimer Formation". *Inorg. Chem.*, **32**, (1993), 122-131.
44. D'alessandro, N.; Tonucci, L.; Dragani, L. K.; Morvilloc, A.; Bressan, M. "Fate of nickel and cobalt sulfophthalocyanines under oxidizing conditions: a spectroscopic investigation". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, (2003), 484-492.
45. Arnold, K.; Balaban, T. S.; Martine N. Blom; Ehrler, O. T.; Gilb, S.; Hampe, O.; Lier, J. E. V.; J. Mathias Weber; Kappes, M. M. "Electron Autodetachment from Isolated Nickel and Copper Phthalocyanine Tetrasulfonate Tetraanions: Isomer Specific Rates". *J. Phys. Chem. A*, **107**, (2003), 974-803.
46. Dixon, D. W.; Gill, A. F.; Sook, B. R. "Characterization of sulfonated phthalocyanines by mass spectrometry and capillary electrophoresis". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, (2004), 1300-1310.
47. Conneely, A.; Mcclean, S.; Smyth, W. F.; Mccullan, G. "Study of the mass spectrometric behaviour of phthalocyanine and azo dyes using electrospray ionization and matrix-assisted laser desorption/ionisation". *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **15**, (2001), 2076-2084.
48. Oliveira, H. P.; Graeff, C. F. O.; Rosolen, J. M. "Synthesis and Structural Characterization of Tetrakis(N-methyl-4-pyridil) porphyrin Copper into V₂O₅ Xerogel". *Pergamon*, **34**, (1999), 1891-1903.

49. Krim, L.; Sorgues, S.; Soep, B.; Shafizadeh, N. "Infrared Spectra of RuTPP, RuCOTPP, and Ru(CO)₂TPP Isolated in Solid Argon". *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005), 8268-8274.
50. Popovici, S.; Leyffer, W.; Holze, R. "The Mechanism of Dioxygen Reduction at Iron meso-Tetrakis (Pyridyl) Porphyrin: a Spectroelectrochemical Study". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2**, (1998), 249-260.
51. Boucher, L. J.; Katz, J. J. "The Infrared Spectra of Metalloporphyrins (4000-160 cm⁻¹)". *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 1340-1345.
52. Piet, J. J.; Taylor, P. N.; Anderson, H. L.; Osuka, A.; Warman, J. M. "Excitonic Interactions in the Singlet and Triplet Excited States of Covalently Linked Zinc Porphyrin Dimers". *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2004), 1749-1757.
53. Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Kim, D. "Excitonic coupling in covalently linked multiporphyrin systems by matrix diagonalization". *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.*, **6**, (2005), 249-263.
54. Vosburgh, W. C.; Cooper, G. R. "The identification of Complexes Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements". *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (1941), 437-442.
55. Hill, Z. D.; Maccarthy, P. "Novel Approach to Job's Method". *J. Chem. Edu.*, **2**, (1986), 162-167.
56. Connors, K. A. "*Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*". 1^a ed. Wiley-Interscience, 1987. 432 p.
57. Verma, S.; Ghosh, A.; Das, A.; Ghosh, H. N. "Ultrafast Exciton Dynamics of J- and H-Aggregates of the Porphyrin-Catechol in Aqueous Solution". *J. Phys. Chem. B*, **114**, (2010), 8327-8334.
58. Zozulya, V. N.; Ryazanova, O. A.; Voloshin, I. M.; Glamazda, A. Y.; Karachevtsev, V. A. "Spectroscopic Detection of Tetracationic Porphyrin H-Aggregation on Polyanionic Matrix of Inorganic Polyphosphate". *J. Fluoresc.*, **20**, (2010), 695-702.
59. Miguel, G. D.; Pérez-Morales, M.; Martín-Romero, M. T.; Muñoz, E.; Richardson, T. H.; Camacho, L. "J-Aggregation of a Water-Soluble Tetracationic Porphyrin in Mixed LB Films with a Calix[8]arene Carboxylic Acid Derivative". *Langmuir*, **23**, (2007), 3794-3801.
60. Santos, A. C.; Zucolotto, V.; Constantino, C. J. L.; Cunha, H. N.; Jr., J. R. D. S.; Eiras, C. "Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(0-methoxyaniline) for sensing". *J. Solid State Electrochem.*, **11**, (2007), 1505-1510.
61. Kuramochi, Y.; Sandanayaka, A. S. D.; Satake, A.; Araki, Y.; Ogawa, K.; Ito, O.; Kobuke, Y. "Energy Transfer Followed by Electron Transfer in a Porphyrin Macrocycle and Central Acceptor Ligand: A Model for a Photosynthetic Composite of the Light-Harvesting Complex and Reaction Center". *Chem. Eur. J.*, **15**, (2009), 2317-2327.
62. Engel, G. S.; Calhoun, T. R.; Read, E. L.; Ahn, T.-K.; Mancal, T.; Cheng, Y.-C.; Blankenship, R. E.; Fleming, G. R. "Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems". *Nature*, **446**, (2007), 782-786.
63. Balaban, T. S.; Bhise, A. D.; Fischer, M.; Linke-Schaetzl, M.; Roussel, C.; Vanthuyne, N. "Controlling Chirality and Optical Properties of Artificial Antenna Systems with Self-Assembling Porphyrins". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, (2003), 2140-2144.
64. Qu, J.; Fredericks, P. M. "Investigation of the SERS behaviour of porphyrins with different surface concentrations on electrochemically prepared Ag-surface". *Spectrochimica Acta Part A*, **56**, (2000), 1637-1644.

65. Jeona, K. S.; Parka, T. S.; Suhb, Y. D.; Yoon, M. "AFM-correlated CSM-coupled Raman and fluorescence properties of water-soluble oxo-titanium (IV) porphyrin bound with DNA". *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **207**, (2009), 20-27.
66. Saini, G. S. S. "Resonance Raman study of free-base tetraphenylporphine and its dication". *Spectrochimica Acta Part A*, **64**, (2006), 981-986.
67. Yang, Y.; Xu, L.; Li, F.; Du, X.; Sun, Z. "Enhanced photovoltaic response by incorporating polyoxometalate into a phthalocyanine-sensitized electrode". *J. Mat. Chem.*, **20**, (2010), 10835–10840.
68. Lezna, R. O.; Juanto, S.; Zagal, J. H. "Spectroelectrochemical studies of tetrasulfonated metallophthalocyanines adsorbed on the basal plane of graphite in the presence of cysteine". *Journal of Electroanalytical Chemistry* **452**, (1998), 221-228.