

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

**“Síntese e Caracterização de Heteropentâmeros formados
por Cobaltoftalocianina e Cobaltotetrafenilporfirina.”**

Tássia Joi Martins*

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 CAPES**

São Carlos - SP
2012

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

M386sc

Martins, Tássia Joi.

Síntese e caracterização de heteropentâmeros formados por cobaltoftalocianina e cobaltotetrafenilporfirina / Tássia Joi Martins. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
86 f.

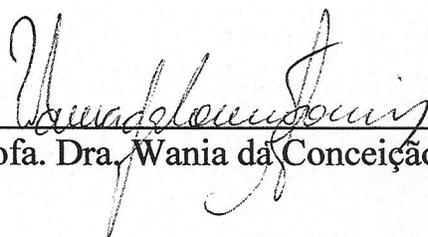
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química inorgânica. 2. Metaloftalocianina. 3. Metaloporfirinas 4. Complexos mistos. 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 comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata Tassia Joi Martins, realizada em 29 de fevereiro de 2012:



Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira



Prof. Dr. Marcelo Nalin



Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

"Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia."

Johann Joachim Becher, PHYSICA SUBTERRANEA (1667)

Agradecimentos

A Deus por tornar possível essa conquista e me proporcionar o necessário para a execução desta pesquisa.

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio e incentivo em todos os momentos. Ao Rodrigo que esteve ao meu lado todos esses anos me apoiando.

A minha orientadora, Wania, pela paciência, amizade e grande sabedoria para me conduzir durante esse trabalho. Obrigada pelas alegrias e momentos deliciosos que sempre proporcionou a todos nós orientandos.

A Márcia, obrigada pela ajuda, apoio e até pelos sustos que tem me dado desde a minha iniciação científica!

A todos do Laquiss – Cris, Rebecca, Thiago, Davi, Camila (Pamis) – por todos os momentos em que passamos juntos no laboratório, pelos cafés, discussões importantes e as não tão importantes assim!

Aos meus amigos Lilian (Barbie), Emerson (Bio), Luiz (Cyber) e Thalita que mesmo após a graduação estiveram sempre me apoiando.

As minhas amigas Priscila e Cecília, que mesmo após 16 anos continuam me aturando e sempre ouvindo minhas lamentações!

A todos professores, técnicos e alunos de pós-graduação que de alguma forma sempre me ajudaram na execução deste projeto.

A CAPES pela bolsa concedida.

Índice de Tabelas

TABELA 3.1 - Massa e quantidade de matéria utilizadas nas sínteses das heterotríades.	17
TABELA 3.2 - Massas e quantidade de matéria utilizadas para a síntese dos adutos... 18	18
TABELA 3.3 - Massa e quantidade de matéria para as sínteses dos heteropentâmeros.	19
TABELA 4.1 - Comparação das bandas de absorção no infra-vermelho para H ₂ TPP e CoTPP.....	30
TABELA 4. 2 - Atribuição tentativa dos modos vibracionais presentes no espectro i.v. para a cobaltoftalocianina.....	33
TABELA 4.3 - Teste de solubilidade para tríade CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP 2, aduto e heteropentâmeros.	35
TABELA 4.4 - Teste de solubilidade para heterotríade CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc 1, aduto e heteropentâmeros.	36
TABELA 4.5 - Teste de solubilidade para heterotríade CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc 2, aduto e heteropentâmeros.	37
TABELA 4. 6 - Posição das bandas no espectro eletrônico para a tríade CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP 2, aduto (pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ) 2 e pentâmeros CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc 2A e 2B.....	41
TABELA 4.7 - Posição das bandas nos espectros eletrônicos da heterotríade CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc 1, aduto (pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ) 1 e heteropentâmeros CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP 1C e 1D.	43
TABELA 4.8 - Máximos de absorção para heterotríade CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc 2, aduto (pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ) 2 e frações 2C e 2D do heteropentâmero CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP(pyZ)CoPc(pyZ)CoTPP.	46

TABELA 4.9 - Atribuição Tentativa (intensidade relativa) para a heterotriade CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP, aduto (py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z) e frações 2A e 2B do heteropentâmero CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc.	50
TABELA 4.10 - Atribuição Tentativa (intensidade relativa) para os modos vibracionais da heterotriade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2, aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 2 e frações 2C e 2D do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP.	54
TABELA 4.11 - Atribuição tentativa (intensidade relativa) dos espectros vibracionais da heterotriade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1, aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 1 e frações 1C e 1D do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP.	59
TABELA 4.12 - Comparação entre as bandas de absorção presentes no espectro i.v. das frações do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP.	64
TABELA 4.13 - Perdas de massa observada na curva TG para a tríade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1.	67
TABELA 4.14 - Perdas de massa e temperaturas observadas na curva TG e DTG para o aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 1.....	69
TABELA 4.15 - Perdas de massa e temperaturas na curva TG e DTG para o heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 1C.....	70
TABELA 4.16 - Eventos térmicos e atribuições para as curvas TG e DTG da heterotriade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2.	72
TABELA 4.17 - Eventos térmicos na curva termogravimétrica e primeira derivada para o aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 2.....	74
TABELA 4.18 - Eventos térmicos observados na curva termogravimétrica (TG) para o heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2C.....	77

TABELA 4.19 - Eventos térmicos na curva termogravimétrica (TG) para o heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2D.....	79
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Estrutura molecular de um dímero formado pela atração eletrostática entre os substituintes de uma porfirina catiônica e ftalocianina aniônica [6].	3
FIGURA 1.2 - Estrutura de uma díade formada por ftalocianina e porfirina e um sistema covalentemente ligado [9].	5
FIGURA 1.3 - Heteropentâmero formado por 4 unidades porfirínicas ligadas através de um átomo ponte a uma ftalocianina.	5
FIGURA 1.4 - Ilustração de sistemas do tipo sanduíche [13].	6
FIGURA 1.5 - Arranjos double-decker e triple-decker homolépticos (a) e heterolépticos (b) [13].	7
FIGURA 1.6 - Estrutura molecular do composto (ftalocianato)(porfirinato)europio (III) [15].	8
FIGURA 1.7 - Polímero formado por rutenioftalocianina utilizando diferentes ligantes bidentados, sintetizado por Hanack e colaboradores [15].	9
FIGURA 1.8 - Estrutura polimérica formada por octaetilporfirinas [18].	9
FIGURA 1.9 - Estrutura molecular da tríade sintetizada por Ng e colaboradores [19].	10
FIGURA 1.10 - Estrutura molecular de um pentâmero formado somente por porfirinas [21].	11
FIGURA 4.1 - Representação estrutural dos heteropentâmeros CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP (a) e CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc (b).	25
FIGURA 4.2 - Espectro eletrônico qualitativo da H ₂ TPP em diclorometano: região de 260 a 800 nm (a) e ampliação da região 490 a 680 nm (b).	26

FIGURA 4. 3 - Espectro eletrônico da cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) em diclorometano.....	27
FIGURA 4.4 - Espectro eletrônico da cobaltoftalocianina (CoPc) em N,N'-dimetilformamida.....	28
FIGURA 4. 5 - Espectro vibracional do macrociclo H ₂ TPP e CoTPP de 4000 a 1700 cm ⁻¹ (a) e 1600 a 400 cm ⁻¹ (b).....	29
FIGURA 4. 6 - Espectro vibracional para o complexo cobaltoftalocianina (CoPc).	32
FIGURA 4. 7 - Espectros eletrônicos da hetotriade CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2 (preto) e aduto (py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z) 2 (vermelho) em diclorometano na região de 340 a 500 nm (a) e 450 a 700 nm (b).	39
FIGURA 4.8 - Espectros eletrônicos dos heteropentâmeros CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2A (azul) e 2B (roxo) em diclorometano na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 700 nm (b).....	40
FIGURA 4. 9 - Espectros eletrônicos da tríade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1 (preto) e aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 1 (vermelho) em diclorometano na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 700 nm (b).....	42
FIGURA 4.10 - Espectros eletrônicos das frações 1C (vermelho) e 1D (azul) do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP em diclorometano na região de 320 a 720 nm (a) e 500 a 750 nm (b).....	43
FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos da heterotriade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2 (azul) e aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 2 (vermelho) em tolueno.	45
FIGURA 4.12 - Espectros eletrônicos para o heteropentâmero 2C (vermelho) e heteropentâmero 2D (preto) em tolueno, na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 750 nm (b).....	46

FIGURA 4. 13 - Espectro vibracional para a heterotriáde CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2 (I) e aduto (py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z) 2 (II).	49
FIGURA 4.14 - Espectro vibracional para heterotriáde CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2 (III), fração 2A (IV) e 2B (V) do heteropentâmero CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc.	49
FIGURA 4. 15 - Espectro de i.v. para a heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2 (VI) e aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 2 (VII).	53
FIGURA 4.16 - Espectro i.v. para a heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2 (VIII), fração 2C (IX) e 2D (X) do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP.	56
FIGURA 4.17 - - Espectro de absorção i.v. (XI) e espectro Raman (XIII) para a heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1 e espectro de absorção i.v. (XII) e espectro Raman (XIV) aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 1.	58
FIGURA 4.18 - Espectro de absorção i.v. e Raman para heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1 (XV e XVIII, respectivamente), heteropentâmero 1C (XVI e XIX, respectivamente) e heteropentâmero 1D (XVII e XX, respectivamente).	62
FIGURA 4.19 - Curva TG e DTG para a tríade CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 1.	67
FIGURA 4.20 - Curva TG e DTG para o aduto (py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z) 1.	68
FIGURA 4.21 - Curva TG e DTG para o heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 1C.	69
FIGURA 4.22 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica para a heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2.	71
FIGURA 4.23 - Curva DTA para a heterotriáde CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2.	72

FIGURA 4.24 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o aduto (pyz)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py) 2.....	73
FIGURA 4.25 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o aduto (pyz)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py) 2.....	75
FIGURA 4.26 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o heteropentâmero CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2C.....	76
FIGURA 4.27 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o heteropentâmero CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2C.....	77
FIGURA 4.28 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o heteropentâmero CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2D.....	78
FIGURA 4.29 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o heteropentâmero CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2D.....	80

Lista de Esquemas

ESQUEMA 3.1 - Fluxograma das etapas sintéticas para as heterotríades.	16
ESQUEMA 3.2 – Fluxograma da etapa de purificação para as três diferentes sequências de heteropentâmeros.	20

Resumo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROPENTÂMEROS FORMADOS POR COBALTOFTALOCIANINA E COBALTOTETRAFENILPORFIRINA. O estudo das propriedades de materiais obtidos pela automontagem tendo como elementos constituintes metaloporfirinas e metaloftalocianinas tem despertado um crescente interesse nas últimas décadas. São descritos em literatura algumas sínteses de sistemas face a face contendo porfirinas ou ftalocianinas, porém poucos trabalhos descrevem esses arranjos moleculares mistos. Portanto, a proposta de um novo sistema composto por complexos ftalocianina (CoPc) e porfirinas (CoTPP) ligados por um ligante rígido e conjugado, como a pirazina (pyz), se torna interessante. Recentemente, em nosso laboratório, uma rota sintética para sistemas mistos do tipo CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc e CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP foi desenvolvida. Entretanto, a possibilidade de aumento da cadeia ainda não foi investigada. Assim, este trabalho teve como objetivo principal investigar a possibilidade de síntese de heteropentâmeros formados por complexos de metaloftalocianinas e metaloporfirinas e o efeito do aumento da cadeia, relacionando suas propriedades com os complexos precursores. Para a síntese dos heteropentâmeros foi utilizada a metodologia desenvolvida em nosso laboratório para heterotríades. Foram sintetizadas as seguintes sequências de heteropentâmeros: CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2, CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1 e 2, obtendo duas frações de cada sequência. A caracterização dos heteropentâmeros foi realizada através de espectroscopia vibracional (FTIR e espectroscopia Raman), espectroscopia eletrônica na região Uv-vis, análises térmicas, além de testes de solubilidade. A análise dos espectros vibracionais dos adutos demonstrou que bandas do ligante pirazina, após a formação dos heteropentâmeros não podem ser visualizadas, devido à coordenação dos complexos terminais. As análises termogravimétricas demonstraram diferenças na coordenação dos ligantes pirazina terminais e os ligantes mais internos no aduto, o que corrobora com as observações por espectroscopia vibracional. Os espectros eletrônicos dos heteropentâmeros apresentaram bandas características das unidades componentes desses sistemas, porém foram observados deslocamentos nas bandas

características das porfirinas e ftalocianinas nas diferentes frações de heteropentâmeros.

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HETEROPENTAMERS FORMED BY COBALTPHTHALOCYANINE AND COBALTTETRAPHENYLPORPHYRIN.

Metalloporphyrins and metalophthalocyanines assemblies have attracted in the last few decades. The syntheses of face to face systems containing porphyrins or phthalocyanines can found in literature, however few works reported these arrangements in mixed systems. A new system composed by cobaltophthalocyanine (CoPc) and cobaltotetraphenylporphyrin (CoTPP) assembled in a face to face arrangement by using a rigid and conjugate ligand, like pyrazine (pyz), may result in a new material with interesting properties. Recently, in our laboratory, a new synthetic route for mixed complexes like CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc and CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP was developed. Nevertheless, the possibility of an increase in the chain has not been investigated. This work aimed the investigation of a synthesis of heteropentamers formed by metalloporphyrins and metalophthalocyanines complexes, relating their properties with precursor's complexes. The heteropentamers synthesis was carried out using the same methodology described for heterotriads. It was synthesized the follow sequences of heteropentamers: CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2, CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1 and 2. For each synthesis, two fractions were obtained and isolated. The characterization was carried out by vibrational spectroscopy, Uv-vis spectroscopy, thermal analyses and solubility tests. The vibrational spectra showed the coordination of the macrocycles to the pyrazine terminal ligands on the adducts. This was also observed by thermogravimetry analysis. By the thermal analysis was also possible to verify differences in binding between the terminal pyrazines and the internal pyrazine ligands. The electronic spectra of heteropentamers showed characteristic bands of each macrocycle, however were observed shifts in the absorption bands of phthalocyanines and porphyrins in the heteropentamers fractions.

Sumário

1 – Introdução	1
1.1 – Aspectos Gerais	1
1.2 - Arranjos moleculares e a Química Supramolecular de Complexos Tetrapirrólicos	2
1.2.1 - Sistemas Iônicos	3
1.2.2 - Sistemas covalentemente ligados	4
1.2.3 - Sistemas do tipo sanduíche	6
1.2.4 - Sistemas face a face	8
1.3 - Oligômeros formados por estruturas tetrapirrólicas	11
2 - Objetivos	13
3 – Procedimento Experimental	14
3.1 - Síntese do Macrociclo Cobaltotetrafenilporfirina	14
3.1.1 - Síntese do ligante porfirínico (H ₂ TPP)	14
3.1.2 - Metalação do Ligante Porfirínico	14
3.2 – Síntese da Cobaltofatlocianina (CoPc)	15
3.3 – Síntese do aduto (pyz)CoTPP(py)z	15
3.4 - Síntese das heterotriádes	16
3.5 - Síntese dos adutos precursores dos heteropentâmeros	17
3.6 - Síntese dos heteropentâmeros	18
3.7 - Técnicas de Caracterização	19
4 - Resultados e Discussão	23
4.1 - Sínteses	23
4.1.1 - Síntese do complexo cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP)	23
4.1.2 - Síntese do complexo cobaltoftalocianina (CoPc)	23
4.1.3 - Síntese dos adutos	24
4.1.4 - Síntese de heterotriádes e heteropentâmeros	24
4.2 - Caracterização dos complexos	26
4.2.1 - Espectroscopia Eletrônica	26

4.2.1.1 - Ligante porfirina (H ₂ TPP) e Cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP).....	26
4.2.1.2 - Cobaltoftalocianina (CoPc).....	27
4.2.2 - Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho – i.v.....	28
4.2.2.1 - Ligante porfirina (H ₂ TPP) e Cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP).....	28
4.2.2.2 - Cobaltoftalocianina (CoPc).....	32
4.3 - Caracterização dos heterocomplexos.....	34
4.3.1 - Testes de Solubilidade.....	34
4.3.1.1 Heteropentâmero CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc frações 2A e 2B.....	34
4.3.1.2 Heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP frações 1C e 1D.....	35
4.3.1.3 Heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP frações 2C e 2D.....	36
4.3.2 - Espectroscopia Eletrônica.....	38
4.3.2.1 Heteropentâmeros CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc 2A e 2B.....	38
4.3.2.2 Heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP .41	
4.3.2.2.1 Heteropentâmeros CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 1C e 1D.....	42
4.3.2.2.2 Heteropentâmeros CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2C e 2D.....	44
4.3.2.2.3 - Comparação entre os espectros eletrônicos dos heteropentâmeros..	47
4.4 - Espectroscopia vibracional Infravermelho (i.v.) e Raman.....	48
4.4.1 - Heteropentâmero CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc frações 2A e 2B.....	48
4.4.2 Heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP ...	52
4.4.2.1 Heteropentâmeros CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 2C e 2D.....	52
4.4.2.2 Heteropentâmeros CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP 1C e 1D.....	57
4.4.2.3 - Comparação entre as frações 1C, 1D, 2C e 2D do heteropentâmero CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP(py _z)CoPc(py _z)CoTPP.....	63

4.5 - Análises Térmicas – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	66
4.5.1 Heteropentâmero CoTPP (pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1C	66
4.5.2 Heteropentâmeros CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP e 2D	70
5 - Conclusões	81
6- Referências Bibliográficas.....	83

1 – Introdução

1.1 – Aspectos Gerais

Atualmente, o aumento do consumo da energia desperta a crescente discussão sobre a nossa dependência dos combustíveis fósseis para a geração de energia. A possível escassez das fontes não renováveis é preocupante, sendo assim necessária a busca de fontes alternativas de energia que possam substituir os combustíveis fósseis. Portanto, a energia solar torna-se uma alternativa viável, não poluidora e renovável. Porém, a captação da energia solar através de dispositivos ainda é uma tecnologia cara, o que inviabiliza sua utilização em maior escala [1].

A obtenção de dispositivos moleculares que possam ser usados para a captação de energia solar é um dos maiores desafios atuais. Nesse contexto, a nanociência e a nanotecnologia se destacam pela busca de novos materiais que possam ser utilizados nas mais diversas áreas, como medicina, aeronáutica, mas principalmente, a energia. A nanociência pode ser entendida como o ramo científico que se preocupa em estudar os fenômenos e as propriedades dos materiais em escala nanométrica [2]. Portanto, a pesquisa em nanociência volta seus interesses para a pesquisa de moléculas e/ou macromoléculas que possam ser utilizada em dispositivos solares.

As porfirinas e ftalocianinas são compostos que têm sido muito estudados com a finalidade de sua utilização para o desenvolvimento de novos materiais, devido a suas interessantes propriedades químicas como, por exemplo, alta estabilidade térmica, possibilidade de coordenar diferentes metais e capacidade de formar arranjos moleculares [3]. Martinez-Díaz e colaboradores[4] destacaram também as propriedades doadoras e captadoras de luz dos compostos ftalocianinas e porfirinas, sendo estes importantes cromóforos que podem ser utilizados para a captação de energia solar, destacando ainda os compostos ftalocianínicos que possuem comportamento semicondutor do tipo-p, absorção de luz na região do vermelho e capacidade de formação de filmes.

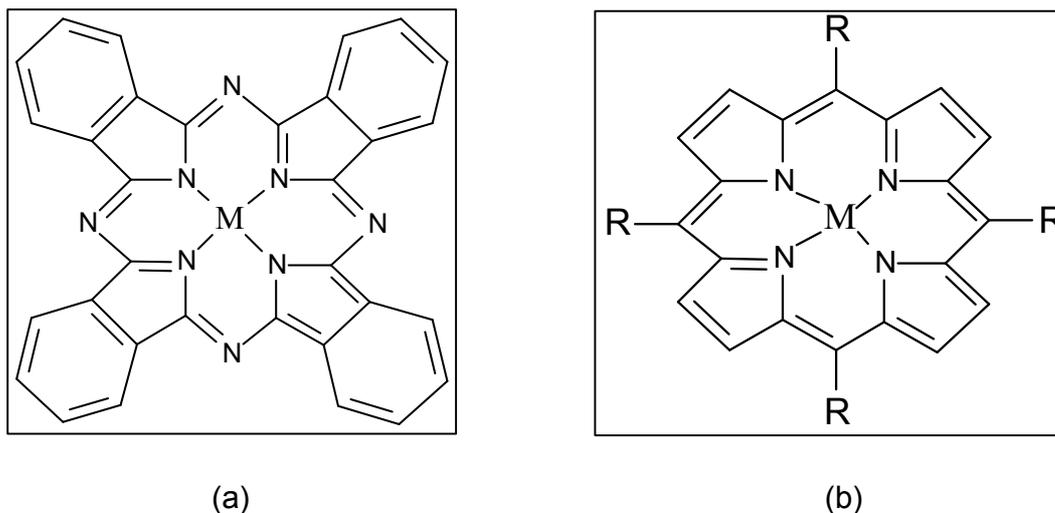


FIGURA 1.1 - Representação estrutural de uma metaloftalocianina (a) e metaloporfirina (b).

Complexos porfirínicos e ftalocianínicos (FIGURA 1.1) possuem absorções eletrônicas em diferentes comprimentos de onda na região ultra-violeta e visível, e a combinação desses dois compostos em um composto molecular torna-se interessante devido à possibilidade de absorção em toda a região do visível do espectro solar [3]. Portanto, esses complexos tetrapirrólicos têm sido bastante explorados na área de química supramolecular, a fim de obter novos compostos que possuam diferentes propriedades.

1.2 - Arranjos moleculares e a Química Supramolecular de Complexos Tetrapirrólicos

O crescente interesse por supermoléculas nas últimas décadas tem provocado grande expansão dessa nova área da Química. Pode-se definir a química supramolecular como o estudo de novos compostos, sintetizados através da união de espécies, visando uma determinada finalidade, como por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos moleculares que possam ser aplicados em áreas como eletrônica e fotônica. Arranjos supramoleculares formados por porfirinas e ftalocianinas podem produzir um aumento da condutividade elétrica devido a deslocalização de elétrons π , assemelhando-se a metais dopados [5].

Na literatura heterocomplexos formados por ftalocianinas e porfirinas são relatados e classificados conforme suas ligações e interações entre as subunidades do novo composto. Os arranjos formados por esses complexos podem ser divididos em:

- Sistemas iônicos
- Sistemas covalentemente ligados
- Sistemas do tipo sanduíche
- Sistemas face a face

1.2.1 - Sistemas Iônicos

Porfirinas e ftalocianinas podem formar sistemas em que os anéis estão sobrepostos devido à interação eletrostática entre seus substituintes, facilitando a sobreposição das densidades eletrônicas. Verifica-se nesses casos, que o novo composto formado geralmente possui propriedades eletrônicas diferentes de suas subunidades[6]. A FIGURA 1.2 apresenta a representação do dímero formado pela tetrakis-(N-metilpiridil)porfirina e ftalocianina tetrasulfonada, utilizando como metal o zinco, cobre ou níquel.

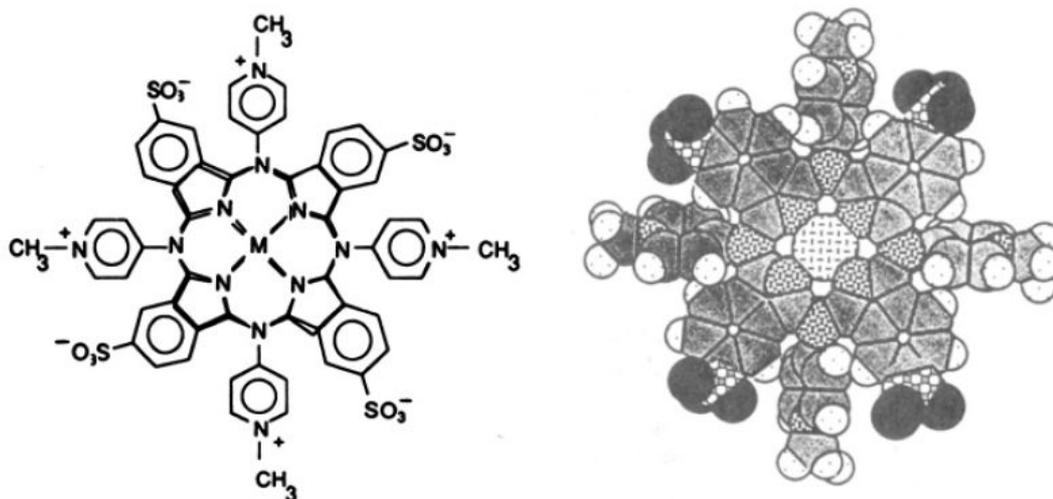


FIGURA 1.2 - Estrutura molecular de um dímero formado pela atração eletrostática entre os substituintes de uma porfirina catiônica e ftalocianina aniônica [6].

Tran-Thi[7] em sua revisão sobre sistemas formados por compostos tetrapirrólicos cita que o primeiro sistema iônico foi reportado por Shimidzu em 1981, onde relatou a síntese de díades formadas por porfirinas tetracatiônicas e tetraaniônicas. Os sistemas mistos formados por ftalocianinas aniônicas e porfirinas catiônicas são conhecidos desde 1984, e se tornaram interessantes devido a diferenças observadas nos espectros de absorção em relação a sistemas que contêm somente porfirinas, indicando que ocorre uma sobreposição dos orbitais após a formação dos sistemas mistos[6].

Recentemente, Azzelini e colaboradores[8] descreveram a formação de heterodímeros e heterotrímeros em solução, formados por porfirina catiônica e ftalocianina aniônica e observaram que mudanças no espectro eletrônico desses heterocomplexos demonstraram novas interações eletrônicas após a formação das heterotriades e heterotrímeros. As mudanças verificadas no espectro eletrônico, como deslocamento de bandas, sugerem que mudanças estruturais dos substituintes presentes nas unidades porfirínicas que compõem o sistema podem também alterar o espectro eletrônico.

1.2.2 - Sistemas covalentemente ligados

Os sistemas covalentemente ligados possuem uma ligação direta entre os anéis ftalocianina e porfirina, ou através de um átomo ponte ligando periféricamente as duas subunidades. Nesse tipo de sistema a sobreposição das densidades eletrônicas é dificultada devido ao posicionamento dos anéis. Porém, a extensão da conjugação é um fator que torna esses heterocomplexos atrativos.

Lier e colaboradores[9] reportaram a síntese de heterodíades e heterotriades com ligação periférica direta entre os anéis ftalocianina e tetrafenilporfirina (FIGURA 1.3), e demonstraram o fraco acoplamento eletrônico entre as subunidades, uma vez que não foram observados deslocamentos significativos nos máximos de absorção das bandas do espectro eletrônico.

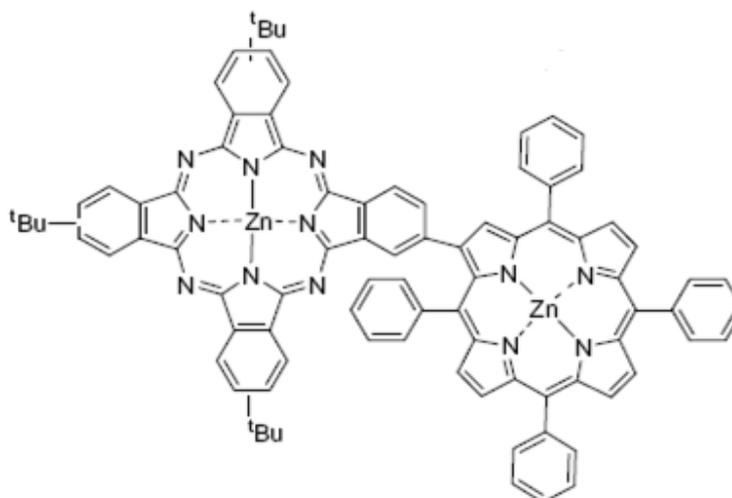


FIGURA 1.3 - Estrutura de uma díade formada por ftalocianina e porfirina e um sistema covalentemente ligado [9].

Ozoemena e colaboradores[10-12] relataram a síntese, propriedades e aplicações de heteropentâmeros onde as subunidades ftalocianinas e porfirinas estão ligadas através de um átomo ponte em posição periférica, nesse caso o oxigênio, conforme pode ser observado na FIGURA 1.4, sendo este heterocomplexo testado como biosensor de glucose.

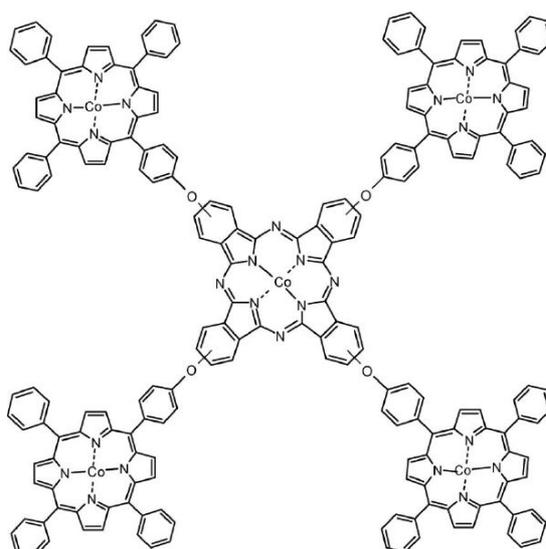


FIGURA 1.4 - Heteropentâmero formado por 4 unidades porfirínicas ligadas através de um átomo ponte a uma ftalocianina.

No espectro eletrônico para o heteropentâmero foram observados deslocamentos para maiores comprimentos de onda das bandas características dos anéis porfirina e ftalocianina, podendo atribuir essa mudança a uma doação eletrônica que ocorre do anel CoTPP para o macrociclo CoPc[10].

1.2.3 - Sistemas do tipo sanduíche

Os sistemas do tipo sanduíche - FIGURA 1. 5 - são arranjos em que o metal está coordenado a dois ou três macrociclos, formando estruturas que são denominadas “double-decker” ou “triple-decker”. Esse tipo de arranjo facilita a interação das densidades eletrônicas dos macrociclos, resultando assim em mudanças no espectro eletrônico desses compostos, se comparados aos macrociclos livres.

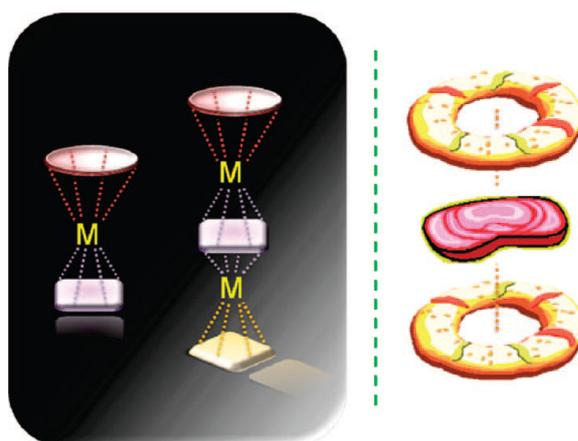


FIGURA 1. 5 - Ilustração de sistemas do tipo sanduíche [13].

Os arranjos do tipo sanduíche podem ser classificados como homolépticos quando possuem em sua estrutura unidades tetrapirrólicas iguais, ou heterolépticos, quando são formados por unidades diferentes, como, por exemplo, ftalocianinas e porfirinas [13]. A FIGURA 1.6 esquematiza as diferenças entre compostos sanduíches homolépticos e heterolépticos.

O primeiro complexo sanduíche foi reportado em 1936, onde foi sintetizado o bis(ftalocianato)estanho(IV), porém as pesquisas nesse campo só avançaram em meados dos anos 60, onde outros compostos bis(ftalocianatos) foram

relatados possuindo diferentes metais terras raras. Somente nos anos 80 foram sintetizados arranjos bis(porfirinato). Até então, eram conhecidos compostos do tipo sanduíche denominados homolépticos, ou seja, possuíam somente anéis ftalocianina ou anéis porfirínicos [13].

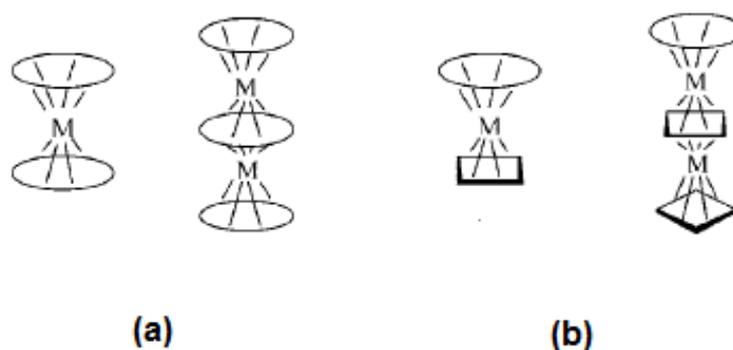


FIGURA 1.6 - Arranjos double-decker e triple-decker homolépticos (a) e heterolépticos (b) [13].

Os sistemas mistos foram sintetizados de forma a aumentar o potencial de captação de energia[7]. O primeiro arranjo heteroléptico, possuindo em sua estrutura complexos porfirínicos e ftalocianínicos foi sintetizado somente em 1986 e atualmente, o foco dos principais trabalhos envolvendo esse tipo de arranjo molecular explora a síntese de arranjos heterolépticos[13,14]. A FIGURA 1.7 esquematiza um sistema misto do tipo sanduíche.

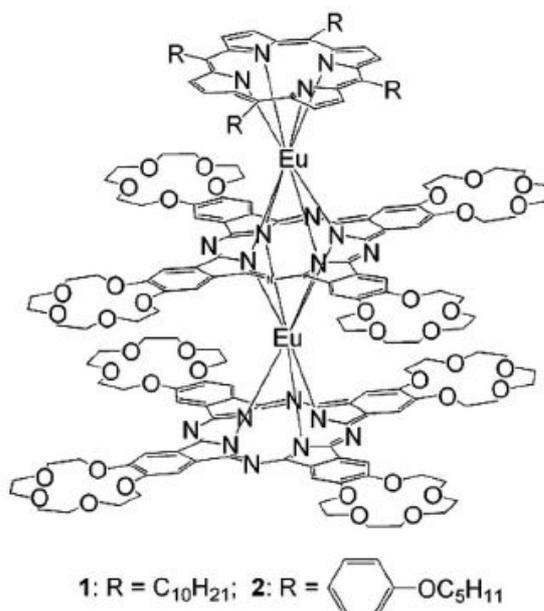


FIGURA 1.7 - Estrutura molecular do composto (ftalocianato)(porfirinato)europóio (III) [15].

Jiang e colaboradores[15] reportaram a síntese e modificações no espectro eletrônico causados pela formação do arranjo molecular de (naftalocianato)(porfirinato) europóio(III) triple deckers, observando a existência de interações π - π entre os anéis ftalocianina e porfirina que causaram um deslocamento para a região do vermelho da banda Soret do anel porfirina.

Atualmente, pesquisas têm se voltado à obtenção de filmes finos formados pela deposição desses complexos mistos, pois devido a suas propriedades eletrônicas, filmes finos que contenham esses sistemas mistos poderão ser aplicados futuramente em áreas como optoeletrônica e eletrônica molecular[14].

1.2. 4 - Sistemas face a face

Os arranjos face a face possuem ligantes coordenados diretamente aos metais dos anéis ftalocianinas e porfirinas, favorecendo a comunicação eletrônica entre os anéis. Os primeiros compostos formados por este tipo de arranjo molecular foram reportados em literatura por Hanack e colaboradores[16,17], que sintetizaram compostos formados por ftalocianinas e ligantes nitrogenados originando díades, tríades e até mesmo polímeros, conforme FIGURA 1.8.

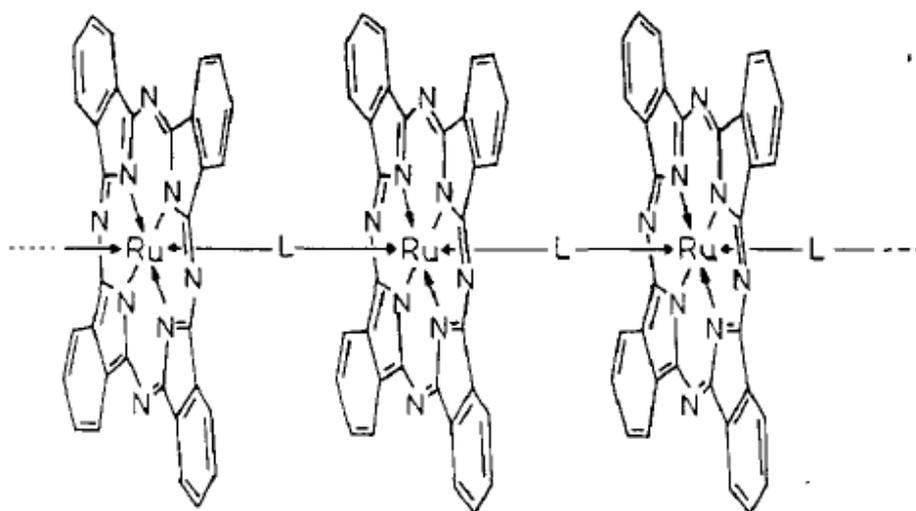


FIGURA 1.8 - Polímero formado por rutenioftalocianina utilizando diferentes ligantes bidentados, sintetizado por Hanack e colaboradores [15].

Collman e colaboradores[18] reportaram a síntese de polímeros formados por octaetilporfirinas ligados axialmente tendo como ligantes pirazina, 4,4'-bipiridina e 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, conforme observado na FIGURA 1.9, demonstrando similaridades entre o espectro eletrônico dos monômeros e polímeros.

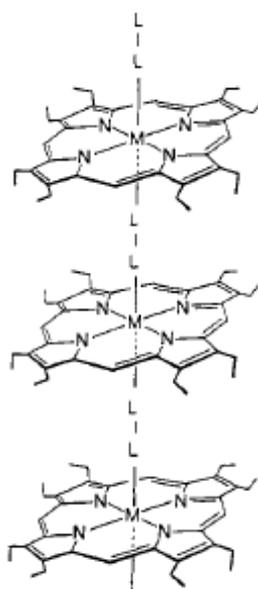


FIGURA 1.9 - Estrutura polimérica formada por octaetilporfirinas [18].

Embora dímeros e trímeros estejam relatados na literatura, poucos compostos formados por anéis porfirínicos e ftalocianínicos em um mesmo arranjo podem ser encontrados. Ng e colaboradores[19] foram os primeiros a relatar a síntese de uma heterotríade formada por bis(4-piridinolato)silício(IV)ftalocianina e zinco(II)mesotetrafenilporfirina, conforme FIGURA 1.10, possuindo ligantes não rígidos coordenados aos metais dos macrociclos.

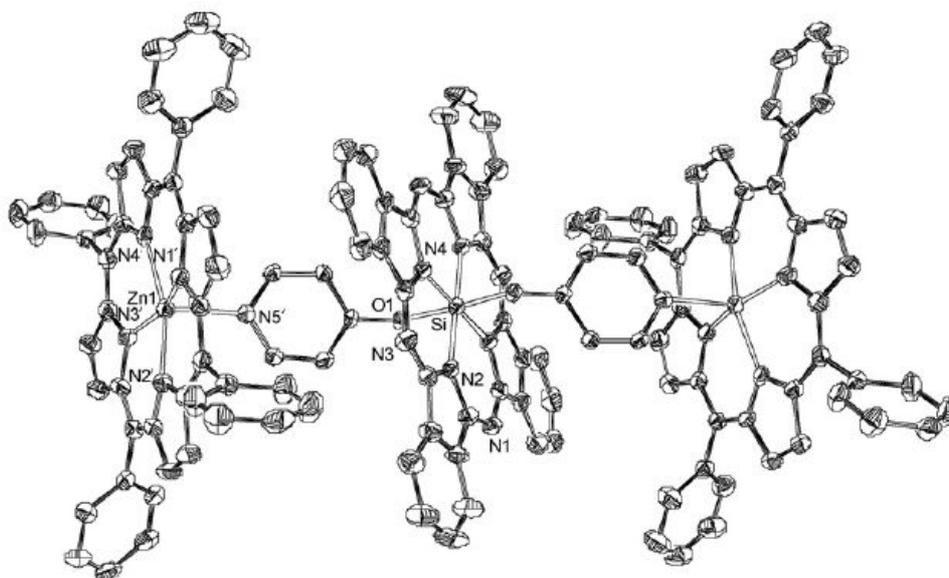


FIGURA 1.10 - Estrutura molecular da tríade sintetizada por Ng e colaboradores [19].

Sistemas mistos formados por ftalocianinas e porfirinas em um arranjo face a face que possuam ligantes rígidos não estão descritos em literatura, podendo este tipo de sistema apresentar propriedades químicas únicas e diferenciadas dos sistemas já conhecidos. O estudo deste tipo de arranjo supramolecular se torna interessante no desenvolvimento de novos compostos que possam conduzir corrente direcionalmente, comportando assim como fios moleculares [20].

1.3 - Oligômeros formados por estruturas tetrapirrólicas

A utilização de sistemas tetrapirrólicos como dispositivos mimetizadores do sistema fotossintético requer investigação e estudo sobre o comportamento eletrônico desses complexos. Nesse sentido, díades, tríades e até oligômeros formados somente por porfirinas vem sendo estudados. A FIGURA 1.11 esquematiza um pentâmero formado por porfirinas ligadas covalentemente, em que a porfirina central possui dois átomos de enxofre substituindo nitrogênios pirrólicos e as unidades periféricas possuem como metal o zinco. Estudos de fluorescência para esse pentâmero demonstraram que há uma transferência de energia da porfirina central para as unidades periféricas [21].

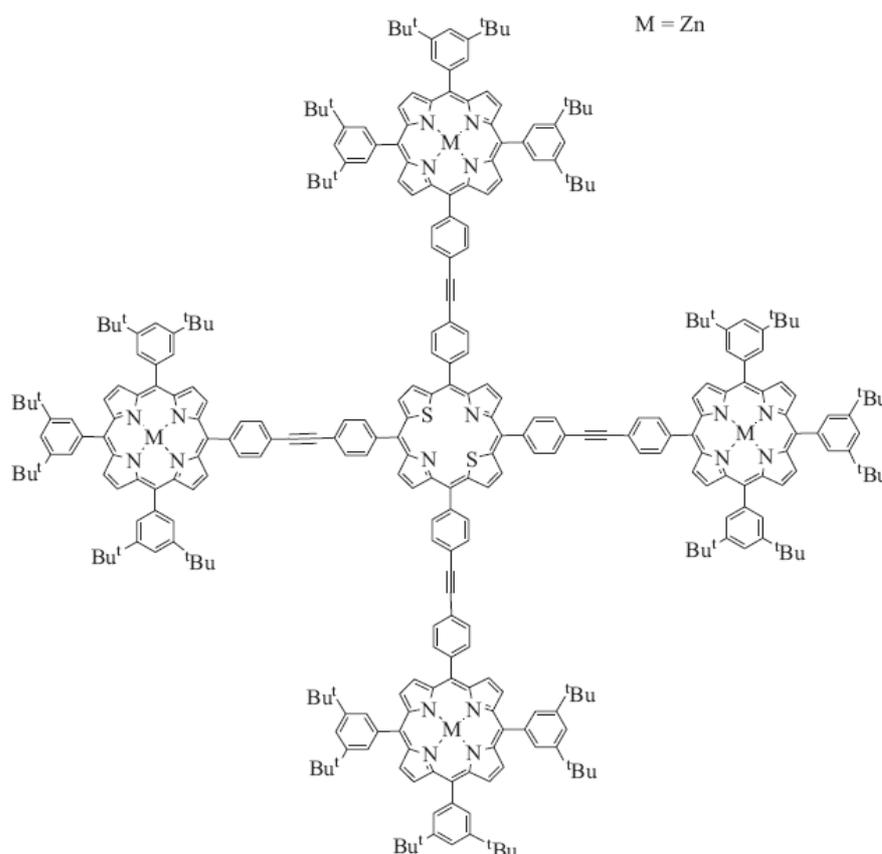


FIGURA 1.11 - Estrutura molecular de um pentâmero formado somente por porfirinas [21].

Ravikanth[21] em sua revisão descreve a síntese de alguns pentâmeros, destacando que heterocomplexos formados por compostos tetrapirrólicos de naturezas diferentes possuem uma maior facilidade na transferência de elétrons ou energia de forma direcional. No entanto, os estudos de sistemas mistos formados por ftalocianinas e porfirinas têm se limitado à síntese somente de arranjos mistos do tipo covalentemente ligados, como exemplo podemos citar os únicos heteropentâmeros descritos em literatura, que foram sintetizados por Ozoemena e colaboradores[10].

Recentemente, em nosso laboratório foram sintetizados heterotríades com diferentes sequências de macrociclos contendo anéis ftalocianinas e porfirinas, e três diferentes ligantes bidentados: pirazina, 4,4'-bipiridina e bipyridilacetileno. Os resultados demonstram que a síntese desses sistemas, bem como o estudo da extensão da cadeia são campos promissores[22].

O estudo do aumento da cadeia em sistemas mistos contendo ftalocianinas e porfirinas pode ser interessante para o desenvolvimento de novos dispositivos que possam mimetizar o processo de fotossíntese. Encontram-se reportadas algumas metodologias para a obtenção de fios moleculares capazes de transferir elétrons por uma longa distância utilizando outros materiais[23-25]. Fortage e Odobel[26] relataram a síntese de um sistema ligado covalentemente contendo porfirinas que tinha como objetivo a transferência eletrônica a longa distância, destacando que nesses arranjos é necessário um ligante rígido entre as unidades, garantindo assim que os anéis estejam orientados em uma geometria bem definida e que facilite a comunicação eletrônica. Porém, até o momento não foram descritas rotas sintéticas para a obtenção de fios moleculares formados por unidades porfirínica e ftalocianínica.

2 - Objetivos

Recentemente em nosso laboratório foram sintetizados complexos mistos contendo metalotetrafenilporfirinas e metaloftalocianinas em duas seqüências diferenciadas MTPP(L)MPc(L)MTPP ou MPc(L)/MTPP(L)MPc , sendo L um ligante bidentado com um sistema π capaz de participar da interação entre os macrociclos[22]. Os sistemas propostos são pouco relatados em literatura, porém os resultados preliminares obtidos em nosso laboratório revelaram características bastante promissoras.

A síntese de heterotríades formadas por porfirinas e ftalocianinas em um arranjo face a face foi descrita recentemente por Ng e colaboradores[19], sendo necessário explorar mais o comportamento químico desses compostos, podendo ser modificado, por exemplo, o centro metálico, ligante espaçador, substituintes periféricos das unidades tetrapirrólicas, além do estudo da extensão da cadeia.

Portanto, o presente trabalho tem como principais objetivos:

→ Sintetizar e caracterizar os complexos cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) e cobaltoftalocianina (CoPc).

→ Sintetizar e caracterizar as heterotríades de seqüências MTPP(L)MPc(L)MTPP e MPc(L)/MTPP(L)MPc utilizando o cobalto como metal e a pirazina como ligante espaçador, alterando a etapa de purificação anteriormente proposta.

→ Sintetizar e caracterizar adutos de seqüências $\text{(L)MPc(L)MTPP(L)MPc(L)}$ e $\text{(L)MTPP(L)MPc(L)MTPP(L)}$.

→ Sintetizar e caracterizar heteropentâmeros $\text{MTPP(L)MPc(L)MTPP(L)MPc(L)MTPP}$ e $\text{MPc(L)MTPP(L)MPc(L)MTPP(L)MPc}$.

→ Estudar o efeito da extensão da cadeia sobre o comportamento eletrônico dos heterocomplexos, comparando-os às unidades macrocíclicas, heterotríades e adutos.

3 – Procedimento Experimental

3.1 - Síntese do Macroциclo Cobaltotetrafenilporfirina

A síntese do macroциclo cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) foi realizada em duas etapas: para a síntese do ligante H₂TPP utilizou-se o método de Pereira[27] e para a metalação, a metodologia de Kuroda[28].

3.1.1 - Síntese do ligante porfirínico (H₂TPP)

Benzaldeído e pirrol foram previamente destilados. Para a síntese do ligante porfirínico adicionou-se 78 mL de ácido propiônico, 42 mL de nitrobenzeno e 2,4 mL de benzaldeído (0,0235 mol) sob refluxo e aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 150 °C. Adicionou-se lentamente 1,68 mL (0,024 mol) de pirrol.

A formação do produto foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, uma vez que o ligante porfirínico possui quatro bandas na região 480 – 700 nm. Após 3 horas de reação, observou-se a formação do ligante H₂TPP.

A mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, e após adicionou-se 200 mL de metanol deixando o produto em repouso por 12 horas. A mistura foi filtrada a vácuo seguida de sucessivas lavagens com metanol para a retirada do polipirrol. Dissolveu-se o sólido com diclorometano e lentamente adicionou-se metanol até formar uma bicamada. Essa solução foi deixada por 2 dias para cristalização. Filtrou-se os cristais a vácuo lavando-os sucessivamente com 60 mL de metanol. Secou-se o produto em uma temperatura inferior a 90 °C.

3.1.2 - Metalação do Ligante Porfirínico

Para a metalação do ligante H₂TPP, reagiu-se 200 mg do ligante ($3,3 \times 10^{-4}$ mol), 400 mg de cloreto de cobalto II ($3,08 \times 10^{-3}$ mol de CoCl₂), 400 mg de acetato de sódio ($5,7 \times 10^{-3}$ mol de H₃COONa) e 200 mL de ácido acético glacial (H₃COOH). Aqueceu-se a mistura até aproximadamente 200 °C, sob refluxo durante 1 hora. Após o resfriamento, filtrou-se a mistura. Lavou-se sucessivamente o produto com água,

solução de bicarbonato de sódio, água e metanol. Solubilizou-se o produto com diclorometano e adicionou-se metanol para cristalização. Após 2 dias, filtrou-se os cristais, obtendo assim a cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP).

Registrou-se o espectro eletrônico da CoTPP após a purificação a fim de verificar a inserção do metal no macrociclo.

3.2 – Síntese da Cobaltofatlocianina (CoPc)

O complexo CoPc purificado foi sintetizado por Sr. Davi Desidério e gentilmente doado para a realização deste trabalho.

A síntese foi realizada através do método de Kirin[29]. Misturou-se previamente as massas de 2,6577 g (0,0207 mol) de ftalonitrila e 1,2560 g (0,00572 mol) de acetato de cobalto(II) tetrahidratado. Essa mistura reacional foi aquecida a 280 °C por 3 horas.

Após o resfriamento, lavou-se o produto com 200 mL de etanol e 120 mL de metanol. A fim de remover o excesso de acetato de cobalto(II), lavou-se novamente o produto com 100 mL de água destilada e 100 mL de metanol. Para a remoção da ftalonitrila utilizou-se a extração por Soxhlet com solvente acetona. Secou-se o produto em temperatura inferior a 100 °C.

3.3 – Síntese do aduto (pyz)CoTPP(pyiz)

Encontra-se descrito em literatura sínteses de adutos formados entre ftalocianinas e porfirinas e ligantes N-doadores coordenados diretamente ao metal[10]. Entre essas metodologias de síntese, destaca-se o método proposto por Hanack[17] para a síntese de adutos de ftalocianinas que possui a vantagem de não utilização de solventes. Essa metodologia foi aplicada para adutos formados por cobaltotetrafenilporfirina.

Reagiu-se CoTPP e ligante pirazina na proporção molar 1:30, sob aquecimento em temperatura média de 120 °C, durante 24 horas. A purificação consistiu em sucessivas lavagens com água destilada e acetona. Caracterizou-se o

aduto através de espectroscopia eletrônica e vibracional, comparando os resultados aos anteriormente obtidos em outros trabalhos realizados neste laboratório.

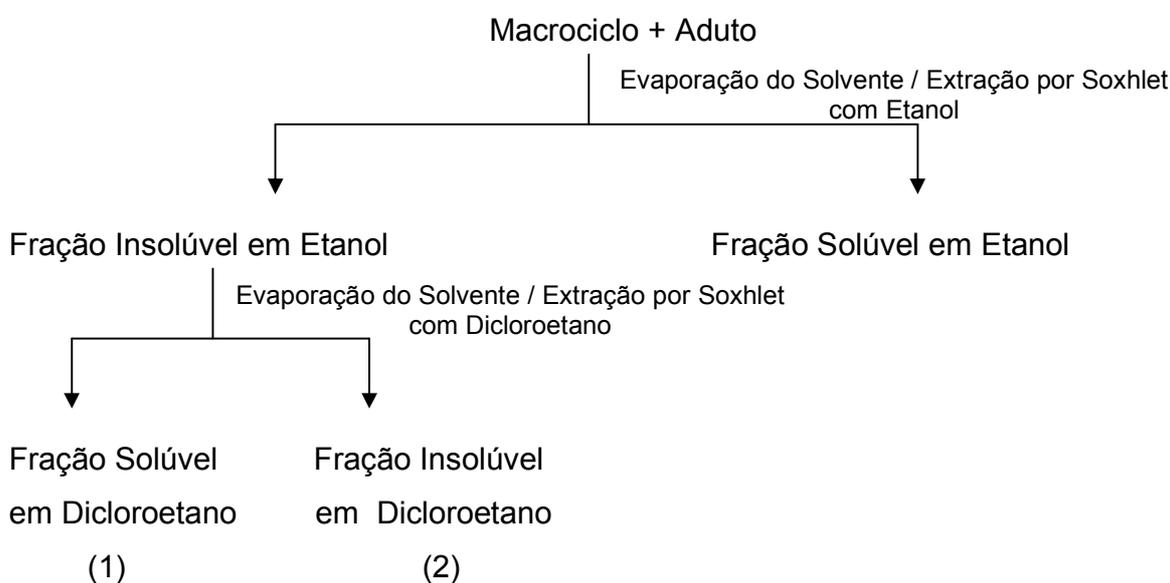
3.4 - Síntese das heterotriádes

A metodologia utilizada para a síntese das heterotriádes foi desenvolvida em nosso laboratório[30], porém algumas modificações no método de purificação foram realizadas durante esse trabalho, a fim de simplificar esta etapa.

Triádes foram sintetizadas reagindo-se o aduto correspondente, como descrito por Hanack e colaboradores[17], e macrociclo na proporção molar 1:2 respectivamente, utilizando como solvente dicloroetano.

Anteriormente, a etapa de purificação consistia em várias etapas, utilizando os solventes etanol e dicloroetano-

O novo método de purificação consistiu em evaporar o solvente da mistura reacional e extrair as frações por Soxhlet utilizando o solvente etanol e dicloroetano, conforme ESQUEMA 3.1.



ESQUEMA 3.1 - Fluxograma das etapas sintéticas para as heterotriádes.

As frações 1 e 2 foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (i.v.) e Raman, sendo os resultados comparados aos previamente relatados. Foram sintetizadas as frações 1 e 2 para a heterotriade de sequência CoPc(pyraz)CoTPP(pyraz)CoPc, conforme especificado na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Massa e quantidade de matéria utilizadas nas sínteses das heterotriades.

Heterotriades	Aduto (pyz)CoTPP(pyraz)		Macrociclo CoPc	
	<i>Massa</i>	<i>Quantidade de matéria</i>	<i>Massa</i>	<i>Quantidade de matéria</i>
CoPc(pyraz)CoTPP(pyraz)CoPc 1	0,08g	$1,06 \times 10^{-4}$ mol	0,12g	$2,1 \times 10^{-4}$ mol
CoPc(pyraz)CoTPP(pyraz)CoPc 2	0,07g	$8,8 \times 10^{-5}$ mol	0,1g	$1,7 \times 10^{-4}$ mol

A heterotriade de sequência CoTPP(pyraz)CoPc(pyraz)CoTPP 2 foi gentilmente cedida pela Sra. Marcia Cordeiro.

3.5 - Síntese dos adutos precursores dos heteropentâmeros

A síntese consistiu em reagir triade e ligante pirazina na proporção molar 1:30 respectivamente, sob aquecimento durante 24 horas à temperatura de 120 °C. A purificação foi realizada através de lavagens sucessivas com água destilada e acetona. Caracterizou-se os adutos através de testes de solubilidade, espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman), espectroscopia eletrônica Uv-vis e termogravimetria. Os adutos sintetizados encontram-se listados na TABELA 3.2.

TABELA 3.2 - Massas e quantidade de matéria utilizadas para a síntese dos adutos.

Adutos	Heterotriade		Ligante pirazina (pyz)	
	Massa	Quantidade de matéria	Massa	Quantidade de matéria
(pyz)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy) 2	0,09g	$4,35 \times 10^{-5}$	0,1045g	$1,30 \times 10^{-3}$ mol
(pyz)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy) 1	0,06g	$3,2 \times 10^{-5}$ mol	0,07g	$9,6 \times 10^{-4}$ mol
(pyz)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy) 2	0,02g	$1,2 \times 10^{-5}$	0,029g	$3,6 \times 10^{-4}$ mol

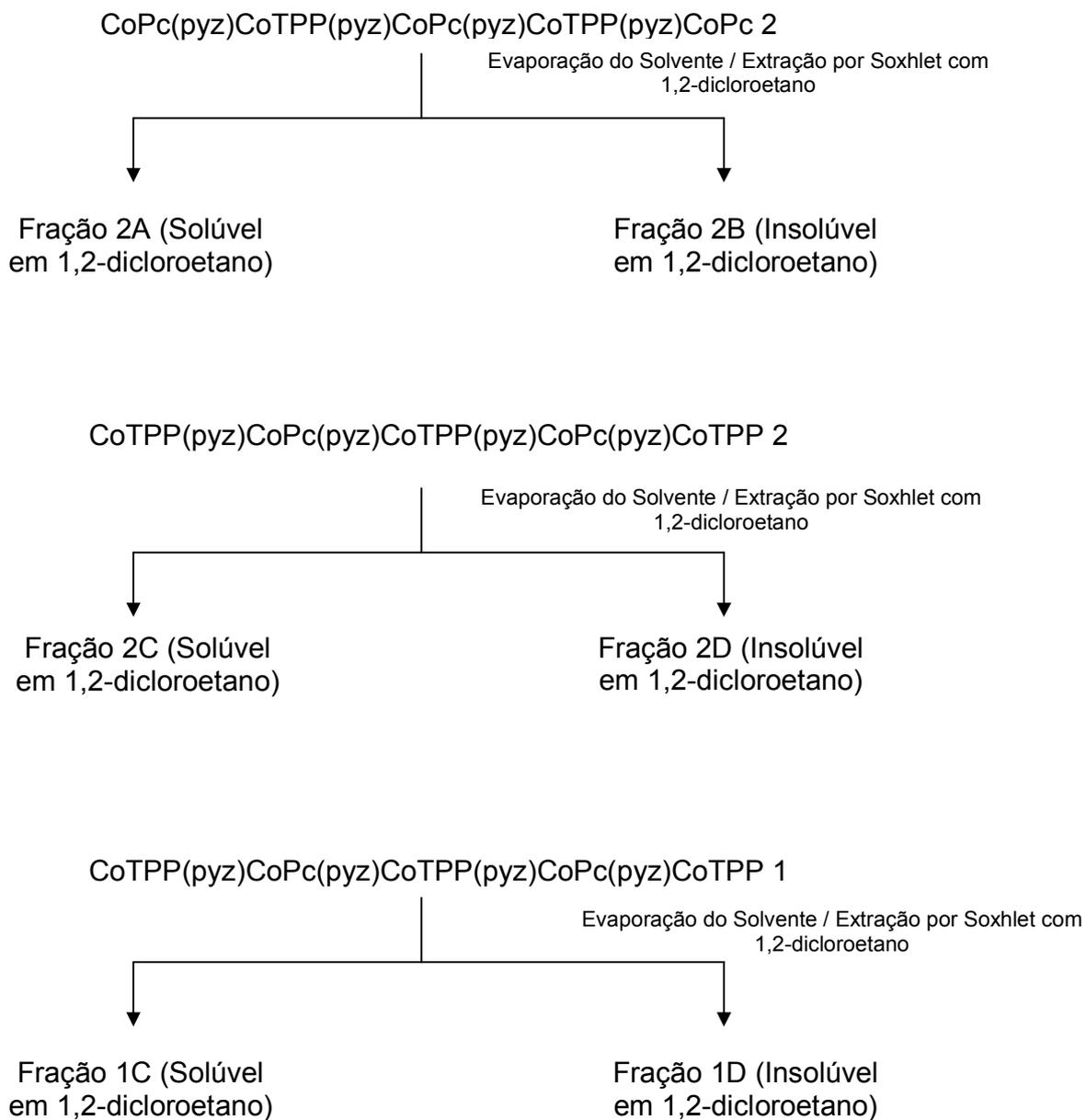
3.6 - Síntese dos heteropentâmeros

A rota sintética de heterotriades vem sendo estudada em nosso laboratório e bons resultados vêm sendo obtidos. Portanto, para a síntese de heteropentâmeros utilizou-se mesma metodologia para as triades.

Reagiu-se cada aduto e macrociclo CoPc ou CoTPP na proporção 1:2 para a obtenção dos heteropentâmeros CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc e CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy)CoTPP, utilizando como solvente dicloroetano. A mistura reacional ficou sob agitação até a formação de um precipitado, o solvente foi evaporado e a purificação foi feita através de extração por Soxhlet com dicloroetano, obtendo duas frações conforme pode ser observado no esquema 3.2. A sequência dos heteropentâmeros encontra-se descrita na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - Massa e quantidade de matéria para as sínteses dos heteropentâmeros.

Pentâmeros	Aduto		Macrocielo CoPc ou CoTPP	
	Massa	Quantidade de matéria	Massa	Quantidade de matéria
CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2	0,04g	$1,9 \times 10^{-5}$ mol	0,02g	$3,7 \times 10^{-5}$ mol
CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1	0,01g	$5,7 \times 10^{-6}$ mol	0,007g	$1,1 \times 10^{-5}$ mol
CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2	0,01g	$6,0 \times 10^{-6}$ mol	0,008g	$1,2 \times 10^{-5}$ mol



ESQUEMA 3.2 – Fluxograma da etapa de purificação para as três diferentes sequências de heteropentâmeros.

3.7 - Técnicas de Caracterização

Teste de Solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados para as tríades CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc e CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP, adutos (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) e (py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z), heteropentâmeros CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP frações 1C, 1D, 2C e 2D, CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc frações 2A e 2B. Foram utilizados solventes com diferentes polaridades a fim de detectar mudanças na solubilidade após a formação dos complexos mistos, sendo eles: diclorometano, 1,2-dicloroetano, metanol, etanol, acetona e tolueno. Consideraram-se solúveis os compostos que formaram soluções com coloração, e pouco solúveis os compostos que apresentaram diferença na coloração e presença de sólido na solução.

Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram registrados em espectrofotômetro da marca Shimadzu UV-3600 na região 260-800 nm utilizando-se soluções com diclorometano e tolueno como solvente em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando o equipamento da marca Bomem (Hartmann & Braun), modelo MB-102, resolução de 4 cm⁻¹, 64 scans, na região 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando-se KBr como dispersante.

Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para a tríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 1, aduto (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 1 e heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 1C e 1D no Departamento de Química, Física e Biologia da UNESP em Presidente Prudente. O

equipamento utilizado foi Raman Renishaw, laser com comprimento de onda em 785 nm, varredura de 100 a 4000 cm^{-1} .

Análises Térmicas – Termogravimetria e DTA

As análises termogravimétricas para a tríade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 1, aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 1 e heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 1C foram realizadas no Departamento de Química, Física e Biologia da UNESP em Presidente Prudente utilizando o equipamento NETZSCH TG 209 usando N_2 como gás de arraste, fluxo de gás 25 mL/min, razão de aquecimento 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$, varredura 27 a 1000 $^\circ\text{C}$, porta amostra de alumina.

Para a tríade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 2, aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 2 e heteropentâmeros $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 2C e 2D as medidas termogravimétricas (TG/DTA) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Alfenas – Minas Gerais, utilizando o equipamento TG/DTA TA Instruments modelo SDQ 600 usando N_2 como gás de arraste, fluxo de gás 100 mL/min, razão de aquecimento 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, varredura 27 a 900 $^\circ\text{C}$, porta amostra de alumina.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Sínteses

4.1.1 - Síntese do complexo cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP)

Diferentes métodos sintéticos para a obtenção de metaloporfirinas podem ser encontrados na literatura[31-33]. Dentre esses métodos, as duas principais rotas sintéticas para a obtenção do complexo CoTPP são:

A) Síntese do ligante porfirínico (H_2TPP) e subsequente metalação do ligante;

B) Síntese direta do complexo CoTPP.

Para esse trabalho, a metodologia de síntese escolhida foi realizada em duas etapas, devido ao maior rendimento do produto final[27,28]. A caracterização do ligante porfirínico e da cobaltotetrafenilporfirina encontra-se amplamente reportada em literatura o que permite uma boa caracterização através da espectroscopia eletrônica e vibracional.

4.1.2 - Síntese do complexo cobaltoftalocianina (CoPc)

Os métodos de obtenção de ftalocianinas possuem uma rota sintética simples e com bons rendimentos. Portanto, optou-se pelo método de Kirin[29], que consiste na fusão dos reagentes a temperaturas acima de 200 °C, obtendo-se o complexo ftalocianínico.

A purificação foi feita através de sucessivas lavagens com água destilada e etanol, seguida da extração por Soxhlet utilizando acetona como solvente. Esse método de purificação foi adaptado de modo que um maior rendimento do produto final fosse obtido.

4.1.3 - Síntese dos adutos

Hanack e colaboradores[34] descrevem a síntese de adutos formados por metaloftalocianinas através do método de fusão, porém as sínteses de adutos de complexos porfirínicos são descritas em literatura solubilizando ligante e complexo em solvente apropriado[18,35]. A síntese em solução leva a formação de subprodutos, o que dificulta a purificação desses adutos e conseqüentemente diminui o rendimento da reação. Portanto, a metodologia de síntese por fusão foi utilizada em nosso laboratório para adutos formados por porfirinas e ftalocianinas, obtendo bons rendimentos. A purificação desses adutos foi feita através de sucessivas lavagens com acetona, solvente escolhido por solubilizar apenas excesso de ligante pirazina.

A adaptação da metodologia de Hanack para a síntese de adutos precursores das heterotríades $\text{CoPc}(\text{pyz})_2$ e $\text{CoTPP}(\text{pyz})_2$ demonstrou ser vantajosa. Portanto, esse método foi também aplicado para a síntese dos adutos $(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})$ e $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$, precursores dos heteropentâmeros.

4.1.4 - Síntese de heterotríades e heteropentâmeros

A metodologia sintética para as heterotríades foi desenvolvida em nosso laboratório[30], consistindo da mistura do aduto e macrociclo na proporção 1:2 a temperatura ambiente, utilizando o dicloroetano como solvente, por nove dias. Durante esse trabalho observou-se que um precipitado formava-se após dois dias de reação, produzindo o mesmo produto das sínteses mais longas. Com base nisso, a primeira adaptação buscando simplificar o método sintético foi a redução do tempo reacional.

A purificação das heterotríades neste trabalho foi feita utilizando-se a extração por Soxhlet com etanol e dicloroetano como solventes. O mesmo método sintético das heterotríades foi utilizado para a obtenção de heteropentâmeros, de modo a observar se esta rota sintética poderia ser utilizada para a extensão da cadeia.

O heteropentâmero de sequência $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ (FIGURA 4.1) foi sintetizado a partir da fração 2 da heterotríade $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ e purificado através da

extração por Soxhlet com dicloroetano, obtendo-se ao final uma fração solúvel em dicloroetano denominada 2A, e uma fração insolúvel em dicloroetano, denominada fração 2B.

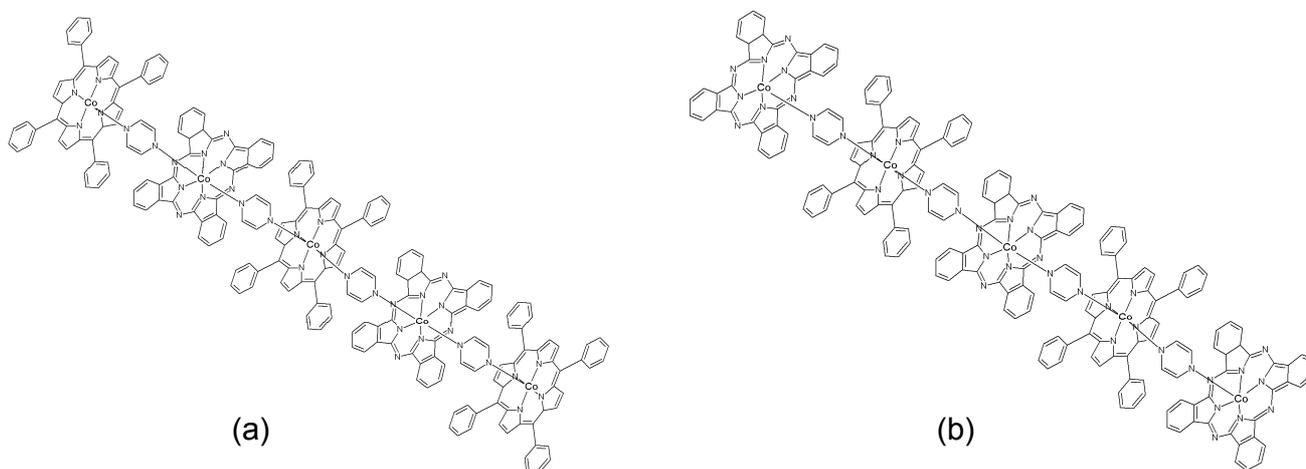


FIGURA 4.1 - Representação estrutural dos heteropentâmeros CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP (a) e CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc (b).

Para a sequência CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP (FIGURA 4.1) foram sintetizados heteropentâmeros a partir de duas frações da heterotriade CoPc(py)CoTPP(py)CoPc, frações 1 e 2. A síntese do heteropentâmero a partir da fração 1 resultou em uma fração solúvel em dicloroetano denominada 1C e uma fração insolúvel em dicloroetano, denominada 1D. O heteropentâmero sintetizado a partir da fração 2 também apresentou duas frações, uma solúvel em dicloroetano denominada 2C e outra insolúvel em dicloroetano, denominada 2D. As frações 1 e 2 da heterotriade CoPc(py)CoTPP(py)CoPc foram utilizadas a fim de observar a influência das frações do precursor no produto final de síntese.

4.2 - Caracterização dos complexos

4.2.1 - Espectroscopia Eletrônica

4.2.1.1 - Ligante porfirina (H₂TPP) e Cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP)

A espectroscopia eletrônica é muito utilizada para o acompanhamento das sínteses de complexos tetrapirrólicos devido a estes possuírem características únicas quanto ao seu comportamento eletrônico.

O espectro eletrônico do ligante tetrafenilporfirina (H₂TPP) possui quatro absorções na região de 500 a 650 nm denominadas bandas Q, e uma banda de maior intensidade na região de 400 nm denominada banda Soret ou B. Essas bandas podem ser observadas no espectro do macrociclo sintetizado, na FIGURA 4.2(a), apresentando a banda Soret em 416 nm, e bandas Q em 514, 549, 591 e 646 nm.

Outra característica do espectro eletrônico do ligante tetrafenilporfirina é o decréscimo na absorbância das bandas Q com o aumento do comprimento de onda devido aos quatro substituintes fenil simétricos, como pode ser observado na FIGURA 4.2(b). Devido a essas características, o espectro das tetrafenilporfirinas é classificado como etio-type [36].

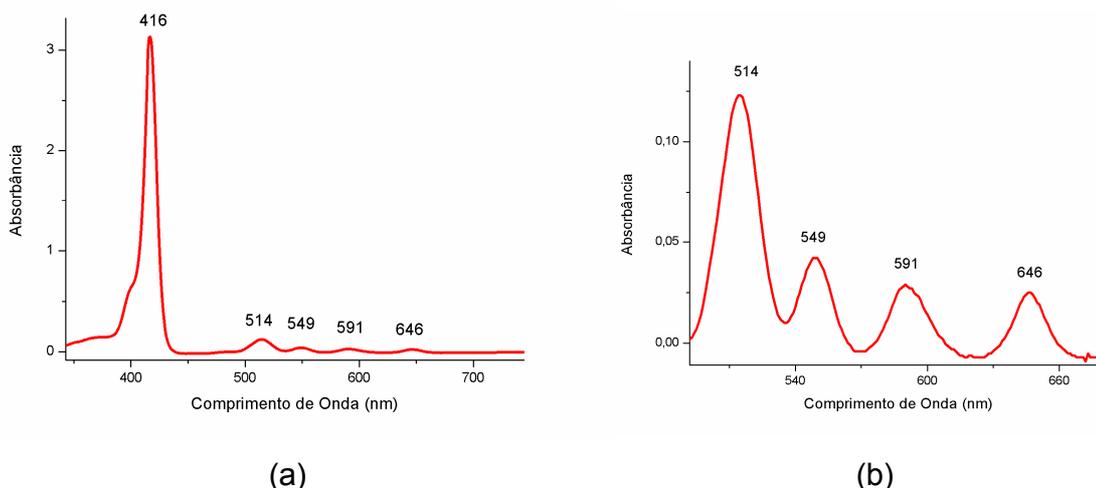


FIGURA 4.2 - Espectro eletrônico qualitativo da H₂TPP em diclorometano: região de 260 a 800 nm (a) e ampliação da região 490 a 680 nm (b).

As metaloporfirinas possuem uma maior simetria se comparadas ao ligante porfirínico. Esta mudança de simetria após a inserção do metal provoca modificações no espectro eletrônico, que passa a apresentar apenas duas bandas na região de 500 a 650 nm[36]. Na prática, esse fato é utilizado para acompanhar a inserção do metal.

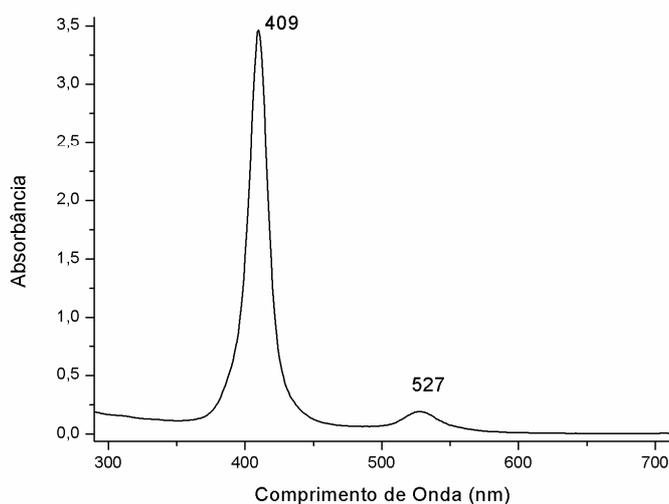


FIGURA 4. 3 - Espectro eletrônico da cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) em diclorometano.

Para a cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) foram observadas as absorções eletrônicas características do espectro de metaloporfirinas, apresentando a banda Q_{1TPP} em 527 nm e banda Soret em 409 nm (FIGURA 4. 3). A banda Q_{2TPP} , geralmente se encontra em torno de 590 nm nas metalotetrafenilporfirinas e possui baixa intensidade, muitas vezes não podendo ser visualizada no espectro.

4.2.1.2 - Cobaltoftalocianina (CoPc)

As ftalocianinas, como as porfirinas, possuem um espectro eletrônico característico o que facilita a caracterização desses macrociclos através dessa técnica. Diferenças significativas entre ftalocianinas e metaloftalocianinas podem ser observadas através do espectro eletrônico. O ligante ftalocianina possui duas bandas na região de 600 a 700 nm, denominadas bandas Q e outras duas bandas na região de 290 a 350 nm, denominadas bandas B. Com a metalação do macrociclo são observadas somente uma banda Q, na região de 600 a 700 nm e uma banda B, na

região de 290 a 350 nm[37]. O espectro eletrônico da CoPc pode ser observado na FIGURA 4.4.

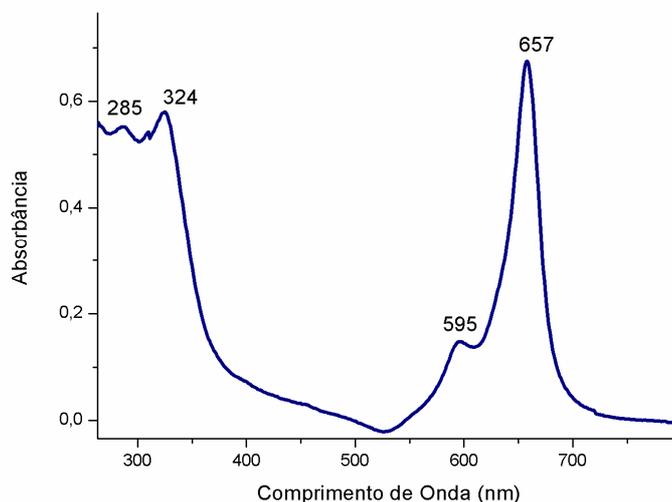


FIGURA 4.4 - Espectro eletrônico da cobaltoftalocianina (CoPc) em N,N'-dimetilformamida.

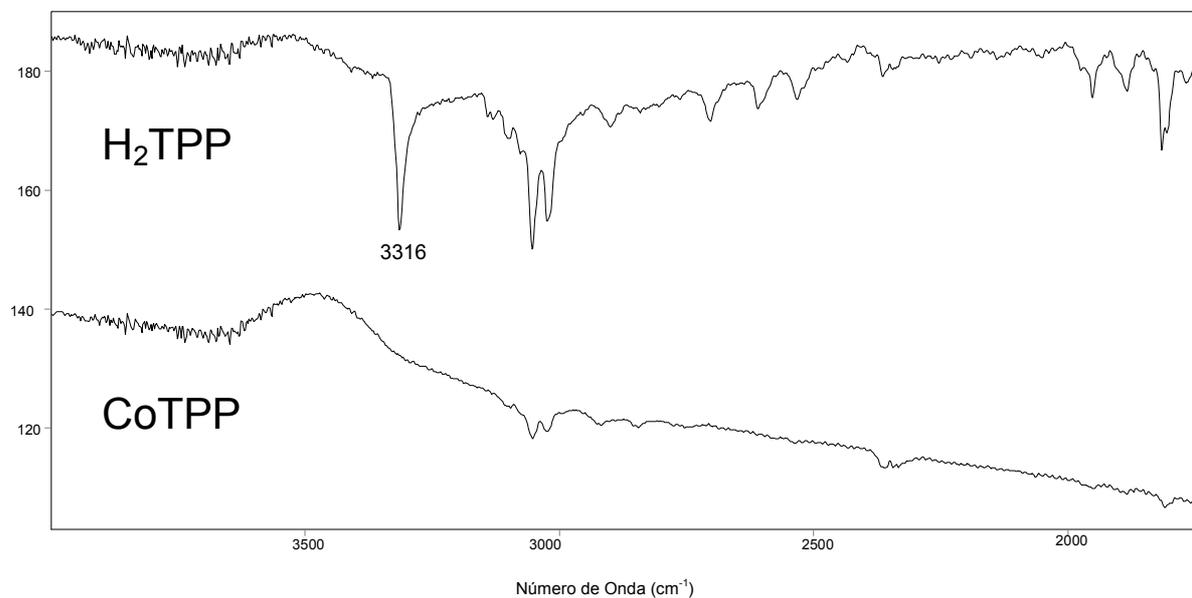
A banda de absorção de maior intensidade é observada em 657 nm e denominada banda Q. O ombro observado em 595 nm é atribuído a uma componente vibrônica da banda Q[38]. Uma absorção de menor intensidade é observada no espectro eletrônico da CoPc na região em 324 nm, banda denominada B ou Soret.

4.2.2 - Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho – i.v.

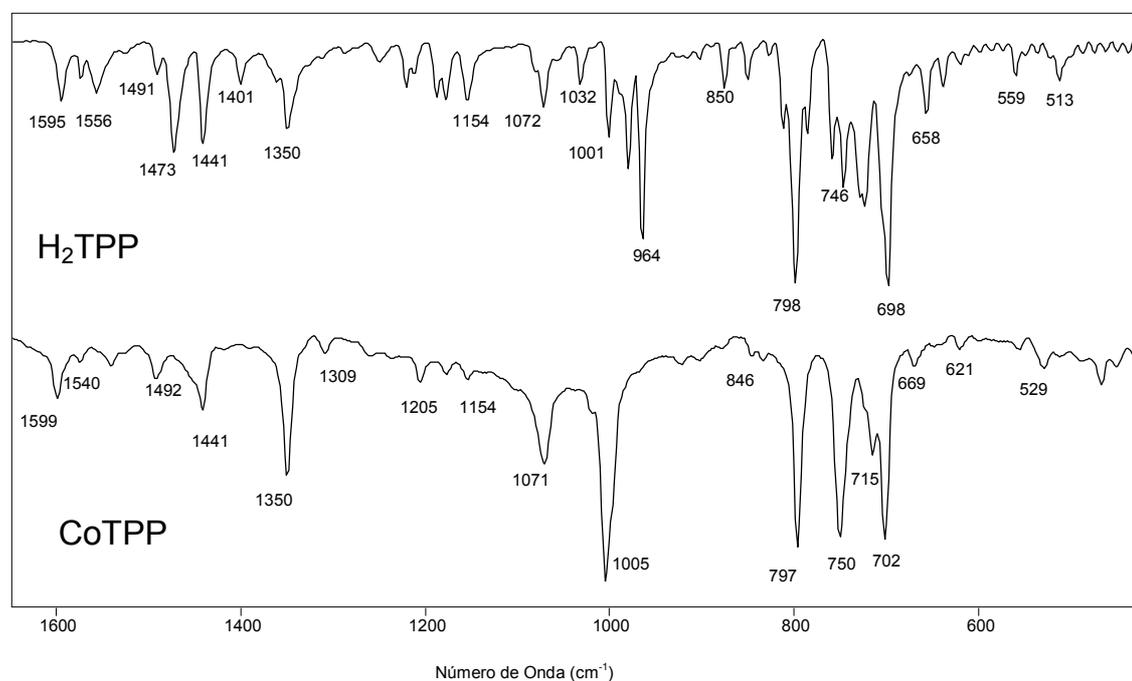
4.2.2.1 - Ligante porfirina (H₂TPP) e Cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP)

Outra técnica bastante utilizada na síntese de complexos é a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Nessa técnica é possível acompanhar as diferenças nas ligações do macrociclo provocadas pela inserção do metal e a presença de substituintes no macrociclo. Essa técnica aliada à espectroscopia eletrônica é de grande relevância na síntese e caracterização de complexos tetrapirrólicos.

O ligante porfirínico possui uma banda na região de 3320 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento da ligação N-H. Essa banda pode ser observada no espectro vibracional do ligante em 3316 cm^{-1} , conforme FIGURA 4. 5[39].



(a)



(b)

FIGURA 4. 5 - Espectro vibracional do macrociclo H₂TPP e CoTPP de 4000 a 1700 cm⁻¹ (a) e 1600 a 400 cm⁻¹ (b).

Para o ligante H₂TPP, foram observados também estiramentos e deformações atribuídas aos substituintes periféricos e aos anéis pirróis, como podem ser observados na TABELA 4.1.

No espectro vibracional da CoTPP também observou-se bandas características do ligante porfirina. Entretanto, o estiramento N-H, anteriormente observado em 3316 cm⁻¹, encontra-se ausente no espectro vibracional, devido à coordenação do cobalto ao ligante porfirínico.

TABELA 4.1 - Comparação das bandas de absorção no infra-vermelho para H₂TPP e CoTPP.

H ₂ TPP (cm ⁻¹)	CoTPP (cm ⁻¹)	Atribuição Tentativa [39-42]
1595	1599	C=C (fenil)
1573	1576	δ fenil fora do plano
1556	1540	ν C _α -C _m assimétrico
1491	1492	C=C (fenil)
1473		ν -C=N-
1441	1441	ν C-H pirrol
1401		ν pirrol
	1384	ν pirrol
1350	1350	ν =C-N
	1309	ν pirrol
1286		Fenil
1250		ν pirrol
1221	1234	
1212	1205	δ C _β -H assimétrico
1188		Fenil
1178	1177	Fenil
1154	1154	Fenil
1072	1071	δ C _β -H simétrico
1057		Fenil

1032		Fenil
1001	1005	ν C-H pirrol
979	979	δ Respiração pirrol
964	964	δ Respiração pirrol
902		δ C $_{\beta}$ -H assimétrico
875	880	δ pirrol simétrico
850	846	δ pirrol assimétrico
828	836	δ pirrol assimétrico
812	813	
798	797	δ pirrol simétrico
785		δ pirrol simétrico
760	776	δ pirrol assimétrico/fenil
746	750	Fenil monossustituído
723	723	δ pirrol assimétrico
	715	δ C $_{\beta}$ -H simétrico
698	702	δ C $_{\beta}$ -H fora do plano simétrico/ Fenil monossustituído

Boucher e Katz [39] relataram deslocamentos na banda de absorção em torno de 1000 cm^{-1} para uma série de protoporfirinas e hematoporfirinas coordenadas a diferentes metais, demonstrando que essa vibração é afetada pela inserção do metal na cavidade. Thomas e Martell [41] corroboram com essa observação, sugerindo que essa que essa vibração é sensível a natureza do íon metálico.

Com a inserção do metal na cavidade no anel macrociclo, há um aumento na simetria da molécula. Pode-se esperar, portanto, o deslocamento e/ou supressão de bandas no espectro vibracional. Comparando-se os espectros da H₂TPP e CoTPP pode-se observar o desaparecimento de duas bandas atribuídas aos anéis pirróis em 1400 cm^{-1} e 785 cm^{-1} , e da banda em 1473 cm^{-1} , provavelmente relacionada ao modo vibracional da ligação C=N.

4.2.2.2 - Cobaltoftalocianina (CoPc)

O espectro vibracional para o complexo cobaltoftalocianina (CoPc), observado na FIGURA 4. 6, apresentou bandas características do composto, que estão listadas na TABELA 4. 2. A região entre 1609 cm^{-1} a 1332 cm^{-1} compreende absorções atribuídas principalmente aos estiramentos C-H e C=N presentes no composto e possuem intensidades fracas a moderadas. Nessa mesma região estão localizados os modos vibracionais atribuídos aos estiramentos do anel benzeno, em 1609 , 1592 e 1332 cm^{-1} e aos modos vibracionais atribuídos ao isoindol podem ser observados em 1523 , 1469 , 1425 , 1289 cm^{-1} , sendo estes com maior intensidade.

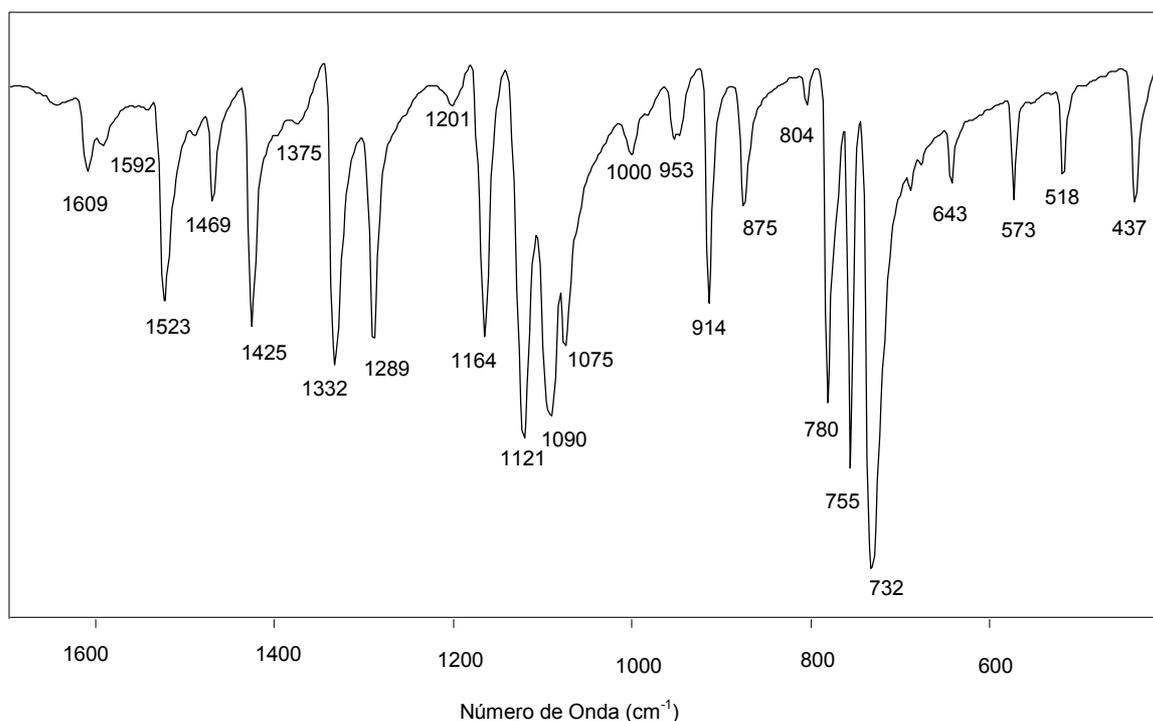


FIGURA 4. 6 - Espectro vibracional para o complexo cobaltoftalocianina (CoPc).

Jiang e colaboradores[43] reportaram o espectro de absorção na região do infravermelho e Raman teórico e experimental para cinco ftalocianinas com diferentes centros metálicos, e observaram que não houve deslocamentos significativos para a maioria dos modos vibracionais. Porém, os autores ainda relatam que a banda de absorção na região de 900 cm^{-1} sofre deslocamentos dependendo da natureza do

centro metálico, estando, portanto, relacionada a vibrações metal-Pc. A absorção visualizada no espectro da CoPc em 914 cm^{-1} sugere a coordenação do cobalto ao macrociclo.

TABELA 4. 2 - Atribuição tentativa dos modos vibracionais presentes no espectro i.v. para a cobaltoftalocianina.

CoPc (cm-1)	Atribuição Tentativa [43,44]
1609	v benzeno
1592	v benzeno/ v C-H
1523	v isoindol
1489	v C-H
1469	v isoindol
1425	v isoindol
1375	v C-H/ v C=N
1332	v C-H/ v C=N/ v benzeno
1289	v C-H/ v C=N/ δ isoindol
1201	δ C-H fora do plano
1164	δ C-H no plano
1121	δ C-H no plano/ v C α -C β
1090	v C=N
1075	v C-H no plano/ δ benzeno
1000	δ C-H no plano/ expansão benzeno
953	δ C-H fora do plano
914	δ M-Pc
875	δ C-H fora do plano
780	"Respiração" Benzeno
755	Anel Pc
732	δ C-H fora do plano
688	Respiração Anel Pc

Três modos vibracionais possuem intensidades relativas maiores: as bandas em 780 e 732 cm^{-1} atribuídas a respiração do anel benzeno e deformação C-H fora do plano, respectivamente, e em 755 cm^{-1} , modo vibracional relacionado ao anel Pc.

4.3 - Caracterização dos heterocomplexos

Arranjos axiais formados por ftalocianinas e porfirinas são pouco relatados na literatura. Em nosso laboratório, pela primeira vez foi proposta uma rota sintética para a obtenção de heterocomplexos contendo ligantes N-doadores, como a pirazina.

A seguir está descrita a caracterização de heteropentâmeros de duas diferentes sequências: $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ e $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$. Os resultados foram comparados aos precursores, heterotríades e adutos.

4.3.1 - Testes de Solubilidade

Testes de solubilidade para os adutos e heteropentâmeros foram realizados a fim de detectar se houveram mudanças na polaridade dos compostos e para determinar a escolha do solvente para o registro dos espectros eletrônicos. Os resultados foram comparados com as tríades, sendo apresentados nas tabelas a seguir.

4.3.1.1 - Heteropentâmero $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ frações 2A e 2B

A TABELA 4.3 apresenta os resultados dos testes de solubilidade para a tríade $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 2, respectivo aduto e as frações 2A e 2B do heteropentâmero correspondente, onde S indica solúvel, PS indica pouco insolúvel e I indica insolúvel.

TABELA 4.3 - Teste de solubilidade para tríade CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2, aduto e heteropentâmeros.

Solvente	Tríade	Aduto	Pentâmero	Pentâmero
	2	2	2A	2B
Diclorometano	PS	PS	S	PS
Etanol	PS	PS	PS	I
Tolueno	PS	PS	S	PS
Acetona	PS	PS	S	PS
Dicloroetano	PS	PS	S	I
Metanol	I	I	PS	I

Pode-se observar que não houveram mudanças significativas na polaridade do aduto se comparado à respectiva heterotríade, indicando que a inserção dos ligantes adicionais não provocou mudanças estruturais significativas.

Foram observadas mudanças na solubilidade dos pentâmeros em relação ao aduto e a heterotríade, sugerindo modificações no momento dipolar. O pentâmero 2A apresentou uma solubilidade maior nos solventes testados e o pentâmero 2B apresentou comportamento inverso, sendo mais insolúvel que a fração 2A e seus precursores.

4.3.1.2 - Heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP frações 1C e 1D

Assim como na sequência anterior, o aduto não demonstrou diferenças significativas na solubilidade se comparado a tríade, conforme pode ser observado na TABELA 4.4 sugerindo que a coordenação de duas pirazinas aos complexos terminais não exerce influência significativa na solubilidade dos compostos comparados.

TABELA 4.4 - Teste de solubilidade para heterotríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 1, aduto e heteropentâmeros.

Solvente	Tríade 1	Aduto 1	Pentâmero 1C	Pentâmero 1D
Diclorometano	PS	PS	S	PS
Etanol	I	PS	S	PS
Tolueno	S	S	S	S
Acetona	PS	PS	S	PS
Dicloroetano	PS	PS	S	I
Metanol	I	PS	S	PS

Os heteropentâmeros demonstraram diferenças de solubilidade em relação ao aduto, sendo que para a fração 1C observou-se um aumento de solubilidade. Comparando as frações 1C e 1D do heteropentâmero também observa-se diferenças de solubilidade, sendo a fração 1C mais solúvel que a correspondente fração 1D.

4.3.1.3 - Heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP frações 2C e 2D

Para essas frações de heterocomplexos, também não foram observadas mudanças na solubilidade entre a heterotríade e aduto, não indicando mudanças no momento dipolar, conforme apresentado na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 - Teste de solubilidade para heterotríade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2, aduto e heteropentâmeros.

Solvente	Tríade	Aduto	Pentâmero	Pentâmero
	2	2	2C	2D
Diclorometano	PS	PS	S	PS
Etanol	I	I	S	I
Tolueno	S	S	S	PS
Acetona	PS	PS	S	PS
Dicloroetano	I	I	S	I
Metanol	I	I	S	I

As duas frações de heteropentâmeros apresentaram diferenças de solubilidade, sendo o pentâmero 2C solúvel em todos os solventes testados e o pentâmero 2D demonstrou uma pequena solubilidade somente em dois solventes testados.

Os testes de solubilidade para sequência CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP não apresentaram diferenças com relação as frações 1C e 2C independente da fração da tríade utilizada na síntese do heteropentâmero, indicando similaridades entre as frações 1C e 2C. Entretanto, algumas diferenças na solubilidade foram observadas entre as frações 1D e 2D desta sequência, sendo esta mais marcante com relação ao tolueno.

Independentemente da sequência, pode-se observar que todas as frações de heteropentâmeros provenientes das frações solúveis em dicloroetano apresentaram em geral uma maior solubilidade nos solventes estudados do que as frações insolúveis.

4.3.2 - Espectroscopia Eletrônica

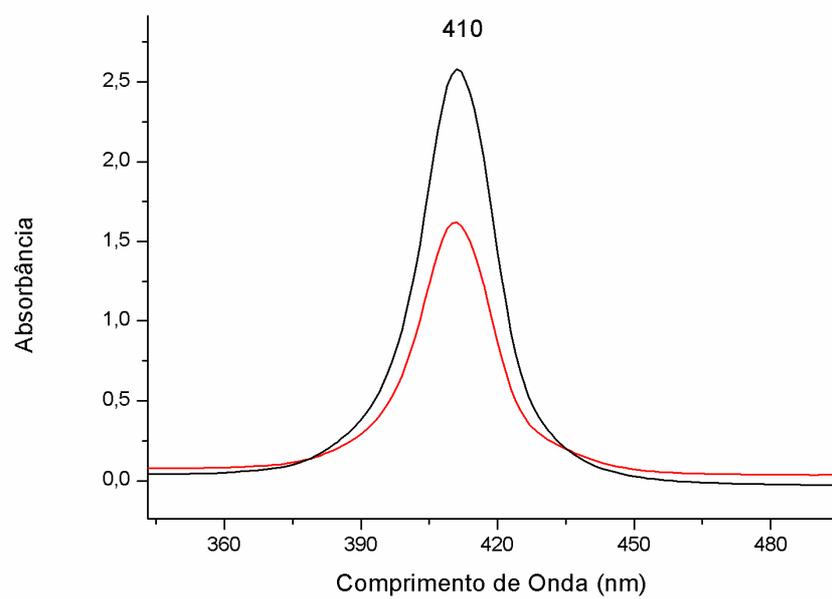
Metaloporfirinas e metaloftalocianinas possuem fortes absorções na região visível do espectro. Com base nisso, importantes informações podem ser obtidas através do estudo do comportamento eletrônico de sistemas mistos formados por esses dois complexos.

Em trabalhos realizados por Ng e colaboradores[45,46] foram relatadas as sínteses de tríades formadas por ftalocianinas e porfirinas tendo como centro metálico silício e/ou zinco e ligante axial 4-hidroxipiridina, onde foi verificado que o espectro eletrônico das heterotríades corresponde à soma dos espectros destes complexos. Entretanto para outros sistemas, a formação de heterodíades ou heterotríades pode levar a um comportamento eletrônico diferenciado da soma dos espectros das unidades componentes[10,47]. A fim de verificar o comportamento eletrônico dos heteropentâmeros e o efeito da extensão da cadeia, registrou-se o espectro eletrônico dos heteropentâmeros comparando-os com os espectros das heterotríades e adutos.

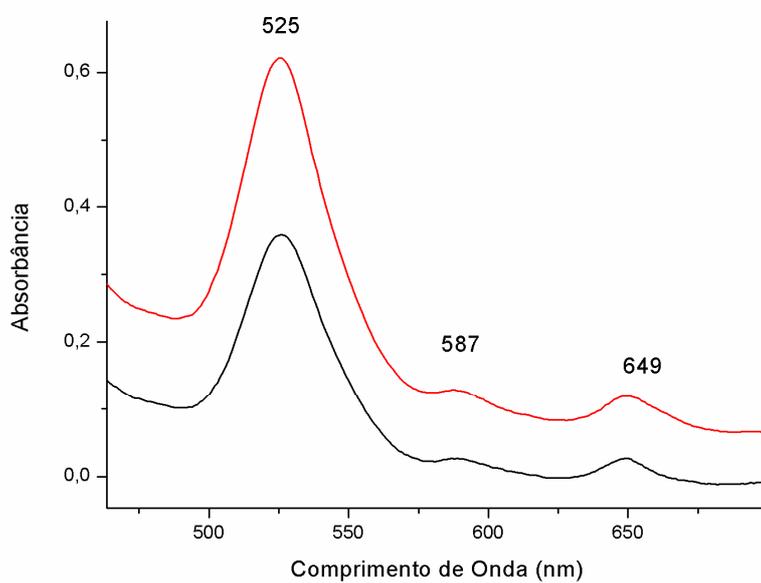
4.3.2.1 -Heteropentâmeros CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2A e 2B

Os espectros eletrônicos da tríade CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2 e aduto (py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z) 2 podem ser observados na FIGURA 4.7 e os máximos de absorção encontram-se listados na TABELA 4.6.

No espectro eletrônico do aduto não foram observados deslocamentos na posição das bandas em relação ao espectro da heterotríade, indicando que a introdução dos ligantes axiais não perturbou os níveis eletrônicos do estado fundamental.



(a)



(b)

FIGURA 4. 7 - Espectros eletrônicos da hetotríade CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2 (preto) e aduto (pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz) 2 (vermelho) em diclorometano na região de 340 a 500 nm (a) e 450 a 700 nm (b).

A FIGURA 4.8 apresenta os espectros eletrônicos para as frações dos heteropentâmeros. Os espectros eletrônicos as frações 2A e 2B do heteropentâmero $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ apresentaram as transições eletrônicas características dos complexos CoPc e CoTPP . Observou-se uma nova absorção em 433 nm que pode estar relacionada a formação de acoplamento éxciton. Essa transição eletrônica provavelmente é resultante do acoplamento dos estados excitados na porfirina[48].

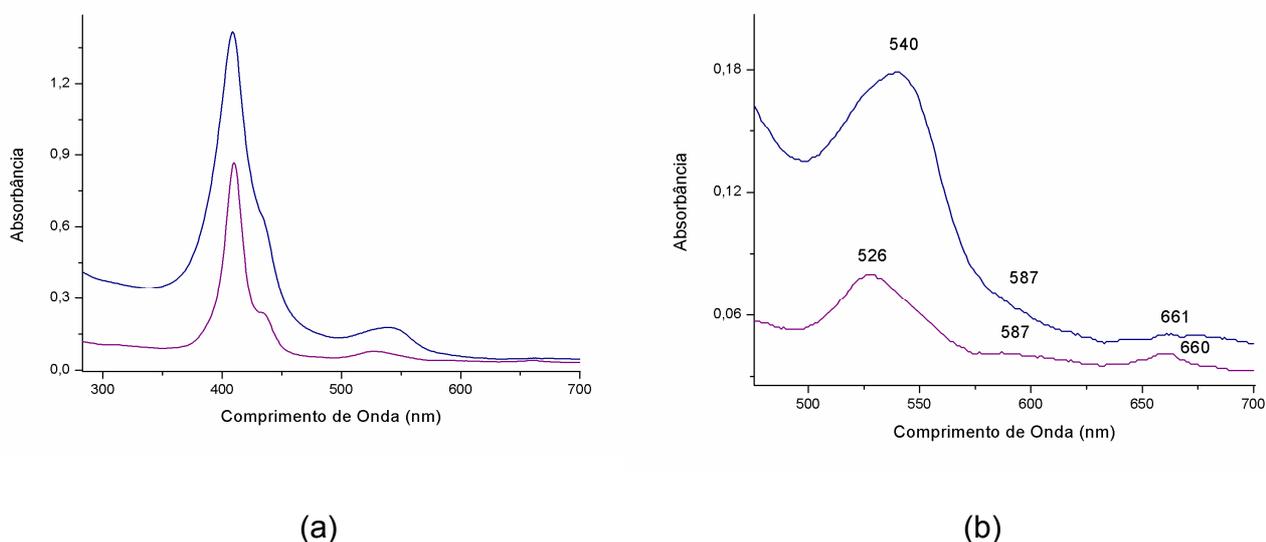


FIGURA 4.8 - Espectros eletrônicos dos heteropentâmeros $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 2A (azul) e 2B (roxo) em diclorometano na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 700 nm (b).

TABELA 4. 6 - Posição das bandas no espectro eletrônico para a tríade CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2, aduto (py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z) 2 e pentâmeros CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2A e 2B.

Composto	Soret_{TPP} (nm)		Q_{1TPP} (nm)	Q_{2TPP} (nm)	Q_{Pc} (nm)
Tríade 2	410		525	587	649
Aduto 2	410		525	587	649
Pentâmero 2A	408	433(o)	540		661
Pentâmero 2B	410	433	526		660

Comparando os espectros UV-vis da heterotríade e do heteropentâmero 2A, observa-se um deslocamento de 13 nm para maiores comprimentos de onda da banda Q_{1TPP} e um deslocamento de 11 nm, também para maiores comprimentos de onda da banda Q_{Pc}, sugerindo que tanto os níveis eletrônicos das unidades Pc quanto das unidades TPP foram afetados após a formação do heteropentâmero.

O mesmo deslocamento da banda Q_{Pc} foi observado para o heteropentâmero 2B, porém não foram observados deslocamentos nas bandas características da unidade porfirínica, o que indica um efeito mais pronunciado sobre os níveis eletrônicos do anel Pc do que do anel TPP para essa fração.

4.3.2.2 - Heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP

Abaixo são apresentados os resultados da caracterização por espectroscopia eletrônica dos heteropentâmeros de sequência CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP obtidos a partir de diferentes frações das heterotríades.

4.3.2.2.1 - Heteropentâmeros $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 1C e 1D

Os espectros eletrônicos da tríade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 1 e aduto apresentaram bandas características dos complexos CoTPP e CoPc , conforme pode ser observado na FIGURA 4. 9. A banda $Q_{2\text{TPP}}$ é observada somente no espectro da tríade, porém essa banda possui baixa intensidade e muitas vezes não pode ser visualizada.

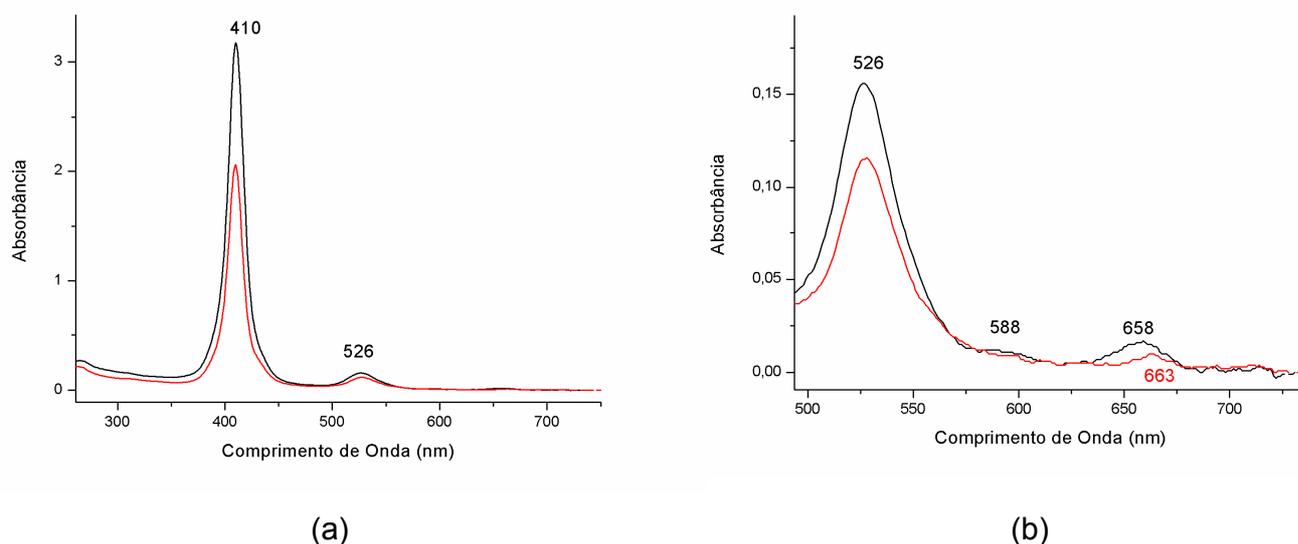


FIGURA 4. 9 - Espectros eletrônicos da tríade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 1 (preto) e aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 1 (vermelho) em diclorometano na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 700 nm (b).

A TABELA 4.7 apresenta os máximos de absorção para os heterocomplexos. Pode-se observar um deslocamento do máximo de absorção da banda Q_{Pc} no espectro eletrônico do aduto em relação a tríade, sugerindo que essa absorção eletrônica está sendo afetada com a inserção de dois ligantes pirazina. O mesmo comportamento pode ser visualizado nos espectros eletrônicos para os pentâmeros 1C e 1D, conforme FIGURA 4.10. O pentâmero 1C apresentou um deslocamento da banda Q_{Pc} para menores comprimentos de onda enquanto o

pentâmero 1D apresentou um deslocamento para maiores comprimentos de onda, indicando que essa transição eletrônica foi afetada de modo diferente em cada fração do heteropentâmero.

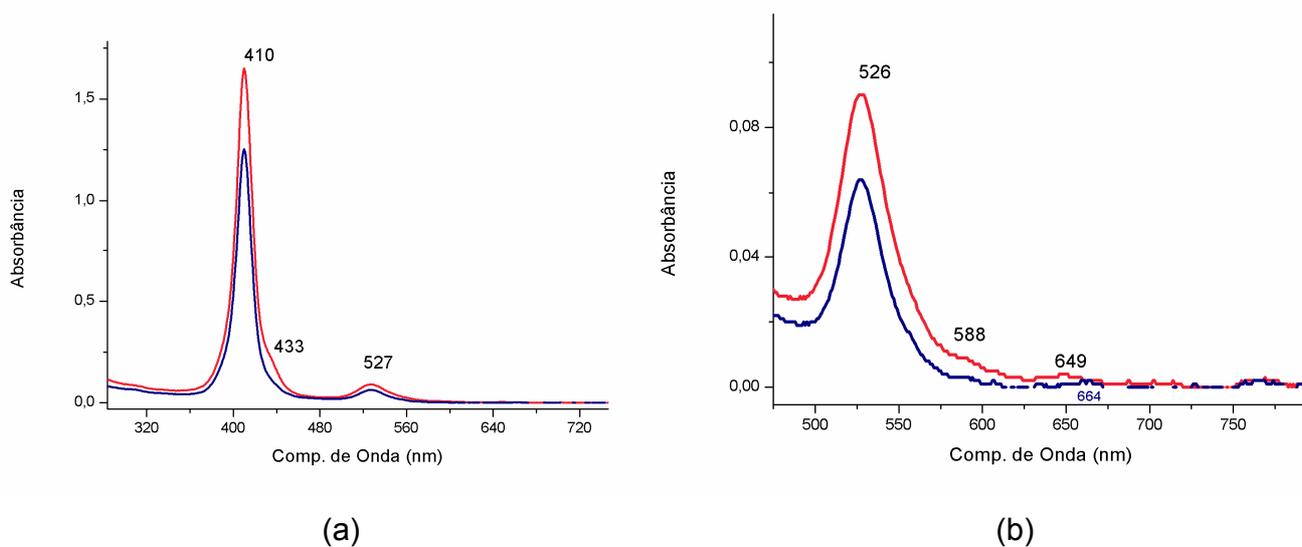


FIGURA 4.10 - Espectros eletrônicos das frações 1C (vermelho) e 1D (azul) do heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ em diclorometano na região de 320 a 720 nm (a) e 500 a 750 nm (b).

TABELA 4.7 - Posição das bandas nos espectros eletrônicos da heterotriade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 1, aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 1 e heteropentâmeros $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 1C e 1D.

Composto	Soret_{TPP} (nm)		Q_{1TPP} (nm)	Q_{2TPP} (nm)	Q_{Pc} (nm)
Triade 1	410		526	588	658
Aduto 1	410		526		663
Pentâmero 1C	410	433(o)	527	588	649
Pentâmero 1D	410		527	588	664

Para o heteropentâmero 1C observou-se também um ombro em 433nm atribuído ao acoplamento exciton da banda Soret_{TPP} [48], sugerindo que esta transição eletrônica relacionada a porfirina também foi afetada com a formação do pentâmero.

4.3.2.2.2 - Heteropentâmeros *CoTPP(pyraz)CoPc(pyraz)CoTPP(pyraz)CoPc(pyraz)CoTPP* 2C e 2D

O espectro eletrônico da heterotríade *CoPc(pyraz)CoTPP(pyraz)CoPc* 2 apresentou a banda Soret da unidade porfirínica em 415 nm e três bandas das unidades ftalocianínicas em 325 nm (Soret_{Pc}), 600 nm (componente vibrônica) e 663 nm (banda Q_{Pc}). Duas novas absorções foram observadas no espectro eletrônico da tríade em 477 nm e 633 nm quando comparados aos precursores *CoPc* e *CoTPP*. Hanack [17] descreve para adutos formados por pirazina e ftalocianina de rutênio a presença de bandas entre 430 e 460 nm atribuídas ao ligante pirazina. Lever [37] relatou um estudo de Homborg sobre espectros eletrônicos de complexos aniônicos. Os complexos $[\text{Co(III)Pc(L)}_2]^-$ onde L= OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, apresentaram bandas de absorção em 400 nm, 430 nm e 630 nm. Observou-se também que absorções na região de 400 nm eram intensificadas dependendo do ligante, sugerindo, portanto, que essas absorções estejam ligadas as interações dos complexos com os ligantes pirazina na tríade.

A FIGURA 4.11 apresenta os espectros eletrônicos do aduto e heterotríade e a TABELA 4.8 apresenta os máximos de absorção observados para os sistemas mistos. O espectro do aduto demonstrou algumas diferenças se comparado ao espectro da heterotríade. As bandas características do complexo *CoPc* não apresentaram alterações significativas, porém a banda Soret_{TPP} apresentou um deslocamento de 7 nm para menores comprimentos de onda. Para o aduto é observada uma nova banda em 433 nm, provavelmente atribuída ao acoplamento éxciton. A banda apresentada em 477 nm na heterotríade encontra-se deslocada no aduto, sendo observada em 465 nm.

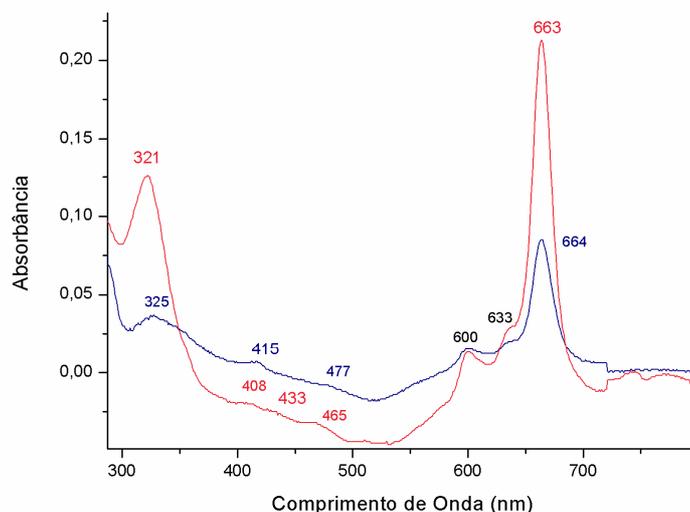


FIGURA 4.11 - Espectros eletrônicos da heterotriade CoPc(pyrazol)CoTPP(pyrazol)CoPc 2 (azul) e aduto (pyrazol)CoPc(pyrazol)CoTPP(pyrazol)CoPc(pyrazol) 2 (vermelho) em tolueno.

A FIGURA 4.12 apresenta os espectros eletrônicos para as duas frações do heteropentâmero CoTPP(pyrazol)CoPc(pyrazol)CoTPP(pyrazol)CoPc(pyrazol)CoTPP. O heteropentâmero 2C apresentou três bandas características das unidades CoTPP em 415 nm (Soret_{TPP}), 529 nm (Q_{1TPP}) e 590 nm (Q_{2TPP}) além de uma banda característica da unidade CoPc em 662 nm (Q_{Pc}) que não apresentou deslocamento significativo em relação aos espectros eletrônicos dos complexos CoTPP e CoPc. Para essa fração não são observadas as bandas em 325 nm, 600 nm e 633 nm, sugerindo que os níveis fundamentais da CoPc foram afetados após a formação do heteropentâmero.

TABELA 4.8 - Máximos de absorção para heterotriáde CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2, aduto (pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz) 2 e frações 2C e 2D do heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP.

Composto	Soret _{Pc} (nm)	Soret _{TPP} (nm)			Q _{1TPP} (nm)	Q _{2TPP} (nm)			Q _{Pc} (nm)	
Triáde	325	415		477			600	633	663	
Aduto	321	408	433	465			600	633	664	
Pentâmero 2C		415			529	590			662	721
Pentâmero 2D	322	416	433		547	598		632	662	

Uma nova absorção em 721 nm pode ser visualizada no espectro eletrônico desta fração. Stillman e Thomson[49] relataram a presença de uma banda em torno de 700nm para Co(I)Pc. Esta absorção pode estar relacionada ao anel ftalocianínico com centro metálico reduzido.

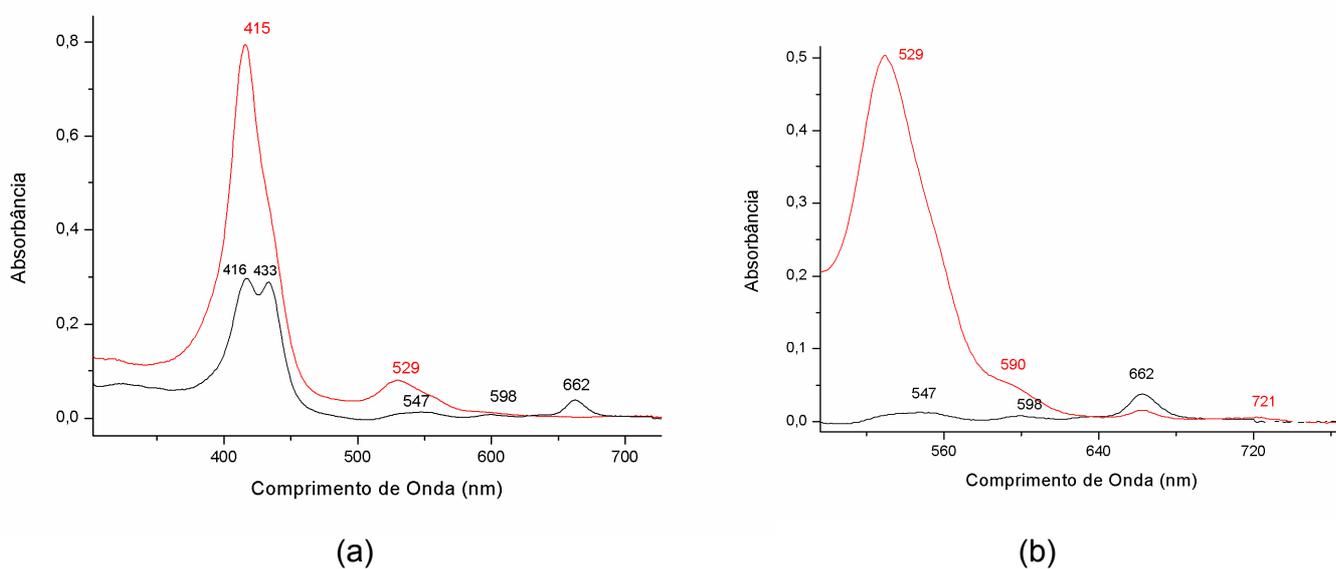


FIGURA 4.12 - Espectros eletrônicos para o heteropentâmero 2C (vermelho) e heteropentâmero 2D (preto) em tolueno, na região de 300 a 700 nm (a) e 500 a 750 nm (b).

O heteropentâmero 2D apresentou um espectro eletrônico diferente do espectro da fração 2C. Três absorções características da CoTPP são observadas em 416 nm ($Soret_{TPP}$), 547 nm (Q_{1TPP}) e 598 nm (Q_{2TPP}) além da banda de acoplamento éxciton em 433 nm. As bandas Q_{1TPP} e Q_{2TPP} apresentaram deslocamentos de 20 nm e 8 nm, respectivamente, para maiores comprimentos de onda se comparados ao espectro eletrônico da unidade CoTPP. Para essa fração não foram observados mudanças nos máximos de absorção das bandas atribuídas as unidades CoPc.

4.3.2.2.3 - Comparação entre os espectros eletrônicos dos heteropentâmeros

Os espectros eletrônicos das frações 2C e 2D do heteropentâmero $CoTPP(py_2)CoPc(py_2)CoTPP(py_2)CoPc(py_2)CoTPP$ apresentam semelhanças no máximos de absorção da banda Q_{Pc} em 662 nm, entretanto foram observadas mudanças nas bandas referentes aos anéis porfirina, sugerindo, portanto que a extensão da cadeia afeta mais os níveis eletrônicos fundamentais das unidades CoTPP do que das unidades CoPc que compõem as frações do heteropentâmero. Porém, os máximos de absorção das bandas Q_{1TPP} e Q_{2TPP} foram distintos para as frações 2C e 2D. Schweitzer-Stenner e colaboradores[50] relataram mudanças nos máximos de absorção das bandas Soret e Q_{TPP} de uma solução de níquel tetrafenilporfirina (NiTPP) e sugeriram que essas absorções sejam sensíveis a modificações na conformação desta porfirina. Portanto, mudanças observadas nos espectros eletrônicos podem sugerir que essas frações apresentam diferenças conformacionais entre as unidades porfirínicas presentes nos heterocomplexos.

Diferentemente, as frações do $CoTPP(py_2)CoPc(py_2)CoTPP(py_2)CoPc(py_2)CoTPP$ 1C e 1D apresentaram um efeito mais pronunciado nos máximos de absorção do anel ftalocianina (Q_{Pc}), indicando que diferenças conformacionais nos anéis porfirina não são predominantes neste caso.

4.4 - Espectroscopia vibracional Infravermelho (i.v.) e Raman

A caracterização dos sistemas mistos através da espectroscopia vibracional pode fornecer informações importantes sobre mudanças nas ligações causadas pela extensão da cadeia. Registrou-se os espectros vibracionais para as heterotríades, adutos e heteropentâmeros das sequências a seguir.

4.4.1 - Heteropentâmero CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc frações 2A e 2B

Comparou-se os espectros i.v. da heterotríade, aduto e duas frações do heteropentâmero a fim de observar quais mudanças no espectro podem estar relacionadas com a extensão da cadeia.

As bandas de absorção do aduto não sofreram deslocamentos significativos em relação ao espectro da heterotríade (FIGURA 4.13), entretanto observou-se um aumento na intensidade relativa de algumas absorções (TABELA 4.9) como, por exemplo, 1350 e 833 cm⁻¹, vibrações características das unidades porfirínicas, ν =C-N(TPP) e δ pirrol_{assim.}(TPP) respectivamente. Isso sugere que ligações próximas ao centro metálico destas unidades sofreram alterações. Os modos vibracionais referentes ao anel ftalocianina também apresentaram mudanças na intensidade relativa, como por exemplo, os modos vibracionais em 1091 e 756 cm⁻¹, correspondentes aos modos de estiramento C=N e anel Pc respectivamente,. Isso sugere que a formação do aduto pode estar afetando as vibrações do anel ftalocianina.

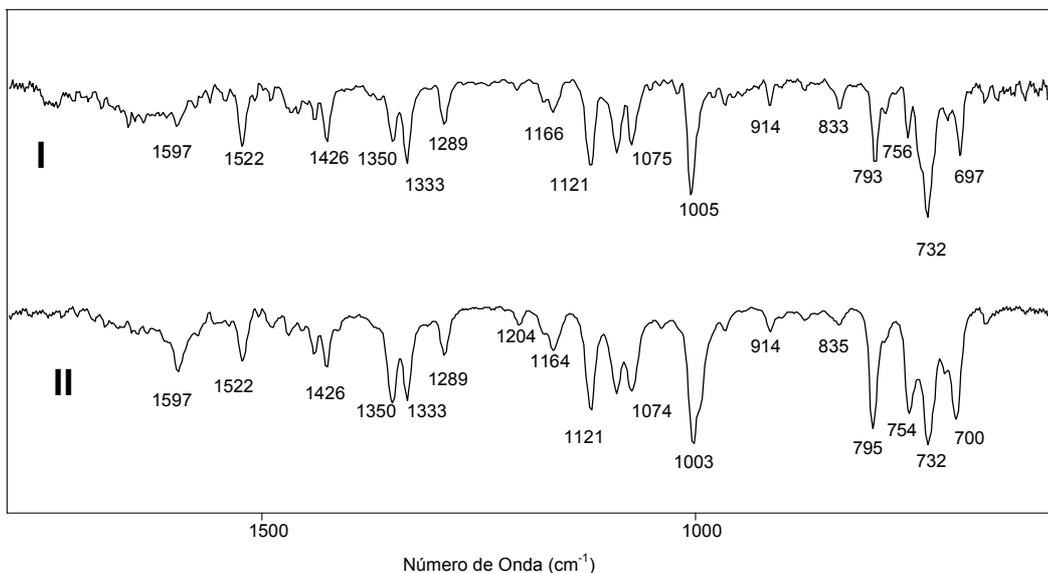


FIGURA 4. 13 - Espectro vibracional para a heterotríade CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2 (I) e aduto (py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py) 2 (II).

As duas frações do heteropentâmero apresentaram uma nova absorção em 1260 cm^{-1} (FIGURA 4.14), que pode ser atribuída à deformação C-H nos anéis ftalocianínicos, provavelmente relacionada a este complexo provavelmente em posição terminal.

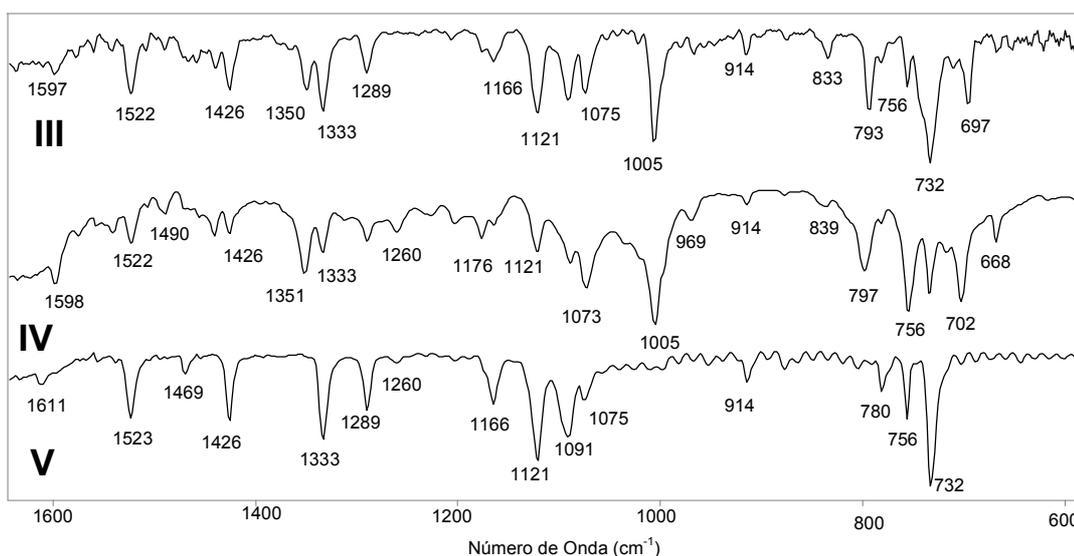


FIGURA 4.14 - Espectro vibracional para heterotríade CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2 (III), fração 2A (IV) e 2B (V) do heteropentâmero CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc.

O espectro vibracional da fração 2A do heteropentâmero CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc não apresenta a banda em 1469 cm^{-1} referente ao estiramento da unidade isoindol. Observa-se para essa fração que os modos vibracionais do anel ftalocianina sofreram uma diminuição da intensidade relativa em relação à heterotriade, enquanto as bandas atribuídas aos anéis porfirínicos não alteraram o valor da intensidade relativa.

TABELA 4.9 - Atribuição Tentativa (intensidade relativa) para a heterotriade CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP, aduto (pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz) e frações 2A e 2B do heteropentâmero CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc.

Triade 2 (cm^{-1})	Aduto 2 (cm^{-1})	Pentâmero 2A (cm^{-1})	Pentâmero 2B (cm^{-1})	Atribuição Tentativa [39-42, 43,44]
			1611(18)	v benzeno
1597(33)	1597(42)	1598(67)		C=C (fenil)
1522(48)	1522(35)	1522(37)	1523(40)	v isoindol
1469(24)	1469(15)		1469(12)	v -C=N- (TPP) v isoindol
1440(29)	1440(30)	1440(32)		v C-H pirrol (TPP)
1426(45)	1426(40)	1426(31)	1426(41)	v isoindol
1350(45)	1350(68)	1351(60)		v =C-N (TPP)
1333(56)	1333(66)	1333(44)	1333(55)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) v benzeno
1289(32)	1289(30)	1289(36)	1289(35)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) δ isoindol
		1260(29)	1260(6)	δ C-H (Pc)
1206(7)	1204(8)	1205(23)	1203(5)	δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{assim}}$. (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)

1176(16)	1176(15)	1176(34)		Fenil
1166(24)	1164(26)	1166(24)	1166(30)	δ C-H _{no plano} (Pc)
1121(61)	1121(72)	1121(43)	1121(74)	δ C-H _{no plano} (Pc) ν C _{α} -C _{β} (Pc)
1091(55)	1091(60)	1090(52)	1091(54)	ν C=N (Pc)
1075(47)	1074(58)	1073(71)	1075(27)	δ C _{β} -H _{sim.} (TPP) ν C-H _{no plano} (Pc) δ benzeno
1005(83)	1003(99)	1005(100)		ν C-H _{pirrol} (TPP) δ C-H _{no plano} (Pc)
969(18)	969(12)	969(21)		δ Respiração pirrol (TPP)
914(19)	914(15)	914(10)	914(17)	δ M-Pc
833(22)	835(82)	839(12)		δ pirrol _{assim.} (TPP)
793(56)	795(88)	797(58)		δ pirrol _{sim.} (TPP)
782(26)	782(18)	782(23)	780(22)	"Respiração" Benzeno
756(43)	754(75)	756(89)	756(40)	Anel Pc
732(100)	732(100)	735(75)	732(100)	δ C-H _{fora do plano} (Pc)
697(55)	700(80)	702(82)	703(7)	δ C _{β} -H _{sim.} (TPP) / Fenil monossustituído

O espectro i.v. para o heteropentâmero $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 2B apresentou comportamento distinto do espectro da fração 2A. A intensidade relativa das bandas referentes aos modos vibracionais do anel porfirina apresentou um decréscimo. Em relação à heterotríade e heteropentâmero 2A algumas absorções desaparecem no espectro da fração do heteropentâmero 2B, como por exemplo, as absorções em 793, 1005, 1350 e 1440 cm^{-1} . Essas diferenças podem sugerir alterações conformacionais nos anéis ftalocianinas e porfirinas presentes nas duas diferentes frações de heteropentâmeros.

O ligante pirazina possui absorções em frequências 1612, 1351, 1408 e 1183 cm^{-1} [51]. Entretanto, nos espectros i.v. da heterotríade, aduto e frações 2A e 2B do heteropentâmero $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ não foram observadas as bandas de absorção deste ligante, provavelmente por alguns modos vibracionais do ligante pirazina ser coincidentes com as bandas de absorção das unidades CoPc e CoTPP .

4.4.2 - Heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$

Para a sequência $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ foram registrados espectros vibracionais provenientes das frações 1 e 2 da heterotríade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$.

4.4.2.1 - Heteropentâmeros $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$ 2C e 2D

Os espectros i.v. da tríade e aduto são apresentados na FIGURA 4. 15 e a atribuição tentativa das bandas de absorção no espectro i.v. na TABELA 4.10.

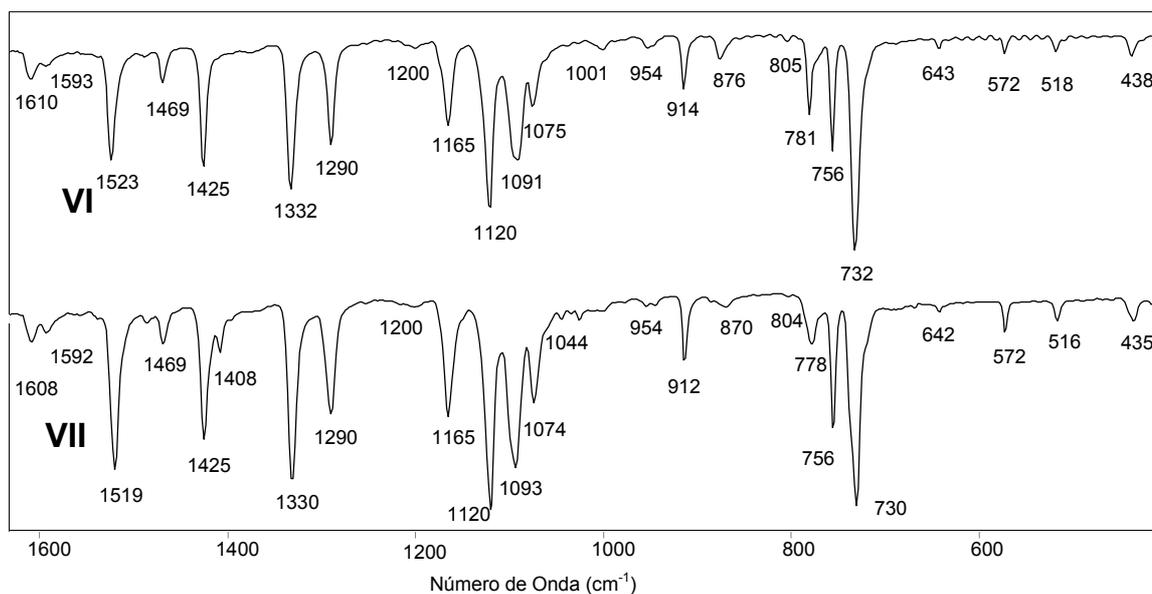


FIGURA 4. 15 - Espectro de i.v. para a heterotríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2 (VI) e aduto (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 2 (VII).

Os modos vibracionais dos anéis ftalocianinas e porfirina visualizados no espectro de absorção i.v. para o aduto (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 2 de uma forma geral não apresentaram grandes alterações na intensidade relativa quando comparados as absorções presentes no espectro i.v. da heterotríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2, exceto para alguns modos vibracionais da ligação C-H presente na ftalocianina. Observou-se o aparecimento de algumas bandas no espectro de absorção i.v. para o aduto em 1408, 1044 e 1012 cm⁻¹, relacionadas ao ligante pirazina, sugerindo a coordenação deste ligante aos anéis ftalocianina.

TABELA 4.10 - Atribuição Tentativa (intensidade relativa) para os modos vibracionais da heterotriade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 2, aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 2 e frações 2C e 2D do heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$.

Triade 2 (cm^{-1})	Aduto 2 (cm^{-1})	Pentâmero 2C (cm^{-1})	Pentâmero 2D (cm^{-1})	Atribuição Tentativa [39-42, 43,44, 51]
1610 (11)	1608(16)		1608(10)	v benzeno v C-H (Pc)
1593 (8)	1592(15)		1591(12)	v benzeno v C-H (Pc)
		1573(24)		δ fenil fora do plano (TPP)
1538 (6)		1534(27)		v $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{meso}}$ assim. (TPP)
1523 (41)	1519(54)	1513(26)	1523(40)	v isoindol
1488 (5)	1486(14)	1491(34)	1493(16)	C=C (fenil) v C-H (Pc) v C=N (Pc)
1469 (13)	1469(17)		1469(23)	v -C=N- (TPP) v isoindol
		1441(48)		v C-H pirrol (TPP)
1425 (44)	1425(39)		1425(45)	v isoindol
	1408(19)	1412(36)		v anel pirazina
		1349(68)		v =C-N (TPP)
1332 (55)	1330(60)		1332(62)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) v benzeno
1290 (35)	1290(33)	1307(45)	1289(46)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) δ isoindol

		1261(49)		δ C-H (Pc)
1200 (3)	1200(11)	1205(48)	1200(2)	δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{assim.}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
		1176(47)		Fenil
1165 (27)	1165(35)		1165(44)	δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)
1120 (66)	1120(91)		1121(76)	δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc) ν C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ (Pc)
1091 (41)	1093(56)		1091(72)	ν C=N (Pc)
1075 (20)	1074(34)	1072(72)	1076(49)	δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP) ν C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc) δ benzeno
	1044(15)			δ anel pirazina
	1012(5)			ν anel pirazina
1001 (37)	1001(13)	1004(100)		ν C-H $_{\text{pirrol}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)
914 (15)	912(21)		914(43)	δ M-Pc
876 (6)	870 (4)		873(38)	δ pirrol $_{\text{sim.}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
		833(43)		δ pirrol $_{\text{assim.}}$ (TPP)
		796(88)		δ pirrol $_{\text{assim.}}$ (TPP)
781 (23)	778(18)		780(46)	"Respiração" Benzeno
756 (37)	756(39)		756(57)	Anel Pc
		751(82)		Fenil monossustituído
732 (100)	730(100)		733(100)	δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
		714(57)		δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP)
		701(78)		δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP) Fenil monossustituído

Os espectros i.v. para a heterotríade e frações do heteropentâmero são apresentadas na FIGURA 4.16. O espectro do heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2C apresentou um maior número de bandas, características das unidades porfirínicas, acompanhado do desaparecimento dos modos vibracionais atribuídos à unidade ftalocianina em 1610, 1593, 1425, 1120, 1091, 914, 781 e 732 cm⁻¹. Porém, uma nova absorção aparece no espectro i.v. para o heteropentâmero 2C em 1261 cm⁻¹ correspondente de deformação C-H da unidade CoPc, indicando que embora alguns modos vibracionais referentes a essa unidade não possam ser visualizados, as unidades ftalocianínicas encontram-se presentes na estrutura desta fração do heteropentâmero.

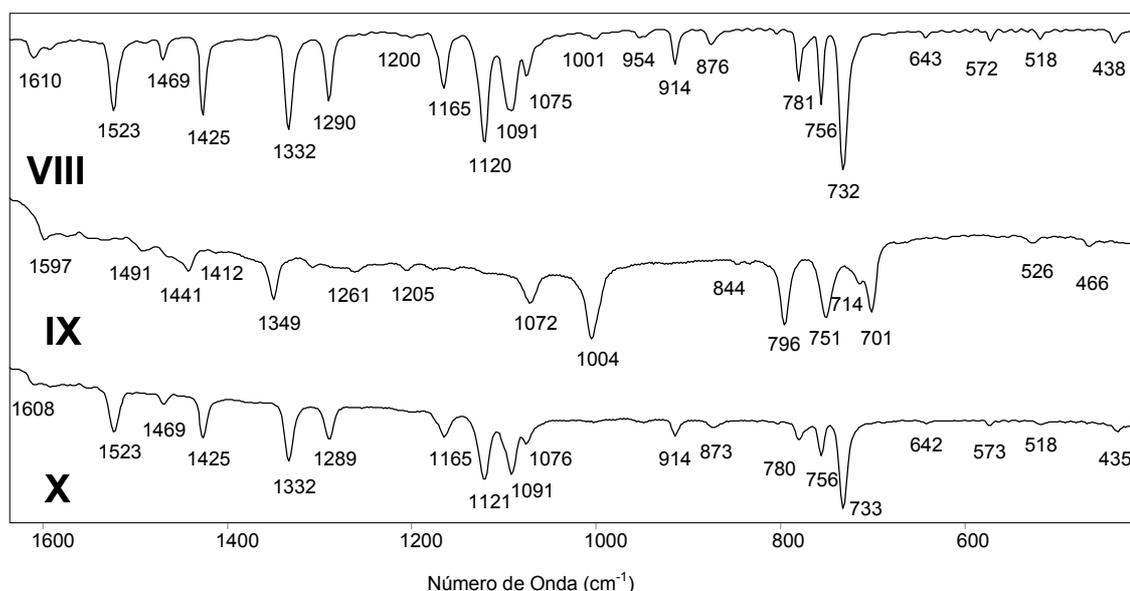


FIGURA 4.16 - Espectro i.v. para a heterotríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2 (VIII), fração 2C (IX) e 2D (X) do heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP.

O espectro i.v. para o heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2D possui comportamento semelhante ao espectro de absorção para a heterotríade 2. Porém, duas absorções presentes no espectro da heterotríade não são mais visualizadas, em 1538 cm⁻¹ ν C $_{\alpha}$ -

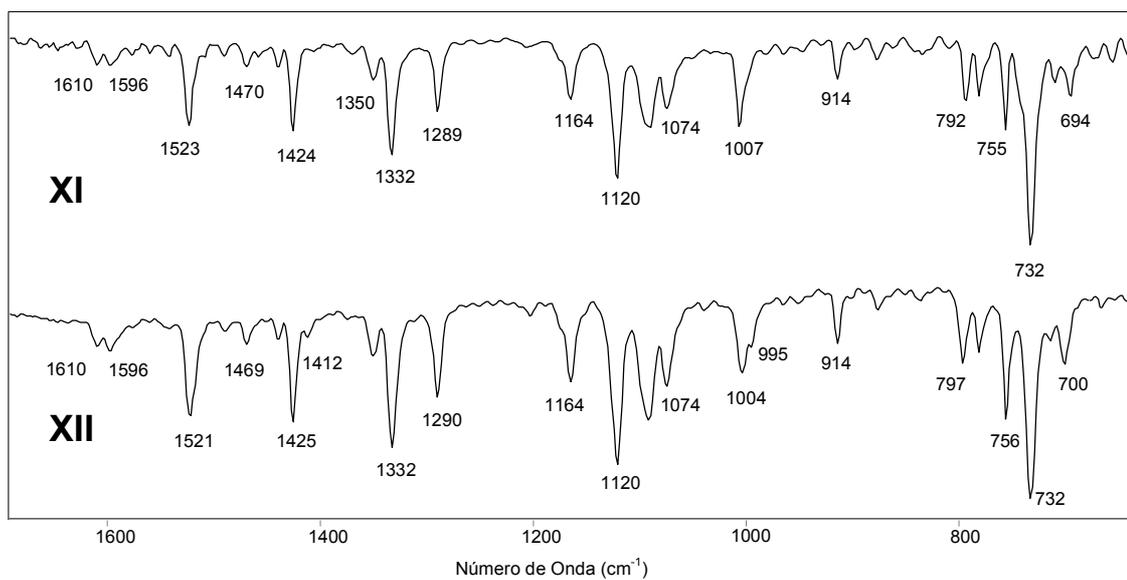
C_{meso} da porfirina, e 1001 cm^{-1} , ν C-H_{pirrol} (TPP). Diferentemente, a fração 2C, a intensidade relativa das bandas de absorção no espectro da fração 2D foram maiores.

4.4.2.2 - Heteropentâmeros *CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP* 1C e 1D

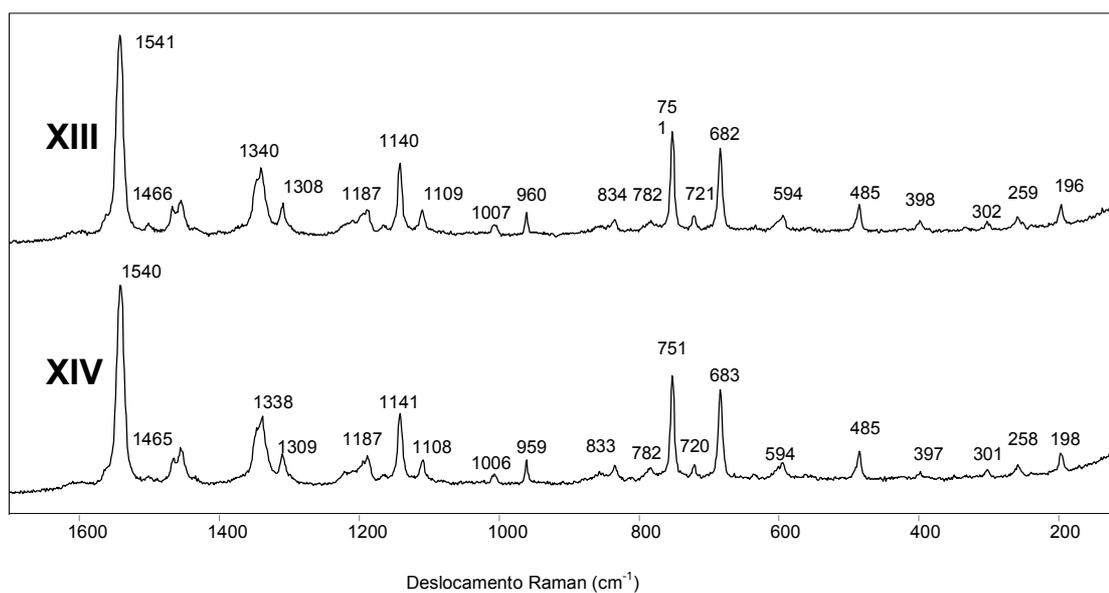
Para a heterotriade *CoPc(py)CoTPP(py)CoPc* 1, aduto *(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)* e frações 1C e 1D do heteropentâmero *CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP* foram registrados espectros de absorção na região do infravermelho e Raman.

A FIGURA 4.17 apresenta os espectros de absorção na região do Infravermelho (i.v.) e o espectro Raman para heterotriade *CoPc(py)CoTPP(py)CoPc* 1 e aduto *(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)* 1 e na TABELA 4.11 estão listadas as absorções observadas nos espectros i.v. Não foram observados deslocamentos significativos na posição das bandas nos espectros Raman e i.v. Porém, observou-se uma diminuição na intensidade relativa de algumas bandas características do anel porfirínico no espectro i.v. do aduto, como em 1007 cm^{-1} referente ao estiramento C-H do pirrol na porfirina e deformação C-H na ftalocianina, além da banda em 792 cm^{-1} referente à deformação do anel pirrol na porfirina, sugerindo uma mudança no ambiente químico da molécula, tanto na unidade porfirínica quanto nas unidades ftalocianínicas.

Uma nova absorção foi observada no espectro i.v. do aduto em 1412 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento do ligante pirazina, sugerindo que houve a inserção dos ligantes pirazina terminais.



(a)



(b)

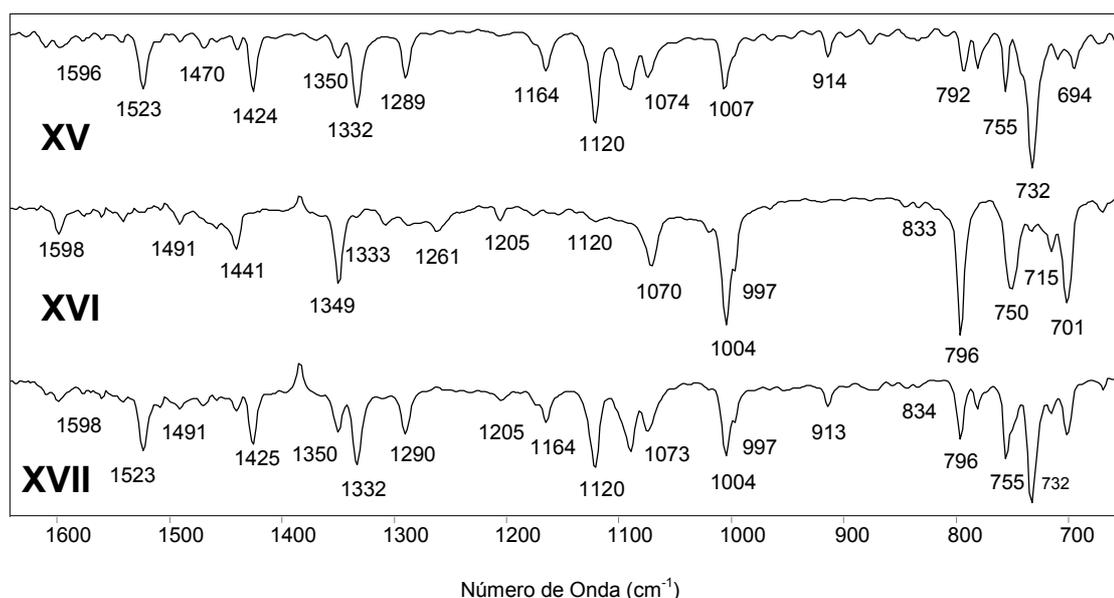
FIGURA 4.17 - - Espectro de absorção i.v. (XI) e espectro Raman (XIII) para a heterotriade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 1 e espectro de absorção i.v. (XII) e espectro Raman (XIV) aduto (pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz) 1.

TABELA 4.11 - Atribuição tentativa (intensidade relativa) dos espectros vibracionais da heterotriade $\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}$ 1, aduto $(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})$ 1 e frações 1C e 1D do heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$.

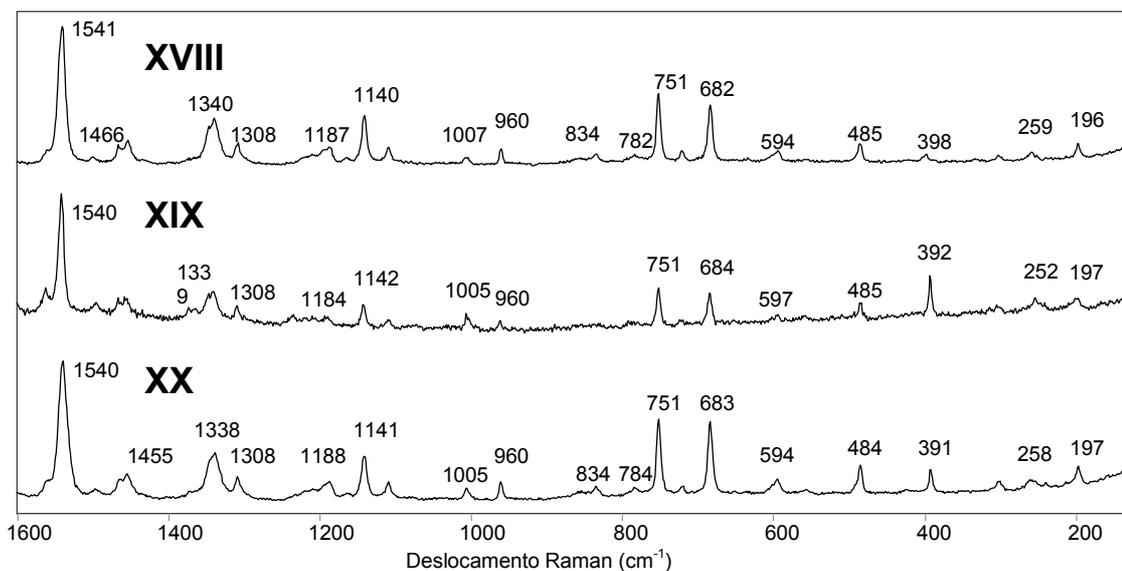
Triade (cm^{-1})		Aduto (cm^{-1})		Pentâmero 1C (cm^{-1})		Pentâmero 1D (cm^{-1})		Atribuição Tentativa [39-42, 43,44, 51-54]
i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	i.v.	Raman	
1610(29)		1610(23)						v benzeno v C-H (Pc)
1596(29)		1596(24)		1598(36)		1598(36)		C=C (fenil)
					1562(60)		1562(22)	
1523(50)	1541(100)	1521(45)	1540(100)		1540(100)	1523(65)	1540(100)	v isoindol C=C (fenil)
	1500(14)		1499(12)		1496(49)		1498(17)	v C-H (Pc) v C=N (Pc)
1470(20)	1466(21)	1469(23)	1465(21)		1464(20)	1469(43)	1464(23)	v -C=N- (TPP) v isoindol
	1455(25)		1455(27)		1457(23)		1455(21)	
1424(52)	1434(31)	1425(48)	1433(12)			1425(66)		v isoindol
		1412(16)						v anel pirazina
1350(34)		1350(27)		1349(66)	1362(42)	1350(60)		v =C-N (TPP)
1332(61)	1340(39)	1332(60)	1338(42)	1333(28)	1339(51)	1332(78)	1338(40)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) v benzeno
1289(45)	1308(23)	1290(40)	1309(23)	1287(32)	1308(42)	1290(61)	1308(25)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) δ isoindol
				1261(35)				δ C-H (Pc)
					1235(42)			
1206(23)		1202(18)		1205(30)		1205(43)		δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{assim}}$. (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
	1187(20)	1188(16)	1187(21)	1176(27)	1184(37)		1188(21)	Fenil
1164(41)	1164(13)	1164(37)	1165(13)			1164(54)	1164(14)	δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)
	1140(41)		1141(41)		1142(42)		1141(38)	Respiração pirrol
1120(70)		1120(71)		1120(30)		1120(79)		δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)

								ν C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ (Pc)
1089(51)	1109(20)	1091(51)	1108(20)		1109(36)	1089(70)	1109(21)	ν C=N (Pc)
1074(44)		1074(39)		1070(55)		1073(59)		δ C $_{\beta}$ -H $_{sim.}$ (TPP) ν C-H $_{no\ plano}$ (Pc) δ benzeno
1007(50)	1007(13)	1004(36)	1006(13)	1004(92)	1005(50)	1004(73)	1005(17)	ν C-H $_{pirrol}$ (TPP) δ C-H $_{no\ plano}$ (Pc)
		995(28)		997(58)		997(54)		
914(33)	960(18)	914(27)	959(20)	965(24)	960(36)	913(45)	960(21)	δ M-Pc
834(25)	834(15)	835(17)	833(17)	833(23)	835(38)	834(21)	834(18)	δ pirrol $_{assim.}$ (TPP)
			813(12)				813(13)	
792(41)		797(34)		796(100)		796(62)		δ pirrol $_{assim.}$ (TPP)
780(40)	782(15)	781(31)	782(16)		783(40)	780(46)	784(18)	"Respiração" Benzeno
755(52)	751(55)	756(53)	751(58)	750(70)	751(60)	755(73)	751(62)	Anel Pc Fenil monossustituído
732(100)	721(17)	732(100)	720(17)	732(36)	722(13)	732(100)	719(18)	δ C-H $_{fora\ do\ plano}$ (Pc)
709(35)		713(27)		715(48)		715(48)		δ C $_{\beta}$ -H $_{sim.}$ (TPP)
694(39)	682(48)	700(34)	683(52)	701(79)	684(55)	702(60)	683(60)	δ C $_{\beta}$ -H $_{sim.}$ (TPP) Fenil monossustituído
					652(43)			δ isoindol
	594(17)		594(18)		597(44)		594(23)	Benzeno radial
	485(22)		485(24)		485(49)		484(31)	δ isoindol $_{no\ plano}$
	398(15)		397(14)		392(97)		391(29)	δ Co-N TPP
	302(14)		301(15)		304(20)		300(22)	
	259(16)		258(17)		252(63)		258(22)	δ Co-N Pc
	196(22)		198(23)		197(62)		197(31)	δ esqueleto N-M
					154(60)		156(26)	δ isoindol $_{fora\ do\ plano}$

Os espectros i.v. e Raman para as duas frações do heteropentâmero são apresentados na FIGURA 4.18. Nos espectros i.v da heterotriáde e heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 1C verificou-se um aumento na intensidade relativa dos modos vibracionais atribuídos ao anel porfirina, acompanhado de uma diminuição da intensidade dos modos vibracionais referentes ao anel ftalocianina. Alguns modos vibracionais relacionados aos anéis ftalocianínicos não estão presentes no espectro desta fração, como 1470 e 1424 cm⁻¹, correspondendo aos estiramentos isoindol, deformação C-H em 1164 cm⁻¹, e 1089 cm⁻¹ relacionado à vibração C=N. Porém, uma nova absorção em 1261 cm⁻¹ pode ser observada no espectro i.v. deste pentâmero. Essa nova banda está relacionada à deformação C-H nos anéis ftalocianínicos.



(a)



(b)

FIGURA 4.18 - Espectro de absorção i.v. e Raman para heterotríade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 1 (XV e XVIII, respectivamente), heteropentâmero 1C (XVI e XIX, respectivamente) e heteropentâmero 1D (XVII e XX, respectivamente).

A espectroscopia Raman mostrou um deslocamento para menores frequências e um aumento da intensidade relativa para o modo vibracional em 392 cm^{-1} , atribuído a deformação Co-N na porfirina para as frações 1C e 1D do heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP, sugerindo que essa ligação foi afetada após a formação do pentâmero. O mesmo ocorre para a fração 1C do heteropentâmero para o modo vibracional em 252 cm^{-1} , atribuído a deformação Co-N na ftalocianina indicando que a coordenação de mais dois complexos porfirínicos também afetou os centros metálicos da ftalocianina nesta fração.

Os espectros i.v. e Raman do pentâmero 1D em relação à tríade não apresentam deslocamentos nas posições das bandas de absorção, porém de uma maneira geral a intensidade relativa aumenta, indicando também a mudança no ambiente químico após a formação do composto.

As diferenças observadas nos espectros vibracionais das duas frações dos heteropentâmeros sugerem a possibilidade de mudanças na conformação entre os anéis ftalocianina e porfirina dessas frações.

Nas duas frações do heteropentâmero não foi possível visualizar as absorções do ligante pirazina, que desaparecem provavelmente após a coordenação dos anéis porfirínicos terminais. Kobel e Hanack[17] relataram diferenças observadas nos espectros vibracionais de adutos e polímeros formados por ftalocianinas com o ligante pirazina. No espectro i.v. para o aduto $\text{RuPc}(\text{pyz})_2$ foram visualizadas bandas características do ligante pirazina, que após a formação do polímero $[\text{RuPc}(\text{pyz})]_n$ desaparecem. Os autores atribuíram essas alterações nos modos vibracionais à mudança de simetria do ligante pirazina após a formação do polímero, de C_{2v} para D_{2h} , uma vez que na estrutura polimérica o ligante pirazina encontra-se bidentado. Portanto, o desaparecimento dos modos vibracionais do ligante pirazina nos espectros vibracionais dos heteropentâmeros, quando comparado ao aduto correspondente pode estar relacionado à coordenação deste ligante aos complexos terminais e conseqüente mudança de simetria.

4.4.2.3 - Comparação entre as frações 1C, 1D, 2C e 2D do heteropentâmero $\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}(\text{pyz})\text{CoPc}(\text{pyz})\text{CoTPP}$.

A TABELA 4.12 apresenta os modos vibracionais dos espectros i.v. para as frações 1C, 1D, 2C e 2D. Os espectros i.v. da fração 1C e 2C apresentaram a maioria das bandas de absorção com intensidade relativa semelhantes. Entretanto na região entre 1580 e 1400 cm^{-1} , no espectro da fração 2C puderam ser observados modos vibracionais referentes aos estiramentos dos anéis ftalocianina e porfirina, não observados no espectro i.v. da fração 1C. Em contraste no espectro da fração 1C foram observadas bandas referentes ao anel ftalocianina em 1333 , 1120 e 732 cm^{-1} e que não estão presentes no espectro i.v. da fração 2C. Pode ser observado também para o heteropentâmero 2C a presença de uma banda em 1412 cm^{-1} atribuída a estiramento do ligante pirazina. As modificações entre os espectros destas duas frações pode ser um indicativo de que estas apresentam diferenças em relação à simetria ou orientação das unidades macrocíclicas no heteropentâmero.

TABELA 4.12 - Comparação entre as bandas de absorção presentes no espectro i.v. das frações do heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP.

Pentâmero 1C <i>i.v. (cm⁻¹)</i>	Pentâmero 2C <i>i.v. (cm⁻¹)</i>	Pentâmero 1D <i>i.v. (cm⁻¹)</i>	Pentâmero 2D <i>i.v. (cm⁻¹)</i>	Atribuição Tentativa [39-42, 43,44, 51]
			1608(10)	v benzeno v C-H (Pc)
1598(36)	1597(26)	1598(36)		C=C (fenil)
			1591(12)	v benzeno v C-H (Pc)
	1573(24)			δ fenil fora do plano (TPP)
	1534(27)			v C _α -C _{meso} assim. (TPP)
	1513(26)	1523(65)	1523(40)	v isoindol
	1491(34)		1493(16)	C=C (fenil) v C-H (Pc) v C=N (Pc)
		1469(43)	1469(23)	v -C=N- (TPP) v isoindol
	1441(48)			v C-H _{pirrol} (TPP)
		1425(66)	1425(45)	v isoindol
	1412(36)			v anel pirazina
1349(66)	1349(68)	1350(60)		v =C-N (TPP)
1333(28)		1332(78)	1332(62)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) v benzeno
1287(32)	1307(45)	1290(61)	1289(46)	v C-H (Pc) v C=N (Pc) δ isoindol

1261(35)	1261(49)			δ C-H (Pc)
1205(30)	1205(48)	1205(43)	1200(2)	δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{assim.}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
1176(27)	1176(47)			Fenil
		1164(54)	1165(44)	δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)
1120(30)		1120(79)	1121(76)	δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc) ν C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ (Pc)
		1089(70)	1091(72)	ν C=N (Pc)
1070(55)	1072(72)	1073(59)	1076(49)	δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP) ν C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc) δ benzeno
1004(92)	1004(100)	1004(73)		ν C-H $_{\text{pirrol}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{no plano}}$ (Pc)
997(58)		997(54)		
965(24)		913(45)	914(43)	δ M-Pc
			873(38)	δ pirrol $_{\text{sim.}}$ (TPP) δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
833(23)	833(43)	834(21)		δ pirrol $_{\text{assim.}}$ (TPP)
796(100)	796(88)	796(62)		δ pirrol $_{\text{assim.}}$ (TPP)
		780(46)	780(46)	"Respiração" Benzeno
		755(73)	756(57)	Anel Pc
750(70)	751(82)			Fenil monossustituído
732(36)		732(100)	733(100)	δ C-H $_{\text{fora do plano}}$ (Pc)
715(48)	714(57)	715(48)		δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP)
701(79)	701(78)	702(60)		δ C $_{\beta}$ -H $_{\text{sim.}}$ (TPP) Fenil monossustituído

As frações 1D e 2D do heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP também apresentaram algumas diferenças no espectro i.v. O espectro do pentâmero 1D apresentou algumas bandas referentes as unidades porfirínicas como em 1598, 1350, 834 e 796 cm⁻¹ que não são visualizadas no espectro da fração 2D.

4.5 - Análises Térmicas – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises térmicas consistem em um conjunto de técnicas que são utilizadas a fim de obter informações sobre propriedades químicas e/ou físicas da amostra a qual se deseja analisar. Para isso, a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura acompanhando as transformações nas suas propriedades [55].

Escolheu-se a análise termogravimétrica (TGA) a fim de obter informações sobre a variação da massa da amostra em função da temperatura em uma atmosfera não oxidante (N₂) e a análise térmica diferencial (DTA) a fim de obter informações sobre a natureza dos processos (endotérmicos ou exotérmicos).

As análises térmicas foram realizadas para as sequências da heterotriade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 1 e 2, aduto (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 1 e 2 e heteropentâmeros CoTPP (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 1C, 2C e 2D.

4.5.1 - Heteropentâmero CoTPP (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 1C

Foram feitas curvas termogravimétricas para a tríade CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 1, aduto (py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 1 e fração 1C do heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP. As curvas TG e DTG para a tríade podem ser observadas na FIGURA 4.19.

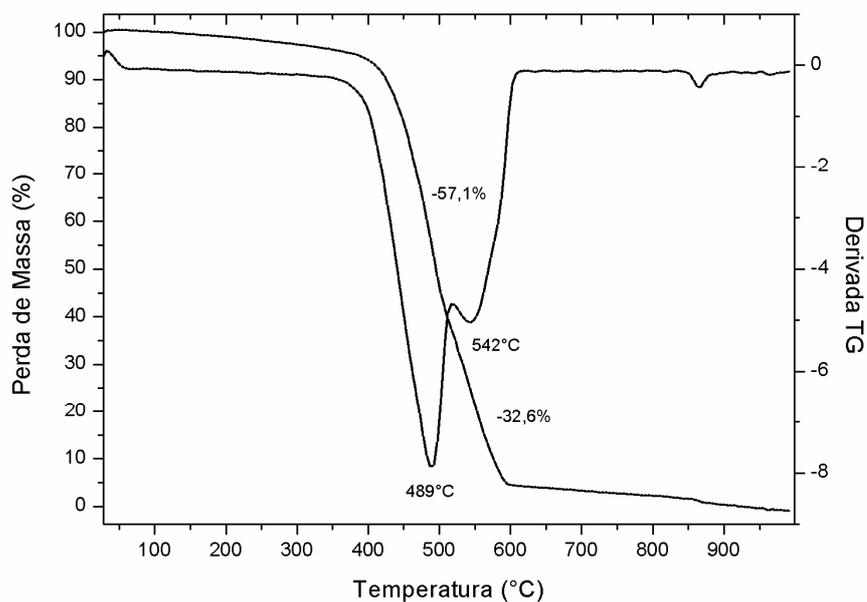


FIGURA 4.19 - Curva TG e DTG para a tríade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 1.

TABELA 4.13 - Perdas de massa observada na curva TG para a tríade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 1.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
344-500	489	57,1	59,3	TPP + 2 pyz + 0,5 Pc + isoindol
515-593	542	32,6	31,7	Pc + isoindol

A TABELA 4.13 mostra os dois eventos térmicos observados na curva TG para a tríade. A faixa de temperatura para a decomposição dos ligantes espaçadores coincidiu com a degradação dos anéis ftalocianina e porfirina [56]. Os pontos de fusão e ebulição da pirazina, 54°C e 115°C respectivamente, são menores do que a faixa de temperatura observada na curva TG, sugerindo uma forte ligação entre as pirazinas e os complexos CoPc e CoTPP.

As diferenças entre os ligantes pirazina central e terminal puderam ser observadas na análise termogravimétrica do aduto. As curvas TG e DTG são apresentadas na FIGURA 4.20 e a TABELA 4.14 resume os eventos observados. Na curva termogravimétrica para o aduto observamos inicialmente a perda de massa correspondente aos dois ligantes pirazina em duas etapas, uma na faixa de temperatura entre 81-202 °C e outra na faixa de 221-390 °C. Uma perda de massa correspondente a dois outros ligantes pirazina ocorre juntamente com dos macrociclos Pc e TPP a 550°C. A diferença de comportamento entre as duas séries de ligantes pirazina indica que os dois primeiros ligantes estão coordenados mais fracamente aos macrociclos, compatível com a suposição de que sejam os ligantes terminais.

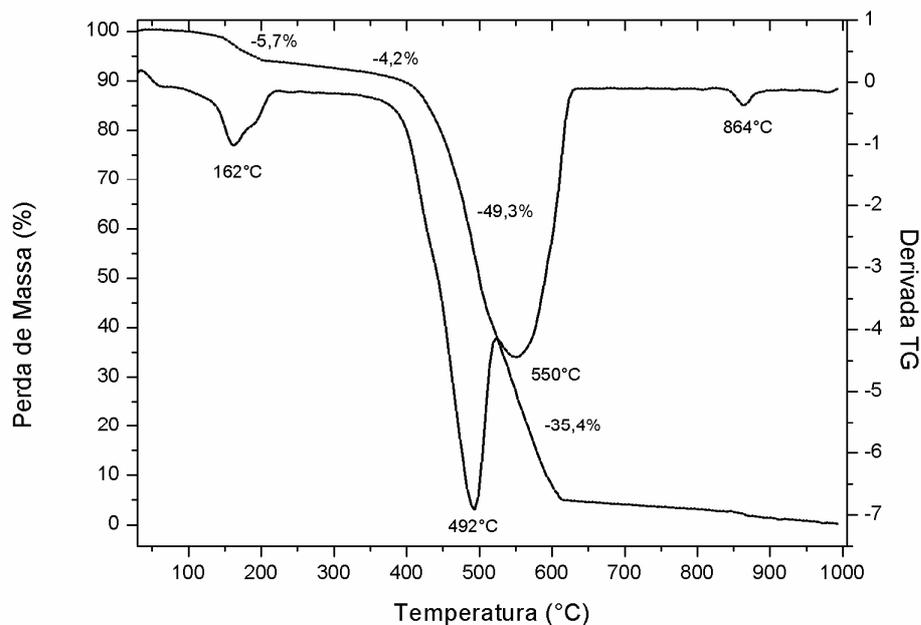


FIGURA 4.20 - Curva TG e DTG para o aduto (pyz)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py) 1.

TABELA 4.14 - Perdas de massa e temperaturas observadas na curva TG e DTG para o aduto (pyz)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z) 1.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
81-202	162	5,7	5,9	1 pyz+ solvente
221-390		4,2	3,7	1 pyz
412-500	492	49,3	50,8	TPP+ 2pyz+ 0,5 Pc
505-615	550	35,4	38,1	1,5 Pc

A curva TG para o heteropentâmero 1C encontra-se representada na FIGURA 4.21 e os eventos térmicos listados na TABELA 4.15. A curva TG apresentou duas perdas de massa, atribuídas a material orgânico. Não foi possível diferenciar a temperatura das perdas de massa correspondentes a cada anel macrociclo, visto que ocorrem conjuntamente na mesma faixa de temperatura para essa fração.

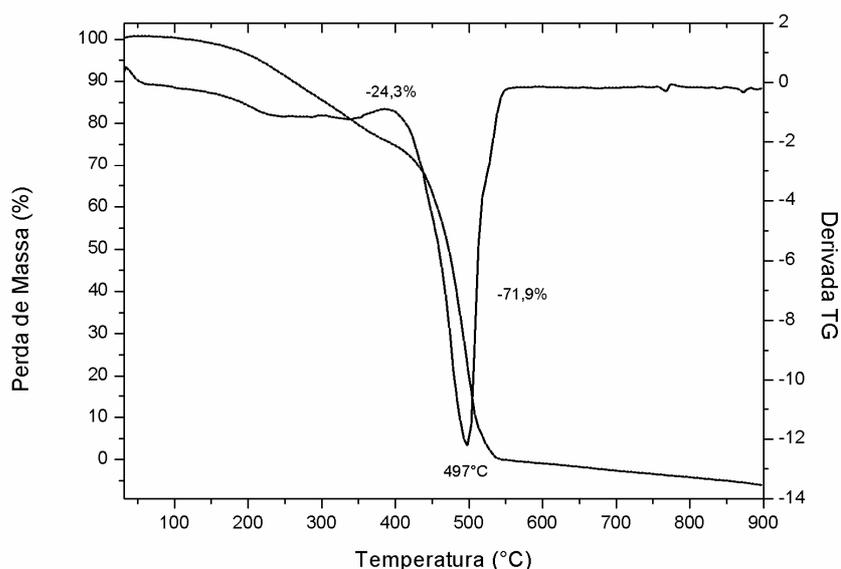


FIGURA 4.21 - Curva TG e DTG para o heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 1C.

TABELA 4.15 - Perdas de massa e temperaturas na curva TG e DTG para o heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1C.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
161-490		24,3	22,2	TPP + 2pyz
425-545	497	71,9	69,3	2 TPP + 2 Pc + 2 pyz

A perda de massa correspondente aos anéis macrociclos na tríade e aduto ocorreram na mesma faixa de temperatura, entre 489 a 550°C. Pode-se inferir, portanto, que a formação do heteropentâmero afeta a estabilidade térmica das unidades, visto que o comportamento para a perda de massa correspondente aos macrociclos foi afetado na faixa de temperatura estudada.

4.5.2 - Heteropentâmeros CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2C e 2D

A FIGURA 4.22 apresenta a curva termogravimétrica e a primeira derivada para a heterotríade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2. Foram observados dois eventos térmicos no intervalo de 400 a 900°C, listados na TABELA 4.16.

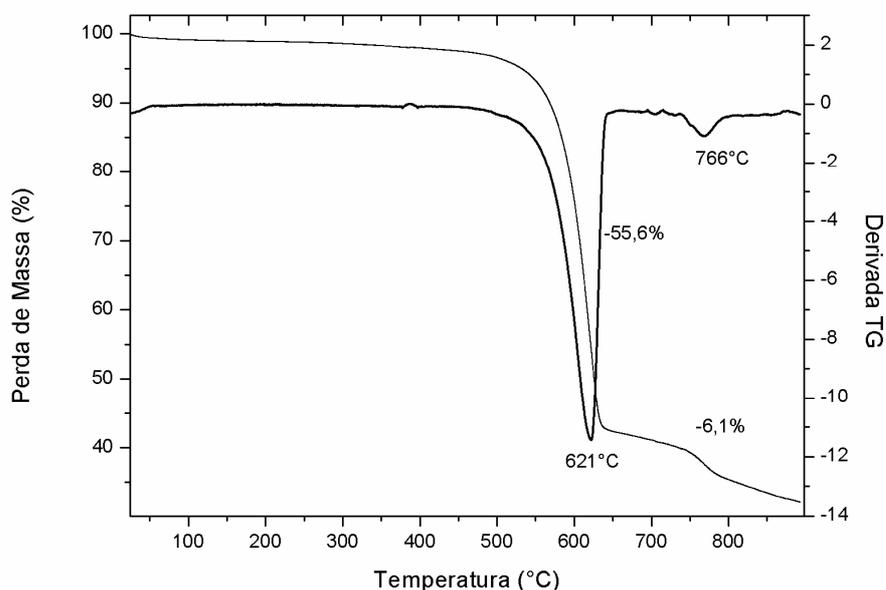


FIGURA 4.22 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica para a heterotriade CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc 2.

O primeiro evento térmico foi observado em 621°C com perda de massa de 55,6%, indicando a perda de massa correspondente a dois anéis macrociclos Pc e um ligante pirazina. Estudos anteriormente relatados em nosso laboratório demonstraram a ocorrência de degradação dos anéis de ftalocianina nesta faixa de temperatura, que para o macrociclo livre ocorre em 599°C[56], sendo que a temperatura mais elevada para a decomposição do anel macrociclo na heterotriade pode ser devido às interações entre as unidades na tríade. O segundo evento térmico em 766 °C com perda de massa de 6,1% pode ser devido à decomposição parcial do macrociclo porfirínico.

Pelos cálculos teóricos esperava-se uma perda de massa de 26,3% correspondente a decomposição parcial do anel porfirina e uma pirazina para o material orgânico não degradado. Entretanto, no limite de detecção do equipamento, cerca de 900 °C, 32% da amostra não havia sofrido a decomposição térmica não sendo possível detectar a decomposição do anel porfirina e do outro ligante pirazina, demonstrando uma alta estabilidade térmica do heterocomplexo.

TABELA 4.16 - Eventos térmicos e atribuições para as curvas TG e DTG da heterotriáde CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
461-674	621	55,6	56,0	2 Pc + pyz
716-823	766	6,1	7,3	2 pirróis

A análise térmica diferencial (DTA) consiste em medir a diferença de temperatura entre a amostra e referência, que estão sujeitas a mesma programação de temperatura[55]. A FIGURA 4.23 representa a curva DTA para a heterotriáde CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2.

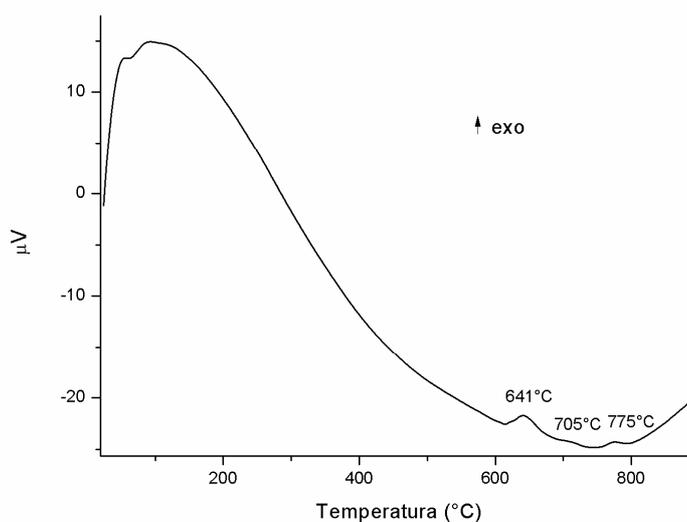


FIGURA 4.23 - Curva DTA para a heterotriáde CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc 2.

Na faixa de temperatura entre 600 a 800 °C foram observados três processos exotérmicos: o primeiro a 641 °C, o segundo a 705 °C e o terceiro a 775 °C relacionados à decomposição do material orgânico dos macrociclos porfirina e ftalocianina e dos ligantes pirazina, uma vez que ocorrem na mesma faixa de temperatura observada na curva TG. Pela curva DTA podemos observar que na faixa

de temperatura de 716-823 °C (curva TG) ocorrem na realidade dois processos térmicos diferentes.

A FIGURA 4.24 apresenta a curva termogravimétrica e a primeira derivada desta para o aduto (pyz)CoPc(py₂)CoTPP(py₂)CoPc(py₂) 2. Três eventos térmicos significativos, listados na TABELA 4.17, puderam ser observados para o aduto. A primeira perda de massa de 9,6% para o aduto ocorreu na faixa de temperatura entre 100 a 200 °C, sendo que esse evento pode estar relacionado à perda de 2,5 ligantes pirazina. Kubiak e colaboradores[57] estudaram adutos formados por zincoftalocianina com ligante pirazina e observaram a perda deste ligante na faixa entre 150 e 170°C. Greve[58] observou a perda de meio ligante pirazina nesta mesma faixa de temperatura, em 140 °C para o aduto CuCl-pirazina.

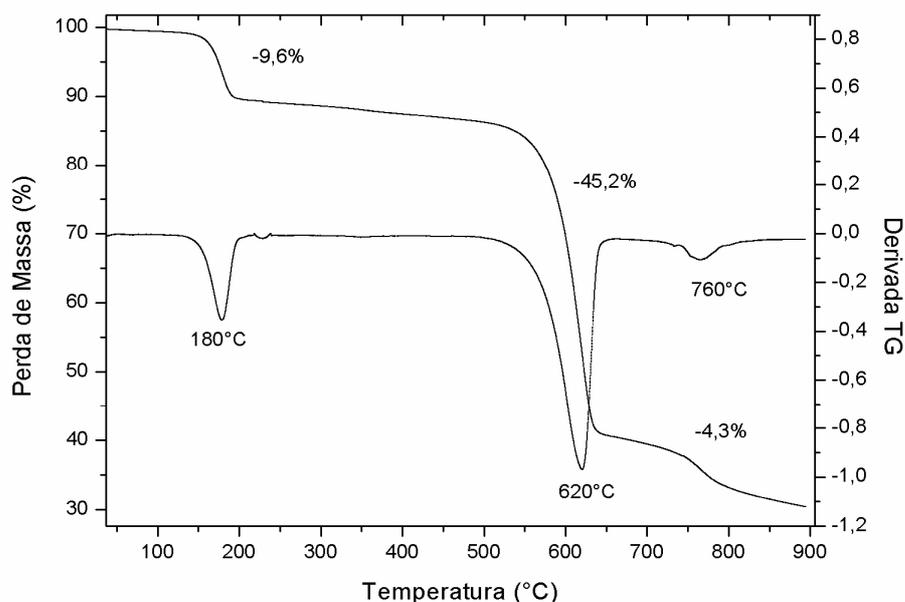


FIGURA 4.24 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o aduto (pyz)CoPc(py₂)CoTPP(py₂)CoPc(py₂) 2.

A segunda perda de massa de 45,2% foi observada na faixa de temperatura entre 420 a 642 °C, a temperatura de 620 °C, indica a perda de dois anéis ftalocianínicos em acordo com estudos prévios realizados em nosso laboratório[56].

TABELA 4.17 - Eventos térmicos na curva termogravimétrica e primeira derivada para o aduto (pyz)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy) 2.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
100-200	180	9,6	9,4	2,5 pyz
420-642	620	45,2	48,1	2 Pc
640-790	760	4,3	5,6	1,5 pyz

A terceira perda de massa de 4,3% na faixa de temperatura entre 640 °C a 790 °C pode estar associado à decomposição de 1,5 pirazina. Pode-se observar que a temperatura de decomposição destes ligantes ocorre muito acima daquela relatada em literatura[58,59]. A explicação para esta alta temperatura de saída observada em 760 °C pode estar relacionada à coordenação do ligante espaçador aos complexos porfirina e ftalocianina. A análise térmica para a heterotriade CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc 2 e aduto (pyzy)CoPc(pyzy)CoTPP(pyzy)CoPc(pyzy) 2 apresentaram a perda do macrociclo Pc na mesma temperatura, o que pode sugerir que o coordenação dos ligantes pirazina, não afeta a estabilidade térmica desses anéis.

A 900 °C observou-se que 30,5% em massa ainda não haviam sido decompostos termicamente. Pelos cálculos teóricos uma perda de 28,7% em massa seria esperada para a decomposição térmica do macrociclo TPP, indicando que esta unidade pode não ter sido decomposta na faixa de temperatura estudada.

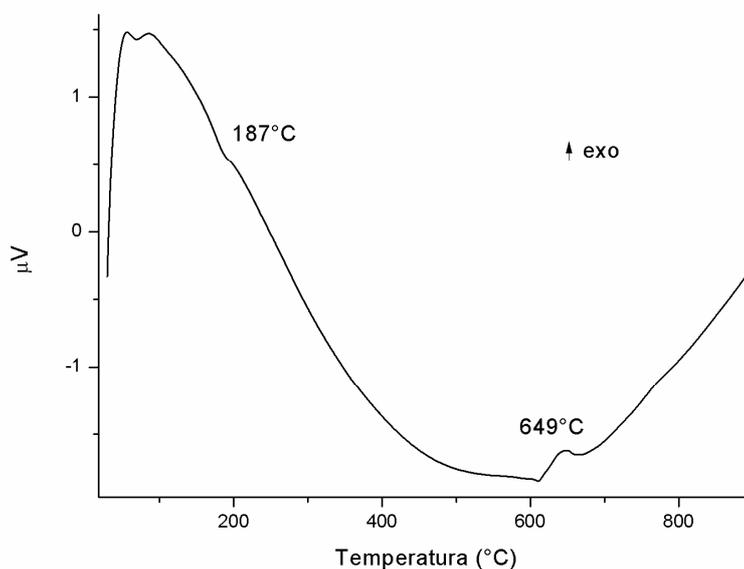


FIGURA 4.25 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o aduto (pyz)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)₂.

Dois picos foram observados na curva DTA para o aduto (FIGURA 4.25), um pico endotérmico em 187 °C que pode estar relacionado com a perda de 2,5 ligantes pirazina e outro a 649 °C exotérmico relacionado à perda de 1,5 ligante pirazina, observada na curva TG em 760 °C.

O efeito do aumento da cadeia foi acompanhado através de análise termogravimétrica para as duas frações do heteropentâmero. A FIGURA 4.26 apresenta a curva termogravimétrica (TG) e a primeira derivada da curva termogravimétrica para a fração 2C do heteropentâmero; a TABELA 4.18 apresenta os eventos térmicos apresentados nessas curvas.

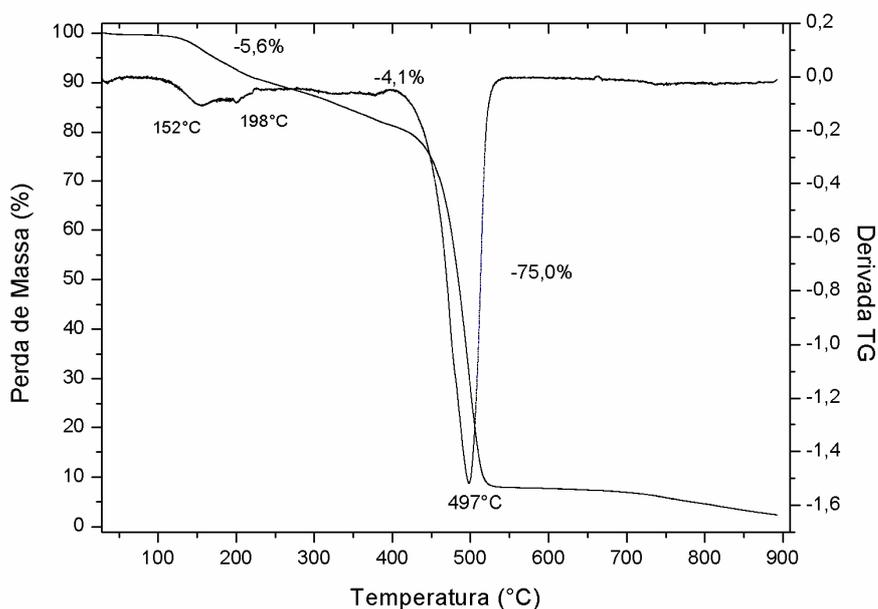


FIGURA 4.26 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o heteropentâmero CoTPP(pyrazine)CoPc(pyrazine)CoTPP(pyrazine)CoPc(pyrazine)CoTPP 2C.

O heteropentâmero 2C apresentou três eventos térmicos na curva TG: o primeiro na faixa de temperatura de 77 °C a 182 °C com perda de massa de 5,6%. Outra perda de massa de 4,1% foi observada na faixa de temperatura entre 184 °C a 244 °C. A primeira perda de massa corresponde a dois ligantes pirazina, seguido da perda de mais dois ligantes pirazina. A terceira perda de massa, 75%, na faixa de temperatura entre 376 °C e 590 °C corresponde, pelos cálculos teóricos, a perda do material orgânico.

TABELA 4.18 - Eventos térmicos observados na curva termogravimétrica (TG) para o heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2C.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
77 – 182	152	5,6	4,6	2 pyz + solvente
184 – 244	198	4,1	4,6	2 pyz
376 – 590	497	75,0	74,6	3 TPP+ Pc + 2 isoindol

Comparando-se o heteropentâmero 2C à heterotríade 2, pode-se observar que a saída dos ligantes pirazina não ocorre juntamente com a degradação dos macrociclos, conforme observado nas análises térmicas realizadas para a heterotríade. Também pode ser observado que a faixa de temperatura para decomposição dos macrociclos foi inferior ao da heterotríade e aduto, indicando uma menor estabilidade térmica com o aumento da cadeia para esta fração.

A análise térmica diferencial (DTA) também foi realizada para a fração 2C, e a curva pode é apresentada na FIGURA 4.27.

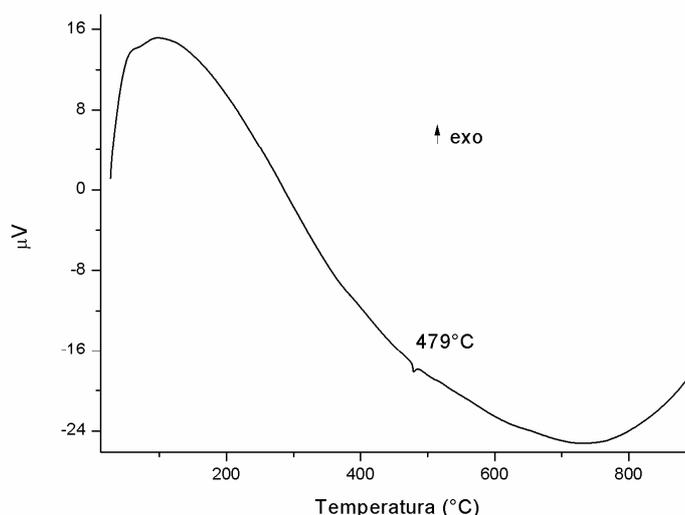


FIGURA 4.27 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o heteropentâmero CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP(py_z)CoPc(py_z)CoTPP 2C.

Somente um pico endotérmico na temperatura de 479 °C foi observado, correspondente a degradação dos macrociclos presentes nesta fração. Não puderam ser visualizados nenhum pico na curva DTA na mesma faixa de temperatura da perda dos ligantes pirazina observados na curva TG.

Um comportamento diferenciado para a fração 2D foi observado em relação à fração 2C. A FIGURA 4.28 apresenta a curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada (DTG) e na TABELA 4.19 estão listados os eventos térmicos.

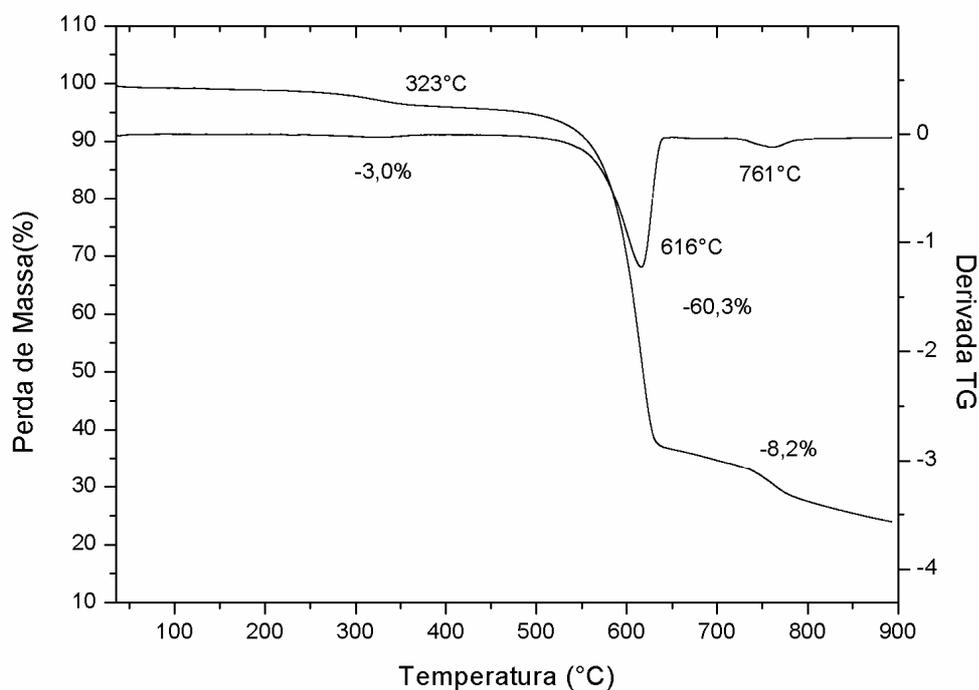


FIGURA 4.28 - Curva termogravimétrica e primeira derivada para o heteropentâmero CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP(py)CoPc(py)CoTPP 2D.

O primeiro evento térmico corresponde a uma perda de massa de 3,0% na faixa de temperatura entre 200 °C e 412 °C, correspondendo à perda de um ligante pirazina. O segundo evento térmico ocorreu na faixa de temperatura entre 453 °C até 686°C com perda de massa de 60,3%. Essa segunda perda, pelos cálculos teóricos, corresponde a três anéis porfirínicos e três ligantes pirazina.

TABELA 4.19 - Eventos térmicos na curva termogravimétrica (TG) para o heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2D.

Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa observada (%)	Perda de massa calculada (%)	Atribuição Tentativa
200 - 412	323	3,0	2,3	pyz
453 - 686	616	60,3	59,8	3 TPP + 3 pyz
696 - 818	761	8,2	7,8	2 isoindol

Observou-se que em 900 °C a decomposição térmica do composto foi incompleta restando 24% em massa, que pode estar ligado à perda de material orgânico proveniente dos dois macrociclos ftalocianínicos, que pelos cálculos corresponderia a 29,5 % em massa.

As duas frações de heteropentâmeros demonstraram diferenças em relação à estabilidade térmica do ligante espaçador. A temperatura de decomposição para o ligante pirazina ocorreu a temperatura mais elevada na fração 2D, do que para a fração 2C. Da mesma forma, a temperatura de decomposição dos macrociclos também foi observada em temperatura muito maior para a fração 2D. Este comportamento indica uma interação mais intensa entre os ligantes espaçadores e os complexos na fração 2D.

Na FIGURA 4.29 encontra-se a curva DTA para o heteropentâmero 2D.

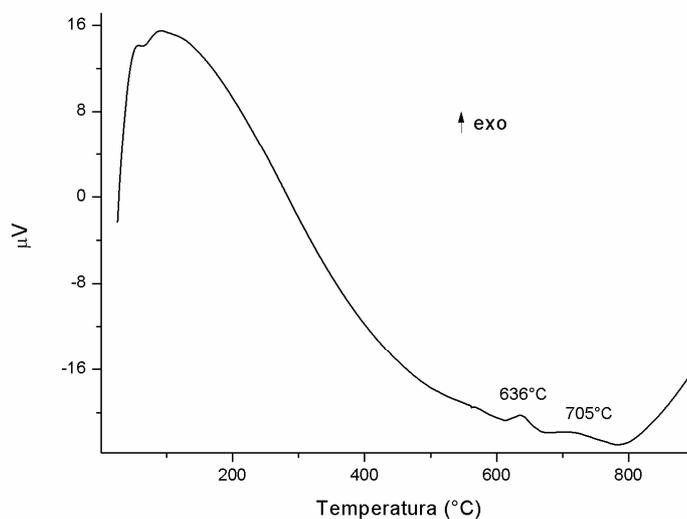


FIGURA 4.29 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 2D.

Enquanto a fração 2C apresentou somente um pico endotérmico em 479 °C a fração 2D apresentou dois picos exotérmicos nas temperaturas de 636 °C e 705 °C, demonstrando que estabilidade térmica dos macrociclos nas duas fração são diferenciadas.

5 - Conclusões

As sínteses dos complexos precursores CoPc e CoTPP obtiveram bons rendimentos, sem a formação de muitos subprodutos, obtendo portanto complexos com maior pureza. As modificações realizadas na purificação dos sistemas mistos demonstraram-se eficientes, simplificando essa etapa.

Duas sequências de heteropentâmeros foram sintetizadas CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc e CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP, obtendo diferentes frações que foram analisadas e comparadas com as heterotríades e adutos. Independentemente da sequência de macrociclos, todas as frações de heteropentâmeros provenientes das frações solúveis em 1,2-dicloroetano apresentaram em geral uma maior solubilidade nos solventes estudados, indicando que um arranjo similar entre estas frações.

Através da análise do espectro vibracional dos adutos (pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz) frações 1 e 2 foi possível demonstrar a coordenação de ligantes pirazina adicionais a heterotridade. Também pode ser demonstrada a extensão da cadeia após a formação do heteropentâmero pelo desaparecimento das absorções dos ligantes terminais.

Através da análise termogravimétrica for possível diferenciar o ligante pirazina terminal do ligante espaçador no heterocomplexo, corroborando com os resultados observados pela análise vibracional.

Entretanto, as diferentes frações dos heterocomplexos apresentaram diferenças de estabilidade térmica. A curva termogravimétrica para o aduto (pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz) 1 apresentou uma menor temperatura para a degradação dos ligantes terminais, indicando que estas podem estar mais fracamente ligadas aos complexos. Uma menor temperatura para a perda de massa dos ligantes pirazina também foi observada para a fração 2C em relação à fração 2D no heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP e decomposição dos macrociclos, sugerindo uma coordenação mais intensa entre ligantes pirazina e macrociclos na fração 2D..

A temperatura de perda de massa relativa aos macrociclos componentes do heteropentâmero CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP(pyz)CoPc(pyz)CoTPP 1C e 2C foi

alterada em relação à heterotriade, indicando que a estabilidade térmica dos macrociclos foi afetada após a formação do heteropentâmero.

Os espectros eletrônicos dos heteropentâmeros apresentaram bandas características das unidades componentes desses sistemas. Entretanto, foi possível observar que as diferentes frações apresentaram espectros eletrônicos diferenciados, indicando diferentes arranjos estruturais entre as unidades componentes em cada fração.

Os resultados obtidos nesse trabalho são pioneiros e contribuem para um melhor entendimento sobre sistemas mistos de ftalocianinas e porfirinas formados por arranjos face a face, ainda não muito explorados em literatura.

6- Referências Bibliográficas

- [1] Robens, E.; El Nokraschy, H. M.; Dabrowski, A.; “Energy & Climate”; *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska*; **9**; 2008; 95-110.
- [2] Fernandes, M. F. M.; Filgueiras, C. A. L.; “Um Panorama da Nanotecnologia no Brasil (e seus Macro-Desafios)”; *Química Nova*; **8**; 2008; 2205-2213.
- [3] Tannert, S.; Ermilov, E. A.; Vogel, J.O.; Choi, M.T.M.; Ng, D. K. P.; Röder, ; “The Influence of Solvent Polarity and Metalation on Energy and Electron Transfer in Porphyrin-Phthalocyanine Heterotrimers”; *J. Physical Chemistry B*; **111**; 2007; 8053-8062.
- [4] Martínez-Díaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T.; “Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics”; *Chemical Communications*; **46**; 2010; 7090-7108.
- [5] Araki, K.; Toma, H.E.; “ Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos”; *Química Nova*; **6**; 2002; 962-975.
- [6] Lipskier, J. F.; Tran-Thi, T. H.; “Supramolecular Assemblies of Porphyrins and Phthalocyanines Bearing Oppositely Charged Substituents. First Evidence of Heterotrimer Formation”; *Inorganic Chemistry*; **32**; 1993; 722-731.
- [7] Tran-Thi, T. H.; “Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties”; *Coordination Chemistry Reviews*; **160**; 1997; 53-91.
- [8] Ribeiro, M.G.; Liegel, R. M.; Azzellini, G. C.; “Supramolecular assemblies of a new class of nonplanar cationic metalloporphyrins and anionic metallophthalocyanines”; *Inorganica Chimica Acta*; **362**; 2009; 307–317.
- [9] Ali, H.; Lier, J. E. van; “An efficient method for the synthesis of C–C connected phthalocyanine–porphyrin oligomers”; *Tetrahedron Letters*; **50**; 2009; 1113–1116.
- [10] Zhao, Z.; Ozoemena, K. I.; Maree, D. M.; Nyokong, T.; “Synthesis and electrochemical studies of a covalently linked cobalt(II)phthalocyanine–cobalt(II) porphyrin conjugate”; *Dalton Transactions*; **7**; 2005; 1241-1248.
- [11] Ozoemena, K. I.; Nyokong, T.; “Novel amperometric glucose biosensor based on an ether-linked cobalt(II) phthalocyanine–cobalt(II) tetraphenylporphyrin pentamer as a redox mediator”; *Electrochimica Acta* ; **51**; 2006;5131–5136.
- [12] Ozoemena, K. I.; Zhao, Z.; Nyokong, T.; “Immobilized cobalt(II) phthalocyanine–cobalt(II)porphyrin pentamer at a glassy carbon electrode: Applications to efficient amperometric sensing of hydrogen peroxide in neutral and basic media”; *Electrochemistry Communications*; **7**; 2005; 679–684.
- [13] Jiang, J.; Ng, D. K. P.; “A Decade Journey in the Chemistry of Sandwich-Type Tetrapyrrolo-Rare Earth Complexes”; *Accounts of Chemical Research*; **42**; 2009; 79-88.
- [14] Wu, X.; Lv, W.; Wang, Q.; Wang, H.; Zhang, X.; Jiang, J.; Sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth double-decker complexes with decreased molecular symmetry of Cs: Single crystal structure and self-assembled nano-structure”; *Dalton Transactions*; **40**; 2011; 107-113.
- [15] Ma, P.; Chen, Y.; Sheng, N.; Bian, Y.; Jiang, J.; “ Synthesis, Characterization and OFET Properties of Amphiphilic Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato)europium(III) Complexes”; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **7**; 2009; 954–960.

- [16] Metz, J.; Hanack, M.; "Synthesis, Characterization, and Conductivity of (u-Cyano)(phthalocyaninato)cobalt(III)"; *J. American Chemical Society*; **105**; 1983; 828-830.
- [17] Kobel, W.; Hanack, M.; "Bisaxially Coordinated (phthalocyanato)ruthenium(II) compounds"; *Inorganic Chemistry*; **25**; 1986; 103-107.
- [18] Collman, J. P.; McDevitt, J. T.; Leidner, C. R.; Yee, I. G. T.; Torrance, J. B.; Littleld, W. A.; "Synthetic, Electrochemical, Optical, and Conductivity Studies of Coordination Polymers of Iron, Ruthenium, and Osmium Octaethylporphyrin"; *J. American Chemical Society*; **109**; 1987; 4606-4614.
- [19] Lo, P-C.; Leng, X.; Ng, D. K. P.; "Hetero-arrays of porphyrins and phthalocyanines"; *Coordination Chemistry Reviews*; **251**; 2007; 2334-2353.
- [20] Fortage, J.; Göransson, E.; Blart, E.; Becker, H-C; Hammarström, L.; Odobel, F.; "Strongly coupled zinc phthalocyanine–tin porphyrin dyad performing ultra-fast single step charge separation over a 34 Å distance"; *Chem Comm.*; **44**; 2007; 4629-4631.
- [21] Yedukondalu, M.; Ravikanth, M.; "Core-modified porphyrin based assemblies"; *Coordination Chemistry Reviews*; **255**; 2011; 547-573.
- [22] Cordeiro, M. R.; "Efeito do Ligante Espaçador nas Propriedades Eletrônicas de Heterotriades Formadas por Cobaltoftlocianina e Cobaltotetrafenilporfirina" Tese de Doutorado; 2009; São Carlos; 170p.
- [23] Wu, J. -S.; Chi, C. -Y; Wang, X. -H.; Zhao, X. -J, Li, J.; Wang, F. -S.; "Rapid electron propagation through molecular wire monolayers sandwiched between two gold electrodes"; *Synth. Met.*; **121**; 2001; 1269-1270.
- [24] Dong, T-Y; Lin, S-F.; Chen, C-P.; Yeh, S-W.; Chen, H-Y.; Wen, Y-S.; "Long-distance electronic interaction in a molecular wire consisting of a ferrocenyl–ethynyl unit bridging two [(n⁵-C₅H₅)(dppe)M] metal centers"; *Journal of Organometallic Chemistry*; **694**; 2009; 1529-1541.
- [25] Wenger, O. S.; "Long-range electron transfer in artificial systems with d⁶ and d⁸ metal photosensitizers"; *Coordination Chemistry Reviews*; **253**; 2009; 1439-1457.
- [26] Odobel, F.; Fortage, J.; "Extremely long-distance electron transfer in porphyrin or phthalocyanine systems directly functionalized by an oligo(phenyleneethynylene) spacer"; *C. R. Chimie*; **12**; 2009; 437-449.
- [27] D'a Rocha Gonsalves, A. M.; Varejão, J. M. T. B.; Pereira, M. M.; "Some new aspects related to the synthesis of meso-substituted porphyrins"; *J. Heterocyclic Chem*; **28**; 1991; 635-640.
- [28] Sugimoto, H.; Kuroda, K.; "The Cobalt Porphyrin-Lewis Base System: A Highly Selective Catalyst for Alternating Copolymerization of CO₂ and Epoxide under Mild Conditions"; *Macromolecules*; **41**; 2008; 312-317.
- [29] Kirin, I.S.; Moskalev, P.N.; Maskashev, Y.A.; "New complexes of phthalocyanines with rare-earth elements"; *Russ. J. Inorg. Chem.*; **12(3)**; 1967; 369.
- [30] Cordeiro, M. R.; "Síntese e caracterização de complexos mistos formados por ftalocianinas de zinco e cobalto e tetrafenilporfirina de zinco" Dissertação de Mestrado; 2002; São Carlos; 123p.
- [31] Kumar, A.; Maji, S.; Dubey, P.; Abhilash, G. J.; Pandey, S.; Sarkar, S.; " One-pot general synthesis of metalloporphyrins"; *Tetrahedron Letters*; **48**; 2007; 7287-7290.
- [32] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L.; " A simplified synthesis for meso-tetraphenilporphin."; *The Journal Of Organic Chemistry*; **32(2)**; 1967; 476.

- [33] Mirafzal, G. A.; Bosse, H. M.; Summer, J. M.; "An efficient method for the synthesis of manganese(III)meso-tetraarylporphyrins"; *Tetrahedron Letters*; **40**; 1999; 623-626.
- [34] Diel, B. N.; Inabe, T.; Jaggi, N. K.; Lyding, J. W.; Schneider, O.; Hanack, M.; Kannewurf, C.R.; Marks, T. J.; Schwartz, L. H.; "Cofacial Assembly of Metallomacrocycles as an Approach to Controlling Lattice Architecture in Low-Dimensional Molecular Solids. Chemical, Structural, Oxidation-State, Transport, and Optical Properties of the Coordination Polymer [Fe(phthalocyaninato)(p-pyrazine)]_n, and the Consequences of Halogen Doping"; *J. Am. Chem. Society*; **106**; 1984; 3207-3214.
- [35] Xu, N.; Goodrich, L. E.; Lehnert, N.; Powell, D.R.; Richter-Addo, G. B.; "Five- and six-coordinate adducts of nitrosamines with ferric porphyrins: Structural models for the type II interactions of nitrosamines with ferric cytochrome P450."; *Inorg. Chem.*; **49**; 2010; 4405-4419.
- [36] Berezin, B.D.; *Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines*, John Wiley & Sons, 1981, 286p.
- [37] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.; *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers, 1989, v.1, 436p.
- [38] Saini, G.S.S.; Sharma, S.; Kaur, S.; Tripathi, S.K.; Mahajan, C.G.; "Infrared spectroscopic studies of free-base tetraphenylporphine and its dication"; *Spectrochimica Acta Part A*; **61**; 2004; 3070-3076.
- [39] Boucher, L. J.; Katz, J. J.; "The infrared spectra of metalloporphyrins (4000 – 160 cm⁻¹)"; *J. American Chemical Society*; **89(6)**; 1967; 1340-1345.
- [40] Jones, D. H.; Hinman, A. S.; "In situ Infrared Spectroelectrochemical Studies of Tetraphenylporphyrin Complexes containing Manganese, Iron and Cobalt"; *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*; **9**; 1992; 1503-1508.
- [41] Thomas, D. W.; Martell, A. E.; "Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of Some p-Substituted Derivatives"; *J. Chem. Soc.*; **81(19)**; 1959; 5111- 5119.
- [42] 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.
- [43] Liu, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J.; "Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines"; *Spectrochimica Acta Part A*; **67**; 2007; 1232-1246.
- [44] Gaffo, L.; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N.; "Vibrational spectra and surface-enhanced resonance Raman scattering of palladium phthalocyanines evaporated films"; *J. Raman Spect.*; **33**; 2002; 833-837.
- [45] Choi, M. T. M.; Choi, C-F.; Ng, D. K. P.; "Assembling tetrapyrrole derivatives through axial coordination"; *Tetrahedron*; **60**; 2004; 6889-6894.
- [46] Li, X.-y.; Ng, D.K.P.; "Self-Assembly of meso-Pyridylporphyrins and Zinc Phthalocyanines Through Axial Coordination"; *Eur. J. Inorg. Chem.*; 2000, 1845-1848.
- [47] Tannert, S.; Ermilov, E. A.; Vogel, J. O.; Choi, M. T. M.; Ng, D. K. P.; Röder, B.; "The influence of solvent polarity and metalation on energy and electron transfer in porphyrin-phthalocyanine heterotrimers"; *J. Phys. Chem. B*; **111**; 2007; 8053-8062.
- [48] Ahn, T.K.; Yoon, Z.S.; Hwang, I-W; Lim, J.K.; Rhee, H.; Joo, T.; Sim, E.; Kim, S.K.; Aratani, N.; Osuka, A.; Kim, D.; "Effect of conformational heterogeneity on excitation energy transfer efficiency in directly meso - meso linked Zn(II) porphyrin arrays" *J. Physical Chemistry B*; **109** (2005) 11223-11230.

- [49] Stillman, M.J.; Thomson, A.J.; "Assignment of the charge transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the S=1 state of iron(II), phthalocyanines in solution; 1973; 790-804.
- [50] Unger, E.; Dreybrodt, W.; Schweitzer-Stenner, R.; "Conformational properties of nickel(II) meso-tetraphenylporphyrin in solution. Raman dispersion spectroscopy reveals the symmetry of distortions for a nonplanar conformer"; *J. Phys. Chem. A*; **101**; 1997; 5997-6007.
- [51] Klein B.; Berkowitz, J.; "Pyrazines. I. Pyrazine-N-oxides. Preparation and Spectral Characteristics"; *J. Am. Chem. Soc.*, **81(19)**; 1959; 5160-5166.
- [52] Stein, P.; Ulman, A.; Spiro, T.G.; "Resonance Raman spectra of S₂TPP, SSeTPP, Se₂TPP and H₂TPP: Extended tetraphenylporphyrin vibrational assignments and bonding effects"; *J. Phys. Chem.*; **88**; 1984; 369-374.
- [53] Burke, J.M.; Kincaid, J.R.; Spiro, T.G.; "Resonance Raman spectra and vibrational modes of iron (III) tetraphenylporphyrin μ - oxodimer. Evidence for phenyl interaction and lack of dimer splitting"; *J. Am. Chem. Soc.*; **100**; 1978; 6077-6083
- [54] Bao, M.; Wang, R.; Rintoul, L.; Liu, Q.; Arnold, D.P.; Jiang, J.; "Vibrational spectroscopy in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. Part 14. The infrared and Raman characteristics of phthalocyanine in "pinwheel-like" homoleptic bis[1,8,15,22-tetrakis(3-pentyloxy)phthalocyaninato] rare earth(III) double-decker complexes"; *Vib. Spectrosc.*; **40**; 2006; 47-54.
- [55] Bernal, C.; Couto, A. B.; Breviglieri, S. T.; Cavalheiro, E.T.G.; "Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC"; *Química Nova*; **25**; 2002; 849-855.
- [56] Cordeiro, M.R.; Moreira, W.C.; "Thermal behavior of tetrapyrrole derivatives and their mixed complexes"; *Thermochimica Acta*; **486**; 2009; 52-56.
- [57] Janczak, J.; Kubiak, R.; "Pyrazine control of the solid-state supramolecular chemistry of zinc phthalocyanines"; *Polyhedron*; **28**; 2009; 2391-2396.
- [58] Näther, C.; Je, I.; Greve, J.; "Synthesis and thermal properties of the inorganic-organic transition metal halogenides CuCl-pyrazine and Cu₂Cl₂-pyrazine"; *Polyhedron*; **20**; 2001; 1017-1022.