

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

**“SÍNTESE E INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS DE
ARRANJOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR
METALOPORFIRINAS E METALOFALOCIANINAS”**

Cristiane Cabral de Melo*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira

*** bolsista FAPESP/CAPES**

São Carlos - SP
2012

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

M528si

Melo, Cristiane Cabral de.

Síntese e investigações estruturais de arranjos supramoleculares formados por metaloporfirinas e metaloftalocianinas / Cristiane Cabral de Melo. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
99 f.

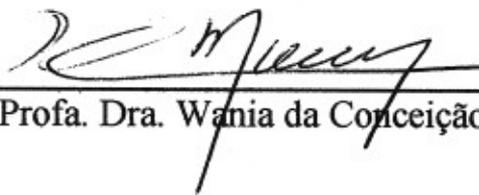
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química inorgânica. 2. Síntese. 3. Arranjos supramoleculares mistos. 4. Metaloporfirinas. 5. Metaloftalocianina. 6. Clatrato. I. Título.

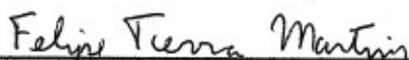
CDD: 546 (20^a)

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

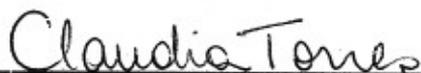
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata Cristiane Cabral de Melo, realizada em 29 de junho de 2012:



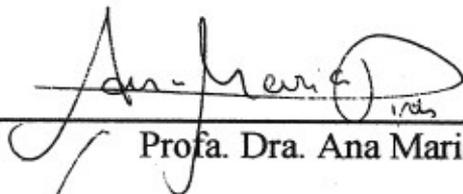
Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira



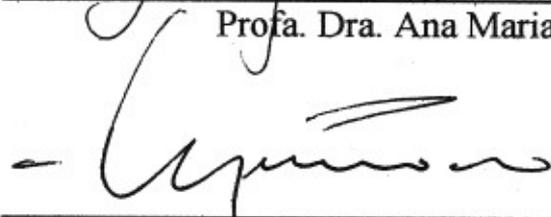
Prof. Dr. Felipe Terra Martins



Profa. Dra. Claudia Torres



Profa. Dra. Ana Maria Pires



Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda

“Eu nunca pude entender, Ilustríssimo Senhor, de onde originou-se o fato de que tudo aquilo que dos meus estudos achei conveniente publicar, para agradar ou servir aos outros, tenha encontrado em muitas pessoas uma certa animosidade em diminuir, defraudar e desprezar aquele pouco valor que, se não pela obra, ao menos pela intenção, eu esperava merecer”

Galileu Galilei (1564-1642)

Agradecimentos

A Deus, por ter iluminado meu caminho, pela força e coragem que me permitiram
sempre seguir adiante

À minha orientadora, prof. Dra. Wania da Conceição Moreira, por ter aceitado a
minha orientação, mesmo sabendo das minhas limitações, pela paciência e pelos
valiosos ensinamentos

A todos do Laquiss, Tássia, Rebecca, Thiago, Davi, Márcia, Camila (Pamis), pelo
acolhimento no grupo, amizade, apoio e principalmente, pelos inesquecíveis
momentos juntos

À minha família e amigos

Ao prof. Dr. Javier Ellena pelas medidas de difração de raios X

Ao prof. Dr. Aldo Eloízio Job pelas medidas de termogravimetria

Ao prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida pelas medidas de termogravimetria

A todos os professores, técnicos e secretárias da pós-graduação que de algum
modo me auxiliaram durante a minha permanência na UFSCar

Às agências de fomento FAPESP e CAPES pelo auxílio financeiro concedido

Lista de Abreviações

- ADN:** ácido desoxirribonucléico
- bpe:** trans-1,2-bis(4-piridil)etileno
- CoPc:** cobaltoftalocianina
- CoTPP:** (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato cobalto(II)
- CSD:** *Cambridge Structural Database*
- CuPc:** cobreftalocianina
- DMF:** dimetilformamida
- DTA:** análise térmica diferencial
- DTG:** termogravimetria derivada
- Homo:** orbital molecular ocupado de mais alta energia
- H₂TPP:** (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H-porfirina
- IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada
- i.v.:** infravermelho
- Lumo:** orbital molecular desocupado de mais baixa energia
- NiPc:** níquelftalocianina
- NiTPP:** (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato níquel(II)
- PtPc:** platinoftalocianina
- pz:** pirazina
- TG:** termogravimetria
- UV-VIS:** ultravioleta-visível

Lista de Tabelas

TABELA 1.5.2.1 – Valores de ϵ para diferentes transições de acordo com as regras de seleção	19
TABELA 3.1.1 – Reagentes e solventes utilizados.	30
TABELA 3.2.5.1 – Massa e quantidade de matéria usada na síntese das tríades....	36
TABELA 4.1.1 – Atribuição tentativa das bandas da CoTPP e NiTPP nos espectros vibracionais	46
TABELA 4.1.2 – Análise elementar da CoTPP.....	47
TABELA 4.2.1 – Atribuição tentativa das bandas da CoPc e NiPc nos espectros vibracionais	53
TABELA 4.2.2 – Análise elementar da CoPc.	54
TABELA 4.3.1 – Atribuição tentativa das bandas dos adutos CoPc(pz) ₂ e CoPc(bpe) ₂	58
TABELA 4.3.2 – Atribuição tentativa das bandas do aduto CoTPP(pz) ₂	60
TABELA 4.3.3 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto CoPc(pz) ₂	62
TABELA 4.3.4 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto CoPc(bpe) ₂	64
TABELA 4.3.5 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto CoTPP(pz) ₂	65
TABELA 4.3.6 – Análise elementar dos adutos.....	66
TABELA 4.4.1 – Análise elementar das tríades.	67
TABELA 4.4.2 – Atribuição tentativa das bandas das tríades	71
TABELA 4.4.3 – Perda de massa observada na curva TG obtida em N ₂ para a tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc	73
TABELA 4.4.4 – Perda de massa observada na curva TG obtida em ar sintético e N ₂ da tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP	75
TABELA 4.4.5 – Espectro eletrônico das tríades.	78
TABELA 4.5.1 – Dados de coleta e refinamento do solvato da CoTPP.	81
TABELA 4.5.2 – Geometria das interações intermoleculares operando na estrutura do solvato da CoTPP. D e A significam doadores e aceptadores de hidrogênio	87

Lista de Figuras

FIGURA 1.2.1 – Representação esquemática (a) do macrociclo porfirínico numerado de acordo com as regras da IUPAC e (b) de uma metaloporfirina	6
FIGURA 1.2.2 – Transições eletrônicas nas porfirinas de base livre (simetria D_{2h}) e metaladas (simetria D_{4h}).....	7
FIGURA 1.3.1 – Representação esquemática de uma metaloftalocianina numerada de acordo com as regras da IUPAC.....	8
FIGURA 1.3.2 – Diagrama dos níveis eletrônicos do anel ftalocianina	9
FIGURA 1.3.3 – Empacotamento cristalino das três formas polimórficas da CuPc; (a) forma α (triclínica), (b) forma β (monoclínica) e (c) forma γ (monoclínica)	10
FIGURA 1.4.1.1 – Representação esquemática de um dímero iônico formado pela ftalocianina tetrassulfonada e a tetrakis-(N-metilpiridil)porfirina usando como metal o zinco, cobre ou níquel	12
FIGURA 1.4.2.1 – Representação esquemática de sistemas tipo sanduíche constituídos por: (a) porfirinas e ftalocianinas (sistemas heterolépticos) e (b) porfirinas ou ftalocianinas (sistemas homolépticos)	13
FIGURA 1.4.2.2 – Estruturas cristalográficas de compostos tipo sanduíche; (a) $\text{Eu}(\text{Pc})[\text{D}(\text{NHC}_8\text{H}_{17})_2\text{PP}]$, $(\text{D}(\text{NHC}_8\text{H}_{17})_2\text{PP}) = 5,10\text{-di}(\text{fenil})\text{-}15,20\text{-di}(4\text{-octilamino-fenil})\text{porfirinato}$ e (b) $\text{Ho}_2(\text{Pc})(\text{TCIPP})_2$, (TCIPP = tetrakis-(4-clorofenil)porfirinato)...	14
FIGURA 1.4.3.1 – Estrutura cristalográfica de uma heterotríade sintetizada por Ng e colaboradores.....	15
FIGURA 1.4.3.2 – Representações de sistemas covalentemente ligados; (a) primeira heterodíade sintetizada e (b) heterodíade sintetizada por Sutton e Boyle	16
FIGURA 3.2.1.1 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H porfirina (H_2TPP)	32
FIGURA 3.2.3.1 – Síntese da cobaltoftalocianina (CoPc) e níquelftalocianina (NiPc)	33
FIGURA 3.2.4.1 – Esquema ilustrando os adutos formados.....	34
FIGURA 3.2.5.1 – Esquema ilustrando a sequência das tríades sintetizadas	35
FIGURA 3.2.5.2 – Esquema ilustrando as etapas de síntese e purificação das tríades	37
FIGURA 4.1.1 – Espectro eletrônico da porfirina de base livre (H_2TPP) em CH_2Cl_2	41

FIGURA 4.1.2 – Espectro eletrônico da CoTPP em tolueno	42
FIGURA 4.1.3 – Espectro eletrônico da NiTPP em tolueno	42
FIGURA 4.1.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a H ₂ TPP e CoTPP, na faixa de 4000 a 2000 cm ⁻¹	49
FIGURA 4.1.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a NiTPP ...	44
FIGURA 4.1.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a CoTPP	44
FIGURA 4.1.7 – Espectro Raman para a CoTPP	45
FIGURA 4.2.1 – Espectro eletrônico da CoPc em DMF	49
FIGURA 4.2.2 – Espectro eletrônico da NiPc em DMF	49
FIGURA 4.2.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a CoPc.....	51
FIGURA 4.2.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a NiPc.....	51
FIGURA 4.2.5 – Espectro Raman para a CoPc	52
FIGURA 4.2.6 – Espectro Raman para a NiPc.....	52
FIGURA 4.3.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho para a CoPc (I) e para os adutos CoPc(pz) ₂ (II) e CoPc(bpe) ₂ (III).....	56
FIGURA 4.3.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho para a CoTPP (I) e para o aduto CoTPP(pz) ₂ (II)	59
FIGURA 4.3.3 – Curvas TG, DTG e DTA para o aduto CoPc(pz) ₂ , obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N ₂ , com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.....	61
FIGURA 4.3.4 – Curvas TG e DTG para o aduto CoPc(bpe) ₂ , obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 950 °C em atmosfera dinâmica de N ₂ , com vazão de 25 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min	63
FIGURA 4.3.5 – Curvas TG e DTG para o aduto CoTPP(pz) ₂ , obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N ₂ , razão de aquecimento de 10 °C/min.....	65
FIGURA 4.4.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as tríades: NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (I), NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (II), NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP (III) e CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP (IV).....	69
FIGURA 4.4.2 – Curvas TG e DTG para a tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (tríade 1), obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 950 °C em atmosfera dinâmica de N ₂ , com vazão de 25 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min	72

FIGURA 4.4.3 – Curvas TG, DTG e DTA para a tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (tríade 2), obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.....	74
FIGURA 4.4.4 – Curvas TG, DTG e DTA para a tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (tríade 2), obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N ₂ , com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.....	75
FIGURA 4.4.5 – Espectro eletrônico das tríades 1, 2, 3 e 4 em tolueno na região de (a) 300 a 800 nm e (b) 480 a 780 nm.....	77
FIGURA 4.5.1 – Projeção da estrutura molecular do solvato da CoTPP	80
FIGURA 4.5.2 – Tipos de distorção características do macrociclo porfirínico. Diagrama mostrando os desvios calculados (em unidades de 0,01 Å) dos átomos do macrociclo em relação ao plano médio (b) para a estrutura tetragonal da CoTPP e (c) para o pseudopolimorfo da CoTPP	83
FIGURA 4.5.3 – Representações do empacotamento cristalino do solvato da CoTPP: (a) vista do plano cristalográfico (220) ilustrando uma interação intermolecular do tipo C-H...π. Projeções ao longo dos eixos a (b) e c (c)	86
FIGURA 4.5.4 – (a) Empacotamento cristalino do solvato da CoTPP ao longo do eixo a indicando os canais preenchidos por moléculas de diclorometano. (b) Principais interações intermoleculares operando na estrutura do solvato da CoTPP (somente os hidrogênios envolvidos em interações são exibidos).....	88

Resumo

SÍNTESE E INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS DE ARRANJOS SUPRAMOLECULARES FORMADOS POR METALOPORFIRINAS E METALOFALOCIANINAS. Essa tese envolve a síntese e a caracterização de quatro heterotriades constituídas por metalotetrafenilporfirinas (CoTPP e NiTPP) e metalofalocianinas (CoPc e NiPc) usando pirazina (pz) e trans-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) como ligantes espaçadores. As seguintes sequências foram investigadas: NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP, NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP e CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP. Todas as triades foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta-visível. Algumas delas foram analisadas por termogravimetria, análise térmica diferencial e análise elementar. Os espectros no ultravioleta-visível e no infravermelho das triades mostraram bandas de absorção características dos dois macrociclos. Os dados da análise elementar exibiram uma boa correlação com a estequiometria proposta para esses arranjos. A triade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP teve a sua estequiometria confirmada por análise elementar e termogravimétrica. Além desses resultados, essa tese também reporta a estrutura cristalográfica de um novo pseudopolimorfo da cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP) obtido por difração de raios X por monocristal. Esse solvato não estequiométrico cristalizou no grupo espacial $P\bar{1}$ com parâmetros de cela distintos da forma não solvatada da CoTPP, a qual em geral, assim como outras metalotetrafenilporfirinas, tendem a cristalizar no grupo espacial tetragonal $I4_2d$. Além das diferenças conformacionais adotadas pelo macrociclo, as formas triclinica e tetragonal da CoTPP também diferem em relação a orientação das fenilas. A análise do empacotamento cristalino desse pseudopolimorfo revelou a formação de infinitos canais paralelos ao eixo *a*, preenchidos por moléculas do solvente diclorometano, constituindo o primeiro clatrato de CoTPP reportado na literatura.

Palavras-chave: Metalotetrafenilporfirinas; Metalofalocianinas; Arranjos tetrapirrólicos mistos; Clatrato

Abstract

SYNTHESES AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF SUPRAMOLECULAR ARRAYS FORMED BY METALLOPORPHYRINS AND METALLOPHTHALOCYANINES.

This thesis involves the syntheses and characterization of four heterotriads formed by metallotetraphenylporphyrins (CoTPP and NiTPP) and metallophthalocyanines (CoPc and NiPc) using pyrazine (pz) and *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe) as spacer ligands. The following sequences: NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP, NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP and CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP were investigated. All triads were analyzed by infrared and ultraviolet-visible spectroscopy and some of them were characterized by elemental analysis, thermogravimetry and differential thermal analysis. The infrared and electronic spectra of the triads showed characteristic absorption bands of the two macrocycles. The elemental data are in a good agreement with the proposed stoichiometry of these arrays. The triad NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP had its stoichiometry confirmed via thermogravimetry and elemental analysis. Besides these results, this thesis also reports the crystal structure of a new pseudopolymorph of cobalt tetraphenylporphyrin (CoTPP) obtained by single-crystal X-ray diffraction. This non-stoichiometric solvate crystallized in the space group $P\bar{1}$ with unit cell parameters distinct from the non-solvated CoTPP, which in general, like others metallotetraphenylporphyrins, tends to crystallize in the tetragonal space group $I4_2d$. The triclinic and tetragonal forms differ with respect to the conformation adopted by the macrocycle and also in the phenyl orientation. Crystal packing analysis of this pseudopolymorph revealed the presence of infinite channels along the *a* axis that are filled by dichloromethane solvent molecules, which represents therefore the first clathrate of CoTPP reported in the literature.

Keywords: Metallotetraphenylporphyrins; Metallophthalocyanines; Mixed tetrapyrrolic arrays; Clathrate

Sumário

1 – Introdução	1
1.1 – Aspectos gerais	1
1.2 – As porfirinas	5
1.3 – As ftalocianinas.....	8
1.4 – Sistemas supramoleculares de porfirinas e ftalocianinas	11
1.4.1 - Sistemas iônicos	12
1.4.2 - Sistemas tipo sanduíche	12
1.4.3 - Sistemas covalentemente ligados.....	15
1.5 – Aspectos gerais das técnicas de caracterização	17
1.5.1 – Análise elementar CHN.....	17
1.5.2 – Espectroscopia no ultravioleta-visível	18
1.5.3 – Espectroscopia no infravermelho e Raman.....	19
1.5.4 – Análise térmica.....	23
1.5.5 – Difração de raios X em monocristal.....	24
2 - Objetivos	28
3 – Procedimento experimental.....	30
3.1 – Reagentes e solventes utilizados e métodos de purificação.....	30
3.2 – Sínteses.....	31
3.2.1 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H porfirina (H ₂ TPP)	31
3.2.2 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato cobalto(II), (CoTPP), e da (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato níquel(II), (NiTPP)	32
3.2.3 – Síntese da cobaltoftalocianina (CoPc) e níquelftalocianina (NiPc).....	33
3.2.4 – Síntese dos adutos: CoPc(pz) ₂ , CoTPP(pz) ₂ e CoPc(bpe) ₂	34
3.2.5 – Síntese dos complexos mistos (tríades).....	35
3.3 - Técnicas de caracterização	38
3.3.1 – Análise elementar CHN.....	38
3.3.2 – Espectroscopia no ultravioleta-visível	38
3.3.3 – Espectroscopia no infravermelho	39
3.3.4 – Espectroscopia Raman	39

3.3.5 – Análise térmica: termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)	39
3.3.6 – Difração de raios X em monocristal.....	40
4 – Resultados e discussão.....	41
4.1 – Porphirinas e metaloporphirinas: H ₂ TPP, CoTPP e NiTPP	41
4.2 – Metaloftalocianinas: CoPc e NiPc.....	48
4.3 – Adutos: CoPc(pz) ₂ , CoPc(bpe) ₂ e CoTPP(pz) ₂	55
4.4 – Tríades.....	67
4.5 – O pseudopolimorfo: CoTPP · 0,8 CH ₂ Cl ₂	80
5 - Conclusões	89
6- Referências bibliográficas	91
7- Anexo	97

1 – Introdução

1.1 – Aspectos gerais

Em 11 de novembro de 1989, Donald M. Eigler e Erhard. K. Schweizer conseguiram escrever, usando 35 átomos de xenônio dispostos na superfície (110) de níquel, as letras I, B e M formando o logótipo da companhia para a qual trabalhavam, a “International Business Machines”. Pela primeira vez, foi possível mover e posicionar átomos individualmente, o que, embora ainda parecesse distante de um uso comercial, demonstrava o surgimento de uma nova era, a da nanotecnologia ^[1].

Historicamente, esse conceito apareceu pela primeira vez em uma apresentação proferida pelo físico Richard Phillips Feynman (ganhador do prêmio Nobel de Física de 1965 por seus estudos em eletrodinâmica quântica) durante a reunião anual da Sociedade Americana de Física, em 26 de Dezembro de 1959. Em sua apresentação, intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*” (Há muito espaço lá embaixo), Feynman mencionou a possibilidade de escrever todos os 24 volumes da enciclopédia britânica em uma cabeça de alfinete ^[2]. De acordo com Feynman ^[2], embora naquela época ainda não houvessem equipamentos adequados para isto, as leis da física não restringiam a síntese e o controle de materiais na escala nanométrica através da manipulação individual de átomos, o que aliás, só se tornou factível após a descoberta do microscópio eletrônico de tunelamento, em 1981, por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, ambos do centro de pesquisa da IBM de Zurich ^[1]. Esse foi o primeiro instrumento capaz de produzir imagens de superfícies com resolução atômica, todavia, era necessário que as amostras fossem condutores ou semicondutoras. Essa limitação foi solucionada em 1986, por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber, com o desenvolvimento do microscópio de força atômica ^[3].

Por definição, nanociência é “*o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais nas escalas atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior*”, enquanto

nanotecnologias são “o design, a caracterização, a produção e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho na escala nanométrica” [4]. Um nanômetro equivale a um bilionésimo do metro (1 nm = 1/1.000.000.000 m), sendo 10.000 vezes menor que o diâmetro de um fio de cabelo humano. Um nanômetro cúbico (1nm³) corresponde aproximadamente a 20 vezes o volume de um átomo [5].

Embora o conceito de nanotecnologia tenha surgido apenas no século XX, a humanidade já aplicava inconscientemente a nanotecnologia no desenvolvimento de vários materiais. Um exemplo é a taça de Licurgo, confeccionada no século IV d.C. com nanopartículas de ouro adicionadas a matéria-prima do vidro. Este tipo de vidro ficou conhecido como “vidro rubi” devido a sua coloração vermelha. No século XIX, Michael Faraday mostrou que o tamanho das partículas de ouro influenciava na absorção da luz e conseqüentemente, na coloração. Dessa forma, várias cores podiam ser obtidas desde que houvesse um controle da distribuição do diâmetro das nanopartículas de ouro [6].

Em sua essência, a nanotecnologia está na habilidade de trabalhar a nível atômico para desenvolver estruturas maiores com uma nova organização molecular. A nanotecnologia envolve a produção e a aplicação dessas nanoestruturas nas diversas áreas da ciência e tecnologia (física, química, biologia, medicina e engenharia), assim como a integração dessas nanoestruturas em sistemas ou dispositivos maiores [4,5].

Nanoestruturas podem ser preparadas usando a abordagem “*bottom-up*” (de baixo para cima) ou “*top-down*” (de cima para baixo) [7]. A abordagem “*top-down*” parte do macro para o nano e envolve a retirada de material de uma peça macroscópica, em geral por processos de litografia, moldando a nanoestrutura desejada. Essa abordagem é muito utilizada na fabricação de sistemas nanoeletromecânicos. Outro exemplo é a obtenção do grafeno a partir de uma peça macroscópica de grafite. Por sua vez, na abordagem “*bottom-up*”, os átomos ou moléculas funcionam como blocos de construção, pelos quais é possível montar diversas nanoestruturas, agrupando cada átomo ou molécula em uma posição específica. Dentro do contexto “*bottom-up*”, a química supramolecular desempenha um papel crucial, uma vez que esta se baseia no desenvolvimento de entidades de extrema complexidade a partir da associação de moléculas visando obter

funcionalidades e propriedades específicas ^[6]. Como blocos construtores, as moléculas se destacam perante os átomos por uma série de razões: (1) moléculas são espécies estáveis, (2) a natureza utiliza-se de moléculas, e não de átomos, para montar os nanodispositivos e as nanoestruturas responsáveis pela manutenção da vida, (3) moléculas podem se agrupar por meio de associações espontâneas ou serem conectadas umas as outras através de ligações covalentes e (4) moléculas por si só exibem diferentes formas e propriedades ^[7,8].

Diferente da química tradicional, a química supramolecular envolve a investigação de complexos de coordenação e também de sistemas moleculares no qual as espécies químicas estão unidas por forças intermoleculares, e não por ligações covalentes. As forças intermoleculares podem ser interações iônicas, ligações de hidrogênio, incluindo as ligações de hidrogênio não-clássicas, interações hidrofóbicas, interações cátion- π e π - π ^[9,10]. Embora a energia de cada uma dessas interações seja relativamente baixa, seu efeito cumulativo resulta em uma forte interação. Nas primeiras publicações científicas dessa área era muito comum a utilização do termo receptor molecular e substrato para denominar as espécies químicas envolvidas na ligação. Essa terminologia deriva da relação entre os receptores biológicos, como é o caso das enzimas, com os seus respectivos substratos. Atualmente, o termo em inglês “*host-guest*” (hospedeiro-convidado) tem sido utilizado com frequência principalmente nas publicações envolvendo macrociclos (“*host*”) e pequenas moléculas ou íons (“*guest*”) ^[9,10].

A ligação entre duas moléculas, ou seja, entre o receptor e o substrato, envolve um processo de reconhecimento molecular; um processo envolvendo ambos, ligação e seleção de substratos por um determinado receptor com um propósito, e não como uma casualidade. O reconhecimento molecular é uma questão de armazenamento e leitura da informação química a nível supramolecular. Tal informação pode ser armazenada na estrutura do receptor, mais especificamente, em seus sítios de ligação (número, forma, natureza eletrônica) e também em sua superfície (disposição espacial dos sítios). Portanto, para que haja o reconhecimento molecular é necessário que o substrato possua características geométricas e eletrônicas complementares ao do receptor, com sítios de interações que possibilitem cooperativamente o contato entre as duas moléculas ^[9].

Três décadas após Charles J. Pederson, Donald J. Cram e Jean-Marie Lehn serem laureados com o prêmio Nobel de Química de 1987 por seus estudos sobre as bases químicas do reconhecimento molecular, a química supramolecular se estabelece como uma importante e interdisciplinar área da ciência, incorporando vários conhecimentos da física e também da biologia ^[9]. Um exemplo clássico de como a natureza utiliza-se da química supramolecular está na formação da dupla hélice das moléculas de ADN. As duas fitas são unidas por ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas guanina (G) e citosina (C), timina (T) e adenina (A). Guanina interage seletivamente com a citosina formando um complexo muito mais estável que o complexo G-T, porque no complexo G-C três ligações de hidrogênio são formadas, enquanto no complexo G-T seria possível apenas a formação de uma. De forma análoga, adenina interage seletivamente com a timina, uma vez que nenhuma ligação de hidrogênio seria formada caso a base nitrogenada fosse a citosina ^[11]. Inspirados por esses processos biológicos de auto-organização e automontagem, os químicos começaram a utilizar-se da estratégia de modificar as moléculas de interesse, durante a etapa de síntese, acoplando a elas grupos de reconhecimento ou conectores que permitissem gerar associações espontâneas e, por conseguinte, as nanoestruturas organizadas. De fato, para que isto ocorra, dois tipos de componentes são necessários: os ativos e os estruturais ou conectores. Os componentes ativos são aqueles responsáveis pela realização das etapas que levam a execução de uma determinada função, ou seja, emissão ou absorção de luz, transferência de íons, elétrons e etc. Por outro lado, os componentes estruturais são necessários para organizar os componentes ativos no espaço em diferentes maneiras ^[12,13].

Dentro da química inorgânica e utilizando-se como exemplo as porfirinas destacam-se os trabalhos de Fleischer e colaboradores ^[12,14], os quais mostraram que a introdução de grupos coordenantes como substituintes piridínicos em número e posição específica na porfirina é que controlava o tipo de arranjo; a mistura da zincotetrafenilporfirina com a 5-(4-piridil)-10,15,10-trifenilporfirina conduzia à formação de dímeros, enquanto a mistura com a 5,15-di(4-piridil)-10,20-difenilporfirina conduzia à formação de trímeros.

De uma forma geral, pode-se dizer que as nanoestruturas baseadas em compostos tetrapirrólicos encontram uma ampla aplicabilidade em diversos

campos da ciência: medicina (terapia fotodinâmica), química (nanocatalisadores, filmes), eletrônica (nanosensores, nanoleds, dispositivos moleculares conversores de luz) e etc ^[13].

Atualmente, vários tipos de dispositivos moleculares conversores de luz vêm sendo preparados e estudados, principalmente os sistemas supramoleculares formados por porfirinas e metais de transição e também por uma mistura de porfirinas e ftalocianinas, devido à capacidade que essas moléculas possuem de absorverem luz na região do visível e do ultravioleta ^[15].

1.2 – As porfirinas

As porfirinas são compostos tetrapirrólicos cíclicos, nos quais os quatro grupos pirróis (C_4H_4NH) estão unidos através de grupos metino ($=CH-$) (Figura 1.2.1(a)) ^[16]. Podem ser encontradas nos seres vivos como grupo prostético de várias enzimas, como é o caso do grupo heme (um complexo ferroporfírico sem o qual a enzima hemoglobina é incapaz de exercer a função de transporte de moléculas de O_2), ou sintetizadas ^[17]. A substituição dos hidrogênios dos carbonos *meso* (Figura 1.2.1(b)) confere uma maior estabilidade ao anel, levando às porfirinas substituídas. A substituição dos prótons por grupos fenilas permite a obtenção da tetrafenilporfirina (H_2TPP). A primeira síntese de H_2TPP foi descrita por Rothmund em 1935 através da reação de condensação do pirrol e benzaldeído e apresentava rendimento muito baixo, em torno de 10%, além de contaminação pelo subproduto clorina ^[18]. Desde esse período, novas rotas sintéticas vêm sendo desenvolvidas, tanto para a síntese de porfirinas simétricas (com os quatro substituintes iguais) quanto assimétricas.

Em sua forma base livre, a porfirina é considerada um ligante dianiônico. Devido as dimensões do anel, que possui um raio de aproximadamente 70 pm, e ao efeito quelato, a porfirina é capaz de coordenar metais de transição de diferentes estados de oxidação (Figura 1.2.1(b)) sendo que o tamanho do cátion influencia a conformação e a estabilidade da metaloporfirina ^[16].

O sistema conjugado das porfirinas possui 22 elétrons π , mas somente 18 deles contribuem para a aromaticidade, de acordo com a regra de Hückel ($4n+2$,

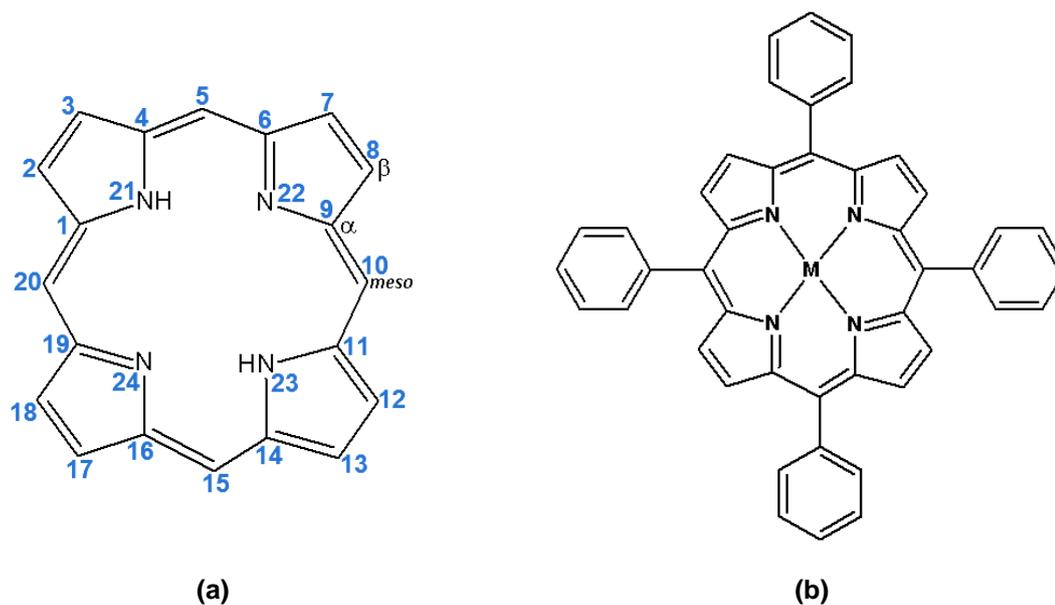


FIGURA 1.2.1 – Representação esquemática (a) do macrociclo porfirínico numerado de acordo com as regras da IUPAC e (b) de uma metaloporfirina ^[16].

onde $n = 4$), o que confere às porfirinas a capacidade de absorverem luz intensamente na região do visível e conseqüentemente uma coloração característica (púrpura). Aliás, o próprio nome porfirina exemplifica isto, uma vez que a palavra deriva do grego *porphura* que era usado para descrever a cor púrpura ^[16].

O espectro eletrônico das porfirinas de base livre (simetria D_{2h}) é caracterizado pela presença de cinco bandas de absorção, uma de alta intensidade ($\epsilon \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}/\text{M}$) na região de 390-425 nm, denominada banda Soret ou banda B e outras quatro, na região de 480-700 nm e absortividades molares (ϵ) cerca de dez vezes menores que a banda Soret, denominadas bandas Q ^[16].

A primeira teoria para explicar essas transições surgiu em 1960 por Martin Gouterman com o modelo dos quatro orbitais de fronteira. De acordo com Gouterman, as bandas de absorção provêm de transições entre dois orbitais π Homo e dois orbitais π^* Lumo, de forma que a identidade do centro metálico e os substituintes do anel afetam a energia dessas transições. Na Figura 1.2.2 estão representadas as transições eletrônicas para as porfirinas e também para as metaloporfirinas.

A inserção do metal dentro do anel porfirínico promove o aumento da simetria (D_{4h}) e o desaparecimento de duas bandas Q. O modelo assume que os

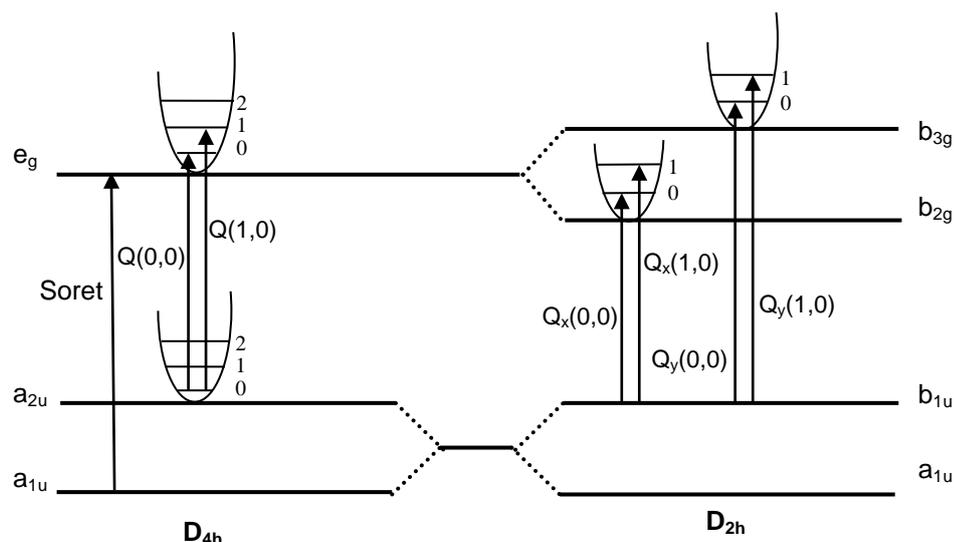


FIGURA 1.2.2 – Transições eletrônicas nas porfirinas de base livre (simetria D_{2h}) e metaladas (simetria D_{4h}) [16].

orbitais Homo a_{1u} (π) e a_{2u} (π) estão completamente preenchidos e que os orbitais Lumo e_g (π^*) estão desocupados, sendo a banda Soret correspondente a uma transição $a_{1u} \rightarrow e_g$ e as bandas Q, para a simetria D_{4h} , referente às transições do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital excitado e_g . Com a diminuição da simetria (porfirina base livre – D_{2h}) há o desdobramento da transição $a_{2u} \rightarrow e_g$ em suas componentes nas direções y e x e o aparecimento de quatro bandas Q formadas pelas transições $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ e $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ [16,19].

O espectro de absorção das metaloporfirinas pode ser dividido em dois grupos, sendo o primeiro constituído por metaloporfirinas contendo íons metálicos com configuração eletrônica de camada fechada (d^0 ou d^{10}), como o zinco, nos quais os orbitais $d\pi$ (d_{xz} e d_{yz}) são energeticamente mais baixos e o segundo, por aquelas onde os íons metálicos possuem os orbitais $d\pi$ parcialmente preenchidos (d^m onde $m = 6-9$). Para o primeiro grupo não há uma variação na energia envolvendo as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, contudo, para o segundo grupo, observa-se uma interação significativa dos orbitais $d\pi$ do metal com o orbital π^* do macrociclo (retrodoação), o que ocasiona um aumento na energia de separação do orbital π em relação ao orbital π^* provocando um deslocamento hipsocrômico das absorções eletrônicas [19].

1.3 – As ftalocianinas

Ao contrário das porfirinas, as ftalocianinas não podem ser encontradas na natureza sendo descobertas acidentalmente em 1907 por Braun and Tcherniac, na South Metropolitan Gas Company em Londres, como um subproduto da síntese da *o*-cianobenzamida reagindo-se ftalamida e anidrido acético. Contudo, somente a partir de 1930, no laboratório do Prof. Reginald P. Linstead (Imperial College of Science and Technology of London), é que essa substância foi sistematicamente investigada. Linstead e colaboradores não só nomearam esse novo composto como também determinaram a estrutura molecular de uma ftalocianina de base livre usando apenas métodos químicos. O nome ftalocianina, em inglês phthalocyanine, foi concebido como uma combinação do prefixo *phthal*, originalmente do grego *naphta* (óleo de rocha), para enfatizar a associação com seus vários precursores derivados do ácido ftálico, e a palavra grega *cyanine* (azul escuro) [20,21].

Do ponto de vista estrutural, as ftalocianinas são muito similares às porfirinas, sendo formadas por quatro unidades isoindol (C_8H_6NH) ligados por átomos de nitrogênio na posição aza. Assim como as porfirinas, a substituição dos átomos de hidrogênio centrais por um íon metálico leva a formação das ftalocianinas metálicas (Figura 1.3.1) [20,21,22].

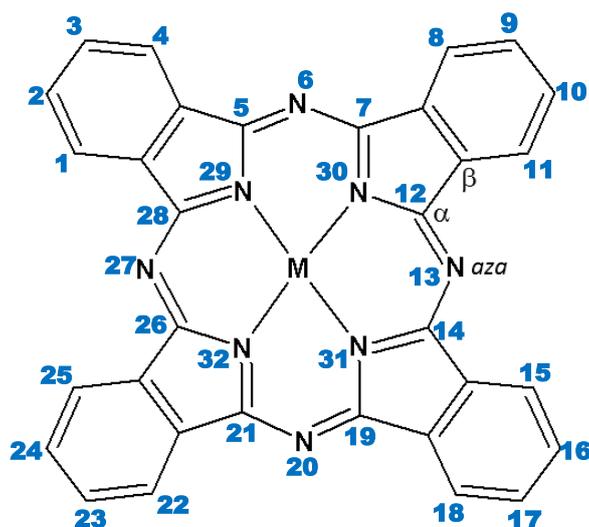


FIGURA 1.3.1 – Representação esquemática de uma metaloftalocianina numerada de acordo com as regras da IUPAC [21].

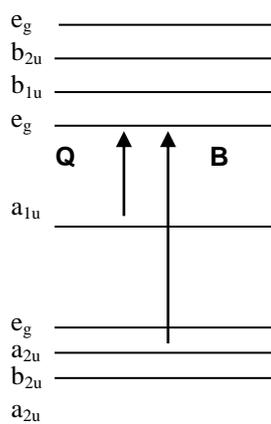


FIGURA 1.3.2 - Diagrama dos níveis eletrônicos do anel ftalocianina ^[21].

Inicialmente, Linstead ficou impressionado com a alta estabilidade térmica que estes complexos apresentavam, obtendo os primeiros cristais por sublimação à baixa pressão sob atmosfera de CO₂ em temperaturas superiores a 500 °C. Os cristais, por sua vez, foram enviados para o cristalógrafo J. Monteath Robertson do laboratório de pesquisa Davy Faraday do Royal Institution que determinou a estrutura cristalina de três desses complexos: CuPc, NiPc e PtPc. Esta foi a primeira vez que uma estrutura cristalográfica pertencente a esta classe de composto pode ser resolvida por métodos diretos. Desde então, muitas outras estruturas cristalográficas de ftalocianinas vêm sendo reportadas ^[20,22].

As ftalocianinas também apresentam um comportamento aromático, devido aos 18 elétrons π do seu anel macrociclo, e espectro eletrônico característico. A banda mais intensa, conhecida como banda Q ($\epsilon \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}/\text{M}$), aparece na região de 600 a 700 nm e é referente às transições $a_{1u} \rightarrow e_g^*$. Também é a responsável pela coloração azulada desses compostos. A banda Q é acompanhada por bandas fracas próximas de 600 nm atribuídas como sobretons vibracionais dessa banda. A banda Soret ou banda B aparece na região de 300 a 400 nm e é referente à transição de um nível $a_{2u} \rightarrow e_g^*$. Estas bandas são atribuídas às transições do orbital π Homo para o orbital π^* Lumo do macrociclo (Figura 1.3.2) ^[21,23].

As ftalocianinas apresentam várias formas polimórficas. De acordo com Barth ^[24], o polimorfismo inclui qualquer diferença encontrada nas formas cristalinas

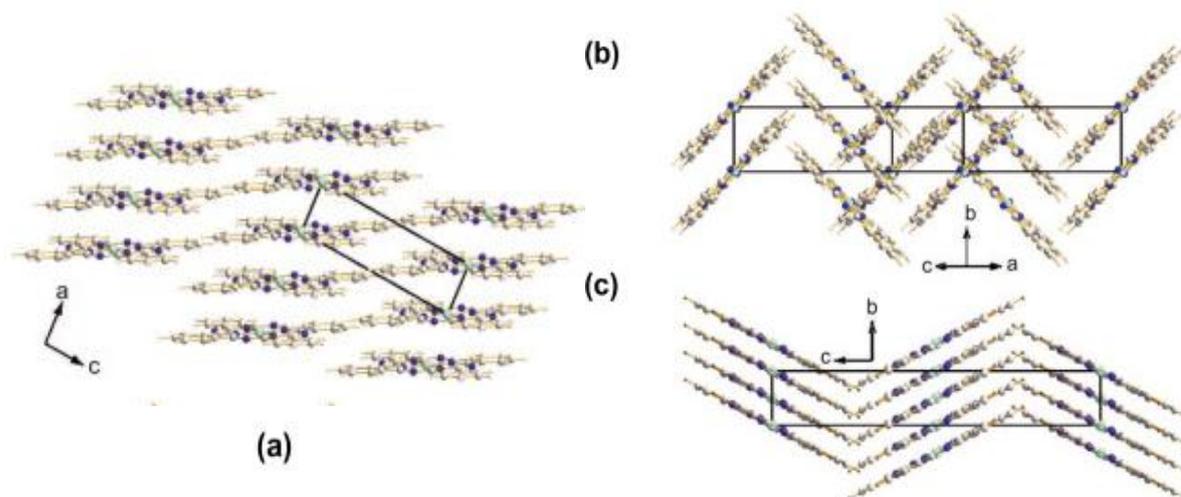


FIGURA 1.3.3 – Empacotamento cristalino das três formas polimórficas da CuPc; (a) forma α (triclínica), (b) forma β (monoclínica) e (c) forma γ (monoclínica) ^[25].

de uma substância de composição química constante. Diferentes polimorfos apresentam diferentes propriedades, como solubilidade, ponto de fusão, coloração e densidade. Antes mesmo de Robertson determinar a primeira estrutura cristalográfica de uma ftalocianina, George von Susich já havia identificado por difração de raios X em pó as três formas polimórficas da H_2Pc (formas α , β , γ) e as formas α e β da CuPc ^[22], sendo a forma β a mais estável. Entre o período de 1930 a 1980, dez formas polimórficas da CuPc já haviam sido descritas. Na Figura 1.3.3 tem-se uma representação do empacotamento cristalino das três formas polimórficas da CuPc ^[25]. Em geral, os polimorfos de ftalocianinas são nomeados de acordo com o alfabeto grego à medida que vão sendo identificados ^[22,25].

As ftalocianinas metálicas neutras são insolúveis em solventes polares como a água, contudo, substituições nos anéis benzênicos por grupos sulfônicos levam a formação de ftalocianinas tetrassulfonadas (TsPc), as quais por sua vez, são bastante solúveis em solventes polares ^[21,26]. Outras substituições também são possíveis, gerando estruturas com propriedades eletrônicas e físico-químicas distintas e atrativas para uma série de aplicações ^[21]. Recentemente, diversos tipos de ftalocianinas vêm sendo sintetizadas e investigadas como possíveis agentes na terapia fotodinâmica ^[27]. Além disso, elas podem ser utilizadas como pigmentos,

materiais semicondutores, materiais de gravação óptica, fotocondutores em mostradores eletrocromicos e na construção de sensores químicos [21,26,27].

1.4 – Sistemas supramoleculares de porfirinas e ftalocianinas

Devido à capacidade de absorverem luz e às suas propriedades ópticas não-lineares, compostos tetrapirrólicos como as porfirinas e as ftalocianinas apresentam potencial aplicação em dispositivos moleculares conversores de luz [28].

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dedicada ao estudo de sistemas poliméricos tetrapirrólicos, uma vez que estes sistemas podem não só potencializar as propriedades encontradas no composto isolado como também produzir propriedades específicas decorrentes do arranjo supramolecular. Como já mencionado anteriormente, dentro do enfoque da química supramolecular não basta apenas ligar várias espécies moleculares a fim de obter supramoléculas, é necessário produzir alguma funcionalidade e um grau de acoplamento eletrônico entre as subunidades.

Como o espectro de absorção das porfirinas é limitado e se restringe a uma forte banda na região do visível (banda Soret) e à outras menos intensas (bandas Q), novos sistemas poliméricos mistos vêm sendo pesquisados atualmente, já que a inserção de uma nova molécula poderia ampliar a faixa de absorção de luz e conseqüentemente viabilizar de modo mais eficaz o desenvolvimento de dispositivos de captação de luz. As ftalocianinas constituem um bom exemplo de molécula a ser inserida neste tipo de sistema, uma vez que apresentam espectro de absorção complementar ao das porfirinas [28,29]. De fato, a química de sistemas supramoleculares mistos envolvendo porfirinas e ftalocianinas é recente, sendo introduzida pela primeira vez em 1986 por Gaspard [30].

Basicamente, estes sistemas podem ser divididos em três categorias^[29]:

- sistemas iônicos
- sistemas tipo sanduíche
- sistemas covalentemente ligados

1.4.1 – Sistemas iônicos

Nos sistemas iônicos (Figura 1.4.1.1), porfirinas e ftalocianinas de cargas opostas são mantidas juntas em uma configuração face a face por meio de interações eletrostáticas de seus grupos substituintes e também por interações hidrofóbicas dos macrociclos ^[29,31].

A estrutura planar e rígida dos macrociclos permite um contato próximo e uma efetiva sobreposição dos orbitais moleculares na configuração face a face. Apresentam espectro eletrônico de absorção complementar, ou seja, correspondente à soma de cada cromóforo separadamente ^[29]. São capazes de formar agregados espontaneamente em solução; Fournier e colaboradores relataram que apenas a agitação de uma solução contendo $[\text{Co}^{(\text{III})}\text{P}]^{4+}$ e $[\text{Al}^{(\text{III})}\text{Pc}]^{4-}$ é suficiente para a formação de dímeros entre estes dois compostos ^[29,32].

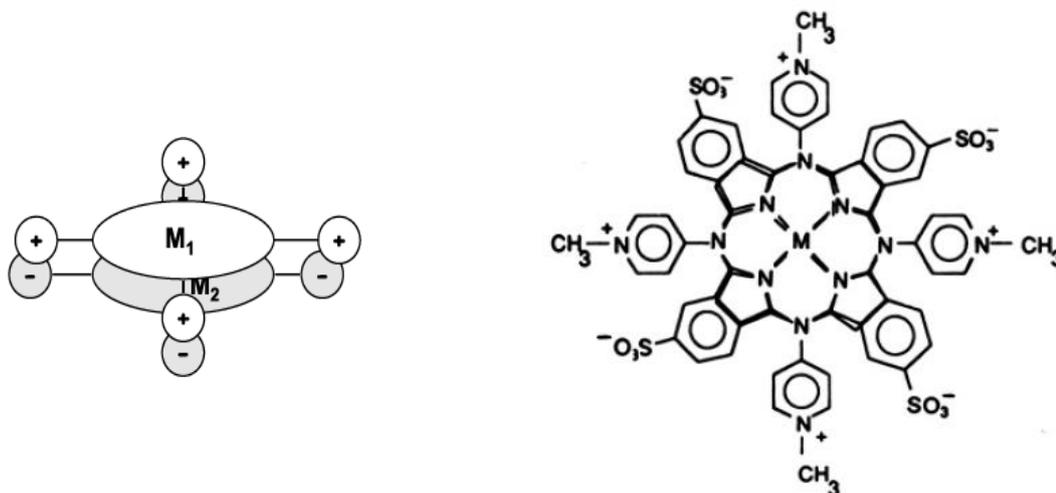


FIGURA 1.4.1.1 – Representação esquemática de um dímero iônico formado pela ftalocianina tetrassulfonada e a tetrakis-(N-metilpiridil)porfirina usando como metal o zinco, cobre ou níquel ^[31].

1.4.2 – Sistemas tipo sanduíche

Nos sistemas tipo sanduíche, porfirinas e/ou ftalocianinas compartilham o mesmo centro metálico. O centro metálico pode estar coordenado a dois ou três

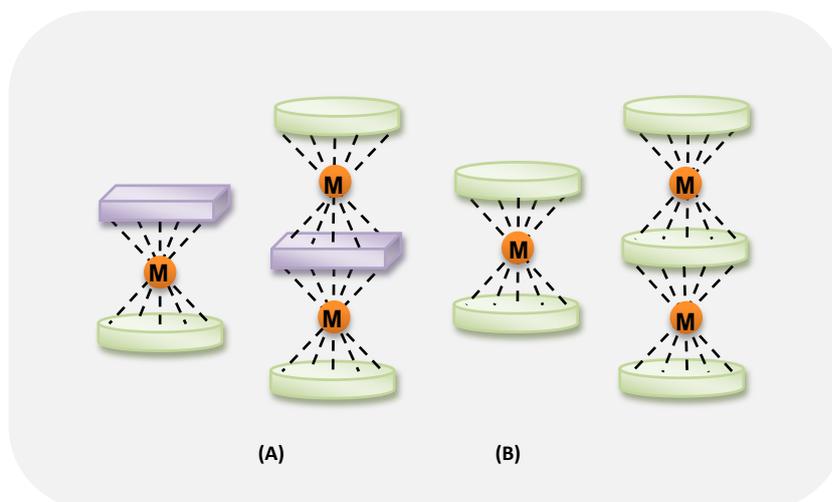


FIGURA 1.4.2.1 – Representação esquemática de sistemas tipo sanduíche constituídos por: (a) porfirinas e ftalocianinas (sistemas heterolépticos) e (b) porfirinas ou ftalocianinas (sistemas homolépticos) ^[33].

macrociclos formando díades ou tríades que podem ser classificados como homolépticos, quando todas as unidades tetrapirrólicas são do mesmo tipo ou heterolépticos, quando são diferentes (Figura 1.4.2.1) ^[29,33].

Em 1936, Linstead reportou pela primeira vez a síntese de um sistema sanduíche homoléptico, o bis(ftalocianinato)estanho(IV), embora suas propriedades ópticas só tenham sido investigadas muito tempo depois; a partir da década de 60 vários bis(ftalocianinatos) de terra raras passaram a ser sintetizados e estudados ^[29].

Por outro lado, a química de sistemas sanduíche envolvendo porfirinas só avançou a partir de 1983, com a síntese pelo grupo de Buchler do bis(porfirinato)cério(IV). Três anos depois, eles descobriram uma nova rota sintética que permitiu não só a síntese de díades como também de tríades envolvendo octaetilporfirinas e vários metais lantanídeos ^[33].

Em 1988, Lachkar e colaboradores reportaram pela primeira vez a síntese e a caracterização de um sistema heteroléptico, uma díade constituída por uma porfirina e ftalocianina coordenada a um átomo de Cério. Todavia, foi o grupo de Weiss que obteve êxito na síntese de tríades de Cério, sintetizando dois novos sistemas heterolépticos no qual porfirinas e ftalocianinas ocupavam diferentes posições.

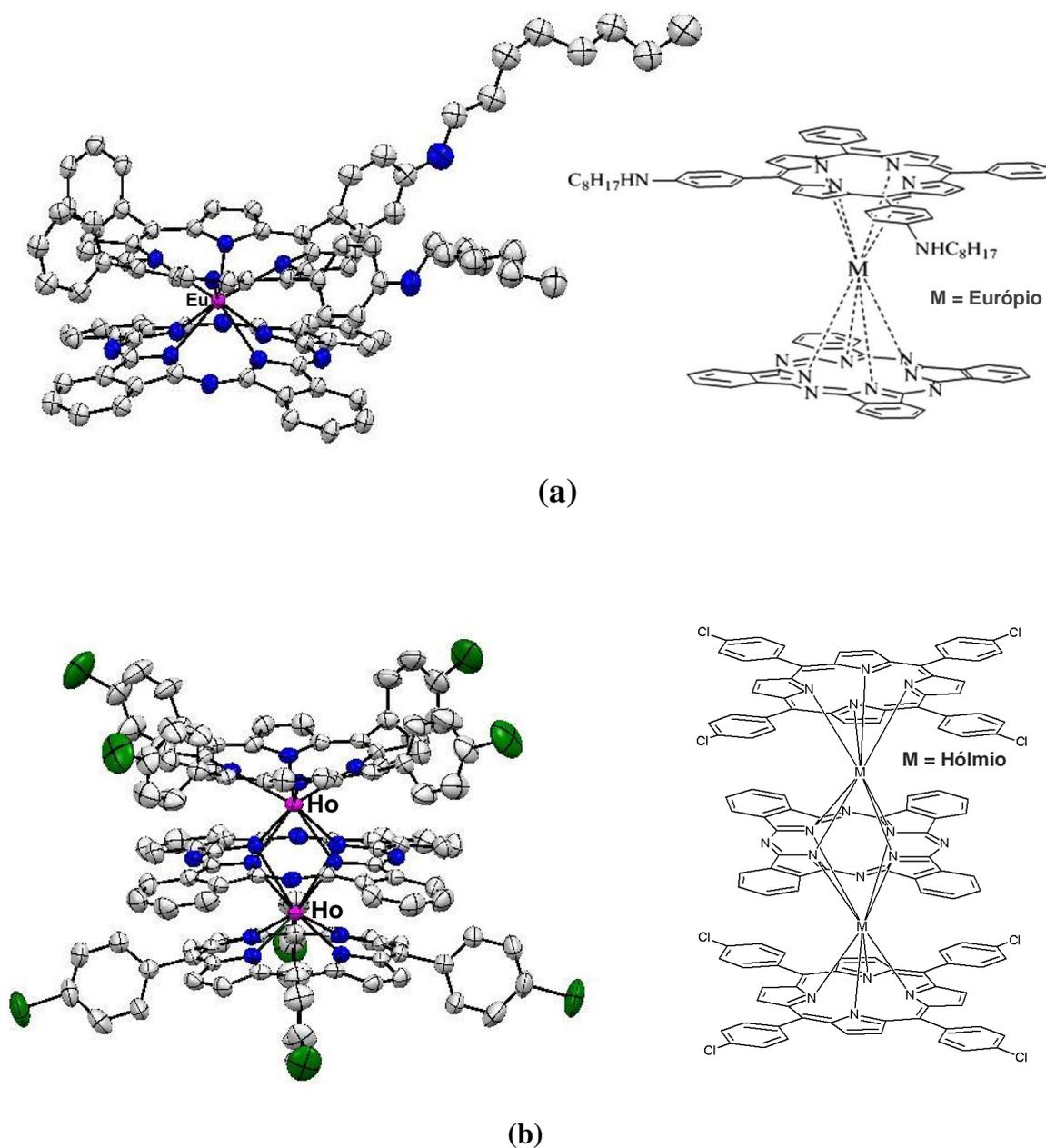


Figura 1.4.2.2 – Estruturas cristalográficas de compostos tipo sanduíche; (a) $\text{Eu}(\text{Pc})[\text{D}(\text{NHC}_8\text{H}_{17})_2\text{PP}]$, ($\text{D}(\text{NHC}_8\text{H}_{17})_2\text{PP}$ = 5,10-di(fenil)-15,20-di(4-octilamino-fenil)porfirinato) e (b) $\text{Ho}_2(\text{Pc})(\text{TCIPP})_2$, (TCIPP = tetrakis-(4-clorofenil)porfirinato) ^[34,35].

Em geral, o espectro eletrônico desses sistemas é caracterizado por um deslocamento na posição e também pela redução acentuada da intensidade dos máximos de absorção em relação ao espectro eletrônico de cada cromóforo separadamente. Além disso, apresentam novas bandas de absorção próxima à região do infravermelho próximo, as quais têm sido atribuídas a transições eletrônicas entre os macrociclos. Monocristais desses sistemas podem ser facilmente obtidos, de modo que suas estruturas cristalográficas são bem conhecidas (Figura 1.4.2.2) ^[34,35]. Constituem sistemas interessantes a serem investigados, pois dependendo da natureza do centro metálico é possível variar a distância entre os macrociclos e conseqüentemente, alterar as propriedades eletrônicas ^[29].

1.4.3 – Sistemas covalentemente ligados

Constituem o terceiro tipo de arranjo supramolecular no qual os macrociclos estão ligados uns aos outros por ligação covalente direta ou por um átomo que funcione como ponte. A ligação pode ser feita através do centro metálico ou através do macrociclo. Em sistemas covalentemente ligados via centro metálico a junção ocorre por meio de um ligante axial coordenado ao centro metálico dos dois macrociclos (Figura 1.4.3.1), ou de um centro metálico coordenado ao substituinte periférico do outro macrociclo ^[15,28,29].

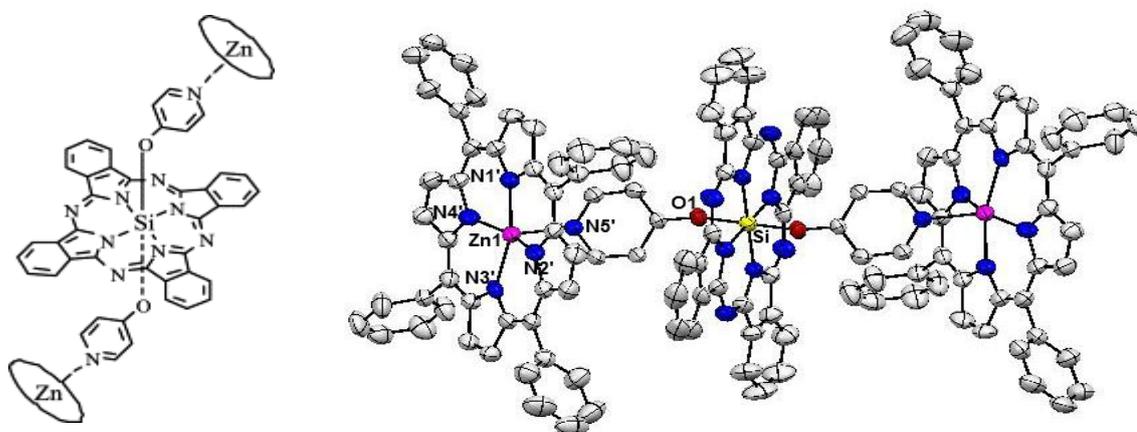


FIGURA 1.4.3.1 - Estrutura cristalográfica de uma heterotríade sintetizada por Ng e colaboradores ^[28].

O ponto de ligação é um fator importante que pode alterar de modo significativo as propriedades eletrônicas do sistema; dependendo da orientação dos macrociclos pode haver ou não uma aproximação das densidades eletrônicas e conseqüentemente uma alteração na comunicação eletrônica entre os anéis ^[15,29].

A Figura 1.4.3.2(a) exibe o primeiro sistema sintetizado deste tipo, no qual porfirina e ftalocianina se encontram covalentemente ligados por um átomo de oxigênio. Embora o espectro eletrônico desta heterodíade seja muito similar a uma mistura equimolar dos dois cromóforos, verifica-se para outros arranjos ligados de forma diferente alteração no espectro de absorção. Sutton e Boyle ^[15,36] sintetizaram uma heterodíade na qual os dois macrociclos estão unidos por uma tripla ligação carbono-carbono e constataram um deslocamento para a região do vermelho da banda Soret (352 nm) em relação ao espectro eletrônico da mistura equimolar dos dois cromóforos (342 nm), o que indica um forte acoplamento eletrônico entre os dois macrociclos (Figura 1.4.3.2(b)).

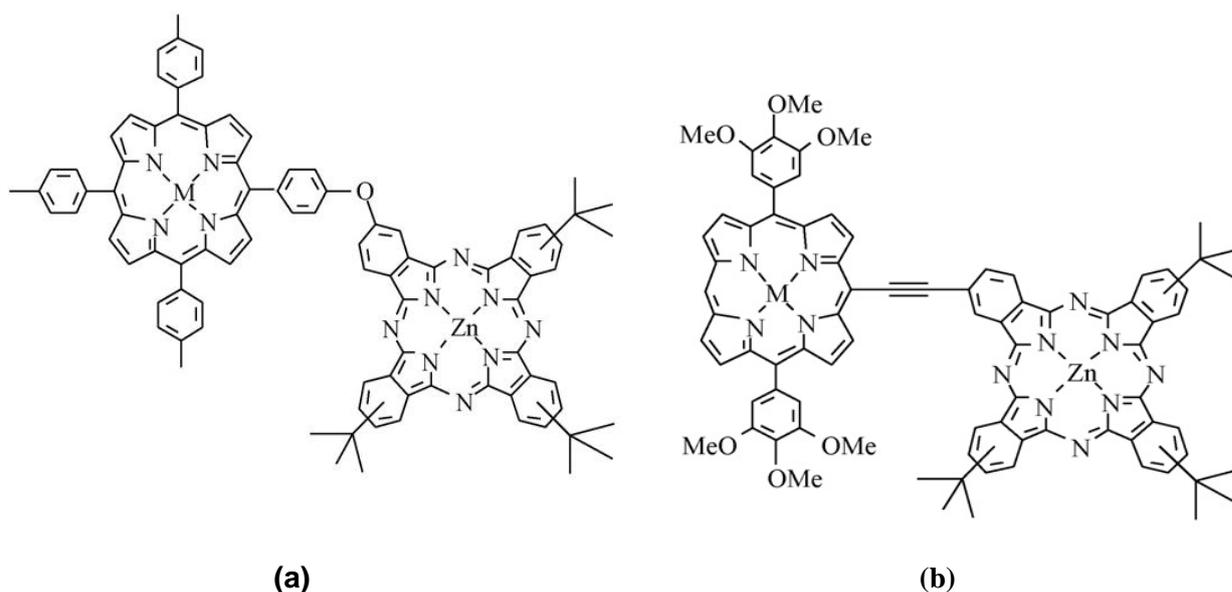


FIGURA 1.4.3.2 – Representações de sistemas covalentemente ligados; (a) primeira heterodíade sintetizada e (b) heterodíade sintetizada por Sutton e Boyle ^[36].

Em geral, verifica-se que vários fatores podem influenciar nas propriedades eletrônicas deste tipo de arranjo e que a literatura envolvendo a síntese e a caracterização de sistemas covalentemente ligados via centro metálico é

restrita e, portanto, constitui uma área interessante a ser investigada, uma vez que propriedades eletrônicas distintas podem ser obtidas variando não só o ligante axial como também a sequência e o centro metálico de cada um dos macrociclos.

1.5 – Aspectos gerais das técnicas de caracterização

A caracterização constitui uma etapa importante porque descreve os aspectos relacionados à composição e estrutura dos arranjos sintetizados. Várias técnicas foram utilizadas nesse estudo, tais como análise elementar, análise térmica, espectroscopia no infravermelho e ultravioleta-vísivel, Raman além da difração de raios X por monocristal. Uma breve descrição sobre cada uma delas é apresentada nesta tese.

1.5.1 – Análise elementar CHN

Através desta técnica é possível determinar o conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio de uma amostra. Um analisador elementar converte compostos orgânicos em moléculas gasosas por decomposição em alta temperatura. A amostra é aquecida a 1000 °C em atmosfera de oxigênio, produzindo uma mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, nitrogênio e óxidos de nitrogênio. Uma corrente de hélio arrasta os produtos para dentro de um forno tubular a 750 °C onde o cobre reduz os óxidos de nitrogênio a nitrogênio e remove o oxigênio. O óxido de cobre converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono. A mistura resultante é analisada passando-a através de uma série de três detectores de condutividade térmica. O primeiro detector mede hidrogênio e aprisiona a água. O segundo detector mede o carbono e aprisiona o dióxido de carbono em uma segunda armadilha. O nitrogênio restante é medido no terceiro detector. Os dados obtidos são expressos em porcentagem de massa de C, H e N ^[37].

1.5.2 – Espectroscopia no ultravioleta-visível

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS) é a observação da radiação eletromagnética nas regiões do visível (400-700 nm) e do ultravioleta (300-400 nm) do espectro. Ela é algumas vezes chamada de espectroscopia eletrônica porque a energia é usada para excitar as espécies para níveis eletrônicos mais altos. Contudo, para que isto ocorra é necessário que o fóton absorvido tenha energia exatamente igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição [37].

Em geral, a amostra é uma solução, mas também poderia ser um gás, sólido ou filme. Nos dois primeiros casos, a amostra está contida em uma cubeta de comprimento l , construída de um material opticamente transparente, que é atravessada por um feixe de luz. A absorbância, A , da amostra é definida pela equação 1.5.2.1:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (\text{Eq. 1.5.2.1})$$

onde I_0 corresponde a intensidade incidente e I a intensidade transmitida após o feixe atravessar a amostra. A equação empírica da Lei de Beer-Lambert é usada para relacionar a absorbância com a concentração molar da amostra, sendo ε o coeficiente de absorção molar (também conhecido como coeficiente de extinção), c a concentração da amostra e l o caminho óptico percorrido pelo feixe. O coeficiente ε indica se a transição é permitida ou proibida de acordo com as regras de seleção (Tabela 1.5.2.1). Uma regra de seleção espectroscópica estabelece quais transições são permitidas e quais são proibidas. Em uma transição permitida, o momento de transição de dipolo é diferente de zero e conseqüentemente a intensidade também, contudo, em uma transição proibida, o momento de transição de dipolo é zero, assim como a intensidade [37].

Duas regras de seleção determinam a intensidade das bandas de absorção. A regra de seleção por spin afirma que uma transição é permitida caso não ocorra mudança de spin do elétron, ou seja, um par de elétrons inicialmente

antiparalelo não pode ser convertido em um par paralelo e desta forma, um estado singlete $S = 0$ não poderá sofrer uma transição para um estado tripleto $S = 1$. Essa restrição é resumida pela regra $\Delta S = 0$ para transições permitidas por spin e $\Delta S \neq 0$ para transições proibidas por spin. Se houver acoplamento spin-órbita esta regra pode ser parcialmente relaxada [37].

A regra de seleção de Laporte afirma que em uma molécula ou íon centrossimétrico, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por mudança de paridade [37].

TABELA 1.5.2.1 – Valores de ε para diferentes transições de acordo com as regras de seleção

Transição	ε máx. ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
TC Permitida por spin e por Laporte	$10^3 - 10^6$
Permitida por spin e Laporte	$10^2 - 10^3$
Proibida apenas por Laporte	$1 - 10^2$
Proibida por spin e Laporte	$10^3 - 1$

1.5.3 – Espectroscopia no infravermelho e Raman

De um modo geral, as técnicas espectroscópicas fornecem informações detalhadas sobre os níveis de energia das espécies em estudo; particularmente no caso da espectroscopia vibracional, a grande vantagem reside na maior riqueza de detalhes proporcionada pelos níveis de energia vibracionais, frente aos níveis de energia eletrônicos: enquanto os espectros eletrônicos são constituídos por bandas largas e usualmente sem estrutura, os vibracionais representam a “impressão digital” das moléculas [37].

A espectroscopia no infravermelho constitui uma poderosa ferramenta para a identificação de compostos inorgânicos e orgânicos puros porque, com exceção de poucas moléculas homonucleares, tais como O_2 , N_2 e Cl_2 , todas as espécies moleculares absorvem radiação infravermelha. Além disso, com exceção

das moléculas quirais, cada espécie molecular apresenta um espectro de infravermelho de absorção que é único, uma vez que cada espécie difere da outra em termos da composição química, ou seja, dos diferentes átomos que a compõem e também da geometria molecular ^[38].

A energia da radiação infravermelha pode excitar transições vibrações e rotacionais, porém é insuficiente para excitar transições eletrônicas. Tal efeito ocorre quando a frequência da radiação incidente, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Para que o movimento vibracional possa ser interpretado experimentalmente, é necessário que o momento de dipolo intrínseco da molécula varie com o movimento vibracional. É importante ressaltar que o momento de dipolo intrínseco apresenta componentes nos eixos x , y e z do sistema cartesiano, pois é uma propriedade espacial da molécula. Para vibrações moleculares que não causam mudança no momento de dipolo, a transição vibracional não será observada, ou seja, a intensidade dessa absorção será nula^[37,38].

O número de modos que uma molécula pode vibrar está relacionado com o número de átomos e assim, com o número de ligações que ela contém. Mesmo para uma molécula simples, o número de modos vibracionais possíveis é grande, a maioria diferindo um do outro em energia, embora como já mencionado nem todas essas vibrações produzam bandas no infravermelho. Uma molécula consistindo de N átomos pode vibrar de $3N-6$ maneiras diferentes se ela não for linear e de $3N-5$ maneiras diferentes se ela for linear. Esse fenômeno pode ser interpretado de uma maneira muito simples através do modelo do oscilador harmônico, no qual uma ligação química numa molécula se comporta como uma mola: o seu estiramento por uma distância x produz uma força de restauração F . Para pequenos deslocamentos, a força de restauração é proporcional ao deslocamento sendo $F = -kx$, onde k é a constante de força da ligação; quanto mais rígida a ligação maior será a constante de força. Para uma molécula diatômica composta por dois átomos de massa m_1 e m_2 , unidos por uma mola de constante de força k , a frequência de vibração pode ser definida pela equação 1.5.3.1:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)} \quad (\text{Eq. 1.5.3.1})$$

Uma vez que se conhece a frequência de oscilação de uma vibração molecular é possível calcular através da equação de Planck a energia referente a esse movimento (equação 1.5.3.2):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)} \quad (\text{Eq. 1.5.3.2})$$

Assim uma molécula diatômica apresenta apenas um modo vibracional, que será definido em função das massas dos dois átomos e da constante de força k . A constante de força k está relacionada ao grau de interação dos dois átomos, ou seja, ela pode ser relacionada com a medida do quão fraca ou forte é a ligação entre os dois átomos. Se $m_1 \gg m_2$, então $\mu = m_2$ e somente o átomo 2 se move apreciavelmente durante a vibração, neste caso os níveis vibracionais são determinados principalmente por m_2 , ou seja, a massa do átomo mais leve. A frequência ν é portanto alta quando a constante de força é grande (ligação rígida) e a massa do oscilador é baixa (somente os átomos leves se movem durante a vibração). As energias vibracionais são expressas em termos do número de onda, que é o inverso do comprimento de onda ^[37].

Os modos vibracionais podem ser classificados como estiramentos ou deformações. Além disso, podem ocorrer interações ou acoplamentos entre esses dois modos, se estes envolvem ligações de um mesmo átomo central. Estas interações aparecem em menor intensidade quando comparadas com os modos normais de vibração e são chamadas de sobretons. Os sobretons são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais ou fundamentais que ocorrem na região do infravermelho médio. Por exemplo, seja ν o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os

sobretons vão aparecer com valores aproximados de 2ν , 3ν , e assim sucessivamente ^[39].

Na espectroscopia Raman a amostra é exposta a uma radiação monocromática na região do visível (na maioria dos casos), ultravioleta ou infravermelho próximo do espectro. A maioria dos fótons é espalhada elasticamente (sem mudança de frequência), mas alguns são espalhados inelasticamente (1 fóton em 10^7), após doarem parte de sua energia para excitar vibrações. Em uma breve descrição, pode-se dizer que a radiação eletromagnética interage com a molécula através de seu campo elétrico, levando-a até um estado virtual. Esse estado virtual pode ter sua energia relaxada de dois modos: a molécula pode retornar ao seu estado vibrônico original ou pode retornar a outro estado de diferente energia. No primeiro caso, há o espalhamento elástico da luz ou espalhamento Rayleigh e no segundo caso, o espalhamento inelástico ou espalhamento Raman. No espalhamento Raman, a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente, mas esta frequência incidente não está relacionada com alguma frequência característica da molécula espalhadora ^[40,41].

O espalhamento inelástico de luz pode resultar tanto em um fóton de menor energia, quanto em um fóton de maior energia. Quando o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracional excitado, a diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado corresponde portanto, a energia necessária para excitar esse nível vibracional. Neste caso, tem-se o espectro Raman na região Stokes. Na região anti-Stokes, o fóton espalhado tem energia maior que o incidente; de acordo com a distribuição de Boltzman existe um número finito de moléculas que nas condições ambientes já estão vibracionalmente excitadas e quando a molécula retorna a seu estado fundamental a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia que o fóton incidente é produzido ^[41].

Além da diferença de energia em valores absolutos, o espectro registrado nessas duas regiões apresenta significativas diferenças de intensidade, já que na região anti-Stokes a intensidade de uma banda é diretamente proporcional à população do nível vibracional correspondente, que por sua vez é inversamente proporcional à energia necessária para popular esse nível ^[41].

A maior diferença entre a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho está no fato de que a Raman depende de mudanças na polarização das moléculas, enquanto que a espectroscopia no infravermelho depende das mudanças no momento de dipolo, no entanto ambas são complementares. Quando a molécula tem um centro de simetria, nenhum modo pode ser simultaneamente ativo no infravermelho e no Raman, mas um modo pode ser inativo em ambos ^[37,41].

1.5.4 – Análise térmica

A análise térmica representa um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada da temperatura. Essas propriedades podem ser: massa, entalpia, dimensão, entre outras ^[42].

A análise da variação de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica é conhecida como termogravimetria. Na termogravimetria (TG), a massa da amostra é continuamente registrada como uma função da temperatura ou tempo. Na curva TG, os desníveis obtidos em relação ao eixo das ordenadas (ou degraus) correspondem às variações de massa sofridas pela amostra. Os principais itens medidos por esta técnica são: dessorção, desidratação, decomposição e oxidação ^[37,42].

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo. Na curva DTG, os degraus são substituídos por picos que permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser identificadas na curva TG, sendo que as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas. Além disso, as curvas DTG indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade da reação é máxima ^[42].

As medidas são feitas usando-se uma termobalança, a qual consiste de uma microbalança eletrônica, um forno de temperatura programável e um controlador que permite que a amostra seja simultaneamente aquecida e pesada. A

amostra é pesada em um porta-amostra (ou cadinho), o qual deve ser escolhido de acordo com a amostra e a temperatura máxima que ela deverá ser aquecida. Em geral, os materiais que costumam ser utilizados na construção de cadinhos são: níquel, tungstênio, platina, alumínio, quartzo, alumina e grafite. A temperatura do forno geralmente sofre um aumento linear, mas programas de aquecimento mais complexos, aquecimento isotérmico e protocolos de resfriamento também podem ser usados. A balança e o forno estão situados dentro de um sistema fechado, de forma que a atmosfera pode ser controlada. Pode-se usar uma atmosfera inerte ou uma atmosfera reativa, dependendo da natureza da investigação, e ela pode ainda ser estática ou dinâmica. Uma atmosfera dinâmica tem a vantagem de retirar por arraste qualquer espécie volátil ou corrosiva, impedindo a condensação dos produtos de reação. Além disso, essas espécies podem ser introduzidas num espectrômetro de massas ou em um espectrômetro de infravermelho para serem identificadas. Ao fim do processo, é possível construir um gráfico de variação de massa em função da temperatura e/ou tempo, permitindo avaliar não só as várias etapas de decomposição da amostra assim como a faixa de temperatura que estes processos estão ocorrendo ^[37,42].

A análise térmica diferencial (DTA) consiste na medida da variação da temperatura entre uma substância (amostra) e outra substância de referência termicamente inerte quando ambas são submetidas ao mesmo tempo a um aquecimento ou resfriamento controlado. Através dessa técnica é possível detectar se as reações energéticas que acontecem na amostra implicam em absorção (processo endotérmico) ou liberação de calor (processo exotérmico) ^[43].

1.5.5 – Difração de raios X em monocristal

A determinação de estruturas tridimensionais de substâncias, naturais ou sintéticas tem sido fundamental no estudo e compreensão das relações entre propriedades físicas, químicas e terapêuticas e na elucidação de mecanismos de reações nas pesquisas de rotas sintéticas onde o conhecimento da estereoquímica

dos compostos obtidos em cada etapa é imprescindível para planejar e estruturar os passos seguintes.

Um cristal pode ser definido como qualquer sólido homogêneo cujos átomos estão arranjados de forma ordenada e periódica no espaço. Outra característica que se repete em cristais é a distribuição da densidade eletrônica. Isto é extremamente importante, uma vez que os raios X interagem com a densidade eletrônica, sendo espalhados pelo cristal como se fossem refletidos por uma série de espelhos imaginários que o cortam. Essas ondas espalhadas interferem entre si e produzem um padrão de difração característico do cristal, ou seja, da molécula em estudo. A simetria desse padrão contém informação a respeito do arranjo interno das moléculas dentro do cristal, enquanto que as intensidades das reflexões fornecem informação sobre a molécula em si ^[44].

W. H. Bragg considerou a difração de raios X como se o processo fosse semelhante à reflexão da luz por um espelho plano, fornecendo uma explicação geométrica simples, do ponto de vista matemático, para justificar esse fenômeno. Bragg mostrou que para qualquer reflexão, uma relação simples entre a distância que separa os planos cristalinos (os quais são definidos pelos índices de Miller hkl), o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo segundo o qual a radiação incide no cristal, deveria ser satisfeita (equação 1.5.5.1):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 1.5.5.1})$$

onde θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino, d_{hkl} a distância entre os planos (hkl), λ o comprimento de onda da radiação incidente e n um número inteiro ^[44].

De forma simplificada, pode-se dizer que a primeira etapa para determinar uma estrutura cristalográfica, inicia-se com a determinação dos parâmetros da cela unitária. A cela unitária é a menor unidade que apresenta a simetria do cristal; a partir dela, por deslocamentos puramente translacionais nas três direções do espaço, o cristal pode ser construído. A cela unitária é uma região imaginária, definida por um paralelepípedo de comprimentos a , b , c e ângulos α , β e γ . De acordo com os parâmetros da cela unitária, ou seja, de acordo com os valores

de a , b , c e α , β e γ , ela pode ser classificada em um dos sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, trigonal e hexagonal. Tais parâmetros podem ser obtidos a partir da posição, no padrão de difração, de cada reflexão produzida por uma família de planos (hkl) do cristal. Por convenção, a menor cela unitária de mais alta simetria é escolhida para representar a simetria do cristal ^[44,45].

A partir da coleta das intensidades de cada reflexão é possível construir um mapa de densidade eletrônica da cela unitária. Essas intensidades variam para cada família, podendo estar ausentes para determinadas famílias de planos (extinções sistemáticas) ^[44,45]. Os raios X são espalhados em três dimensões, de forma que a única direção onde a onda espalhada não é nula são aquelas perpendiculares a família de planos (hkl) ^[44,45]. A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da cela unitária em uma direção prevista pela lei de Bragg é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura (equação 1.5.5.2):

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Eq. 1.5.5.2})$$

O fator de estrutura (equação 1.5.5.3) representa a amplitude e a fase de uma onda espalhada por um conjunto de átomos em uma determinada direção. Note que o fator de estrutura é dependente do fator de espalhamento atômico (f_n) ^[44,45].

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{i\phi_n} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (\text{Eq. 1.5.5.3})$$

O fator de espalhamento atômico mede a amplitude das ondas de raios X espalhadas por um único átomo. Uma vez que os raios X são espalhados pelos elétrons do átomo é plausível esperar que esse fator esteja relacionado ao número atômico. Ele também constitui uma função do ângulo de Bragg. Para ângulos de Bragg pequenos ($\sin \theta/\lambda \approx 0$), o fator de espalhamento atômico é diretamente proporcional ao número atômico, enquanto que para ângulos maiores esse valor diminui, já que nem todos os elétrons irão espalhar as ondas em fase ^[44,45].

Como já mencionado, a amplitude dos fatores de estrutura pode ser obtida através das intensidades medidas (equação 1.5.5.2), contudo, ainda resta uma informação que não pode ser retirada explicitamente do experimento de difração de raios X. Embora seja possível calcular as amplitudes e identificar as direções (estabelecidas pelos índices de Miller), as informações acerca dos ângulos de fase são perdidas^[44,45,46].

Em geral, a solução do problema da fase em cristalografia de pequenas moléculas é obtida por Métodos Diretos. Atráves dele é possível estimar estatisticamente os ângulos de fase (α_{hkl}) para cada valor do fator de estrutura (F_{hkl}), utilizando as intensidades medidas experimentalmente. Dada a sua complexidade ele não será detalhado aqui, entretanto, duas condições são impostas à essa metodologia; a primeira assume que o valor da densidade eletrônica nunca possa ser negativo, esse valor pode ser positivo ou zero, mas nunca negativo e a segunda, que os mapas de densidade eletrônica apresentem valores altos próximo das posições atômicas e zero ou próximos de zero quando distante delas^[44].

Uma vez determinada às fases, é possível calcular uma mapa de densidade eletrônica (equação 1.5.5.4) utilizando transformadas de Fourier e conseqüentemente identificar as posições atômicas para cada átomo da molécula em estudo^[44,45,46].

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha_{hkl}) \quad (\text{Eq. 1.5.5.4})$$

2 – Objetivos

Nos últimos anos vários sistemas poliméricos tetrapirrólicos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de promover a transferência vetorial de elétrons (ou separação de cargas fotoinduzidas) e de energia (ou efeito antena), fenômenos essenciais na conversão da luz solar em energia química ou elétrica. Neste sentido, os sistemas supramoleculares mistos formados por porfirinas e ftalocianinas se destacam perante os demais sistemas, uma vez que ambas as moléculas possuem espectro de absorção complementar podendo, conseqüentemente, ampliar a faixa de captação de luz. Em geral, verifica-se que a síntese e a caracterização de sistemas mistos nos quais porfirinas e ftalocianinas estão covalentemente ligados via centro metálico por meio de um ligante axial é restrita e, portanto, constitui um tipo de arranjo interessante a ser investigado, uma vez que propriedades eletrônicas distintas podem ser obtidas variando não só o ligante axial como também a seqüência e o centro metálico de cada um dos macrociclos. Atualmente, esse tipo de sistema vem sendo o foco das pesquisas do nosso laboratório, de forma que essa tese representa uma continuação desses trabalhos. O objetivo foi sintetizar e caracterizar quatro sistemas covalentemente ligados via centro metálico constituídos por metaloporfirinas e metaloftalocianinas de diferentes metais coordenados à diferentes ligantes espaçadores: pirazina (pz) e *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe). A seleção dos ligantes foi realizada levando-se em consideração alguns fatores, como o tamanho, a simetria e a rigidez. Além da síntese e caracterização desses arranjos, este trabalho também envolveu a determinação da estrutura cristalográfica de um pseudopolimorfo da cobaltoftalocianina, obtido durante os ensaios de cristalização das tríades.

Os objetivos específicos dessa tese foram portanto:

- Sintetizar e caracterizar os macrociclos precursores (NiTPP, CoTPP, CoPc e NiPc) incluindo os adutos (CoTPP(pz)₂, CoPc(pz)₂ e CoPc(bpe)₂)

- Sintetizar e caracterizar os seguintes arranjos supramoleculares:

NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc

NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP

NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP

CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP

- Estudar a influência do ligante espaçador, das diferentes sequências de macrociclos e dos diferentes centros metálicos para esses arranjos
- Estudar a conformação e o empacotamento cristalino de um pseudopolimorfo da cobaltotetrafenilporfirina obtido por difração de raios X em monocristal

3 – Procedimento Experimental

3.1 – Reagentes e solventes utilizados e métodos de purificação

A Tabela 3.1.1 apresenta os reagentes e solventes utilizados na elaboração deste trabalho, assim como sua fórmula química e procedência.

TABELA 3.1.1 – Reagentes e solventes utilizados

Reagente	Fórmula	Procedência
1,2-dicianobenzeno (ftalonitrila)	$C_6H_4(CN)_2$	Sigma-Aldrich
Cloreto de cobalto	$CoCl_2$	Sigma-Aldrich
Cloreto de níquel	$NiCl_2$	Sigma-Aldrich
Acetato de cobalto	$Co(C_2H_3O_2)_2$	Synth
Acetato de níquel	$Ni(C_2H_3O_2)_2$	Sigma-Aldrich
Acetato de sódio	$NaC_2H_3O_2$	Reagen
1,4-diazina (pirazina)	$C_4H_4N_2$	Sigma-Aldrich
Trans-1,2-bis(4-piridil)etileno	$C_{12}H_{10}N_2$	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de sódio	$NaHCO_3$	Cinética Química
Carbonato de potássio	K_2CO_3	Vetec
Sílica gel	SiO_2	Merck
Brometo de potássio	KBr	Sigma-Aldrich
Metanol	CH_4O	F.Maia
Etanol	C_2H_6O	F.Maia
Acetona	C_3H_6O	F.Maia
Diclorometano	CH_2Cl_2	F.Maia
1,2-dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	J.T. Baker
Dimetilformamida	C_3H_7NO	Merck
Clorofórmio	$CHCl_3$	F.Maia
Tolueno	C_7H_8	Merck
Benzaldeído	C_7H_6O	Vetec
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Merck
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$	Sigma-Aldrich

A exceção do pirrol e do benzaldeído, todos os outros solventes foram utilizados sem prévia purificação. Benzaldeído e pirrol foram destilados até atingirem uma coloração translúcida minutos antes de serem empregados na síntese do macrocicloporfirínico. Os reagentes higroscópicos, como exemplo o KBr, foram secos em mufla (temperatura 110 °C) antes da sua utilização.

3.2– Sínteses

3.2.1 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H porfirina (H₂TPP)

Essa síntese foi executada de acordo com o procedimento reportado por Gonsalves e colaboradores ^[47]. Em um balão foram adicionados 78,0 mL de ácido propiônico, 42,0 mL de nitrobenzeno e 2,46 mL (2,56 g/24,1 mmol) de benzaldeído. Essa mistura foi aquecida sob refluxo a uma temperatura de 150°C por aproximadamente 3 h, sendo que, ao início do refluxo foram adicionados 1,68 mL (1,62 g/24,1mmol) de pirrol (Figura 3.2.1.1). Após 2h em repouso, 300 mL de metanol foram adicionados à mistura reacional fria, a qual por sua vez, permaneceu novamente em repouso por mais 12 h. A mistura foi então filtrada; o precipitado lavado várias vezes com metanol e em seguida dissolvido em diclorometano para posterior cristalização. Metanol foi adicionado lentamente para auxiliar no processo de cristalização, formando uma interface diclorometano e metanol. Após dois dias em repouso, os cristais de H₂TPP foram separados por filtração a vácuo com subseqüentes lavagens em metanol. Obteve-se 0,757 g do macrociclo (rendimento de 20%, cor púrpura). É importante ressaltar que a mistura reacional permaneceu em um ambiente sem incidência de luz durante todo o procedimento de síntese.

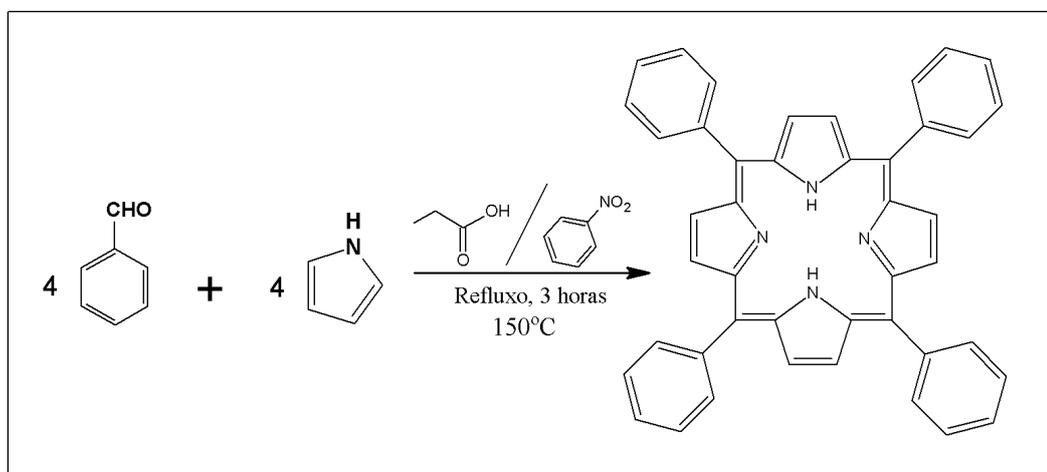


FIGURA 3.2.1.1 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H porfirina (H₂TPP) ^[47].

3.2.2 – Síntese da (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato cobalto(II), (CoTPP), e da (5,10,15,20-tetrafenil)porfirinato níquel(II), (NiTPP)

As reações de metalação foram realizadas de acordo com o procedimento descrito por Sugimoto e colaboradores ^[48], o qual consiste em reagir acetato de sódio, o sal metálico e o ligante porfirínico (H₂TPP) na proporção molar de 15:5:1. Para a síntese da CoTPP foram adicionados em um balão 0,400 g (1,68 mmol) de cloreto de cobalto, 0,400 g (4,86 mmol) de acetato de sódio, 0,200 g (0,325 mmol) do ligante porfirínico e 200 mL de ácido acético glacial. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo a uma temperatura de aproximadamente 150 °C durante 1 h. O produto cristalino foi separado por filtração e lavado sucessivamente com água, solução de bicarbonato de sódio, água e metanol. Aproximadamente 0,190 g de CoTPP foram obtidos (rendimento de 87%). O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese da NiTPP, neste caso, o sal utilizado foi o cloreto de níquel (rendimento 85%).

3.2.3 – Síntese da cobaltoftalocianina (CoPc) e níquelftalocianina (NiPc)

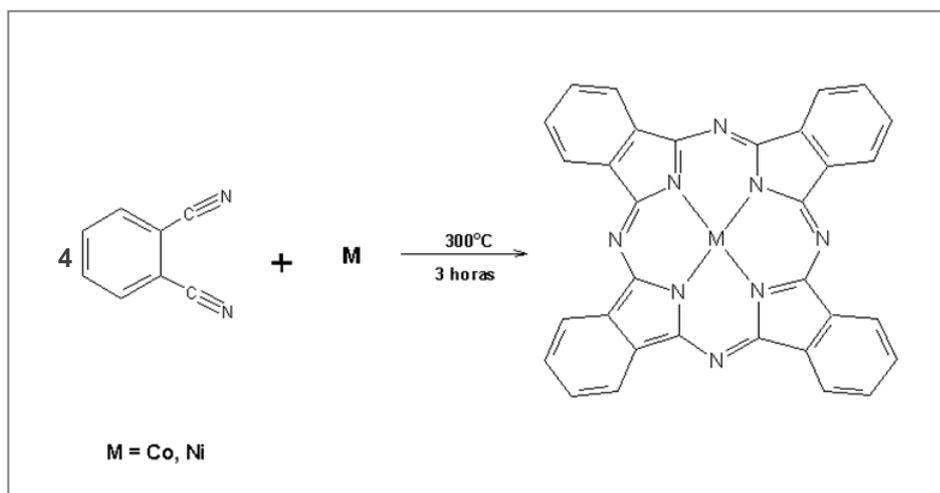


FIGURA 3.2.3.1– Síntese da cobaltoftalocianina (CoPc) e níquelftalocianina(NiPc)^[49].

Ao contrário das porfirinas, que foram sintetizadas a partir dos ligantes macrociclos e que envolviam uma etapa adicional de metalação, as metaloftalocianinas foram sintetizadas através do método de modelagem pelo íon metálico (template), no qual os ligantes macrociclos são construídos a partir do centro metálico. Esse procedimento foi descrito por Kirin e colaboradores ^[49] e envolve a reação entre ftalonitrila (1,2-dicianobenzeno) e o sal metálico (Figura 3.2.3.1). Para a síntese da CoPc foram adicionados em um balão 2,66 g de ftalonitrila (20,7 mmol) e 1,26 g de acetato de cobalto(II) tetrahidratado (5,06 mmol). O balão foi aquecido em um banho de areia a uma temperatura de 300 °C durante 3 horas. O mesmo procedimento foi adotado para a NiPc sendo utilizadas as massas de 2,72 g de ftalonitrila (21,2 mmol) e 1,45 g de acetato de níquel tetrahidratado (5,83 mmol).

Após o resfriamento, o produto reacional foi lavado com aproximadamente 250 mL de metanol e 250 mL de etanol. Para a eliminação do acetato ainda presente no produto de síntese foi realizada uma terceira lavagem com 500 mL de água destilada. Para a remoção da ftalonitrila foi utilizado o método de extração em Soxhlet, com 80 mL de acetona.

3.2.4 – Síntese dos adutos: $\text{CoPc}(\text{pz})_2$, $\text{CoTPP}(\text{pz})_2$ e $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$

Para a síntese desses adutos (Figura 3.2.4.1) foi adotado o procedimento descrito por Kobel e Hanack ^[50]. Em uma ampola de vidro de aproximadamente 10 cm de comprimento foram misturados 160 mg de CoPc (0,28 mmol) e 224 mg de pirazina (2,80 mmol). A ampola evacuada foi selada e mantida sob aquecimento em um banho de areia durante 24 horas a uma temperatura de 110 °C. Para a síntese do aduto $\text{CoTPP}(\text{pyz})_2$ foram misturados 188 mg de CoTPP (0,28 mmol) e 224 mg de pirazina (2,80 mmol).

O mesmo protocolo foi repetido para a síntese do aduto $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$, onde bpe é o ligante espaçador *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno (Figura 3.2.3). Neste caso, reagiu-se 160 mg de CoPc (0,28 mmol) e 510 mg do ligante bpe (2,80 mmol) a uma temperatura de 150°C.

Para garantir a remoção do excesso de ligante que não reagiu, todos os produtos foram lavados com água destilada, com exceção do aduto $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$, cuja a lavagem foi realizada com etanol, uma vez que o ligante bpe apresenta baixa solubilidade em água.

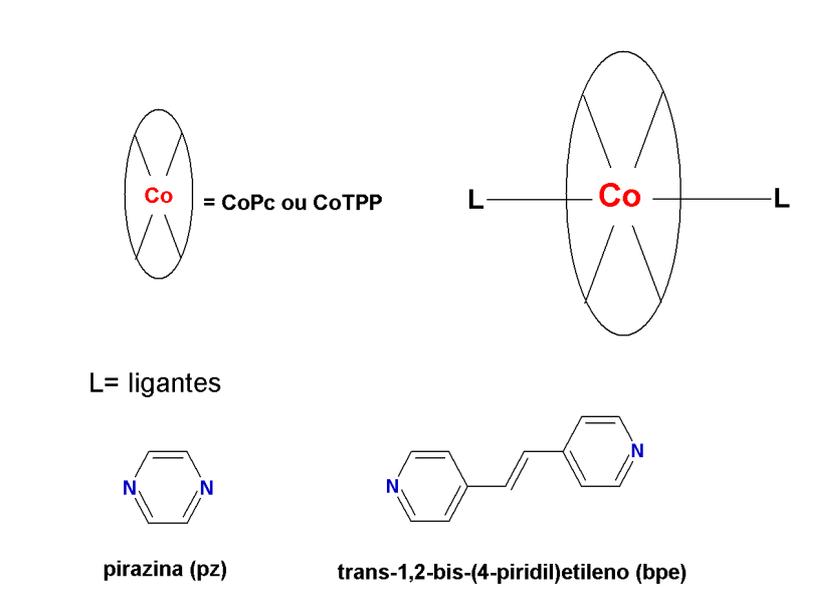


FIGURA 3.2.4.1– Esquema ilustrando os adutos formados

3.2.5 – Síntese dos complexos mistos (tríades)

A metodologia empregada na síntese das tríades (Figura 3.2.5.1) consiste na adição das massas do aduto e macrociclo na proporção molar de 1:2. Por exemplo, para a síntese da tríade NiTPP(pyZ)CoPc(pyZ)NiTPP foram adicionados 150 mg do aduto CoPc(pyZ)₂ (0,205 mmol) e 275 mg de NiTPP (0,410 mmol) em um balão contendo 25 mL do solvente 1,2-dicloroetano. A mistura reacional foi submetida à agitação por 36 horas e mantida em repouso até que todo solvente fosse evaporado. O sólido resultante foi purificado em um extrator Soxhlet usando como solvente o etanol. O sólido insolúvel em etanol foi submetido a uma nova etapa de purificação com o solvente 1,2-dicloroetano (Figura 3.2.5.2). Todo esse procedimento foi realizado em um ambiente sem incidência de luz e repetido para a síntese das outras tríades; a massa e a quantidade de matéria utilizada na síntese de cada tríade estão especificadas na Tabela 3.2.5.1. Para todas as tríades, a fração insolúvel em 1,2-dicloroetano foi caracterizada.

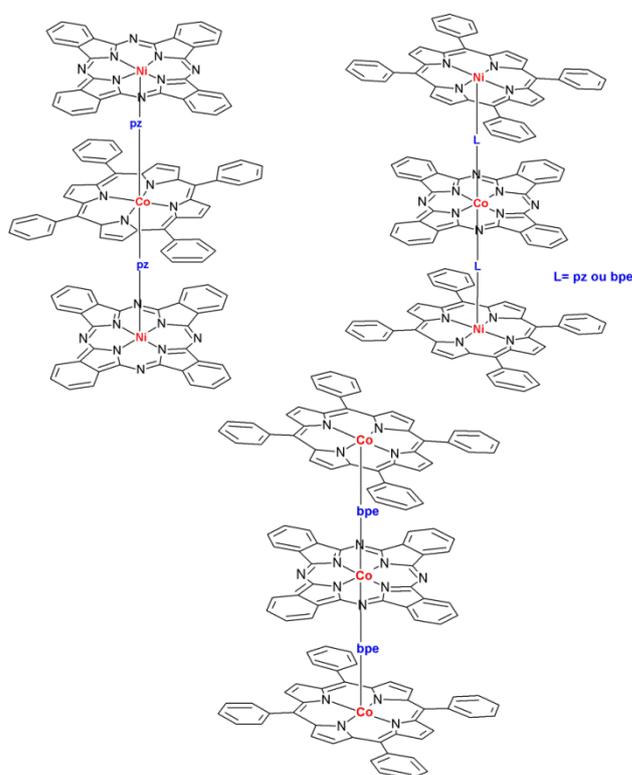


FIGURA 3.2.5.1 – Esquema ilustrando a sequência das tríades sintetizadas

TABELA 3.2.5.1 – Massa e quantidade de matéria usada na síntese das tríades

Tríades	Aduto		Macrocielo	
	massa	Quantidade de matéria	massa	Quantidade de matéria
NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc	50,0 mg	0,0601 mmol	68,7 mg	0,120 mmol
NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP	150 mg	0,205 mmol	275 mg	0,410 mmol
NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP	100 mg	0,107 mmol	144 mg	0,214 mmol
CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP	80,0 mg	0,0855 mmol	115 mg	0,171 mmol

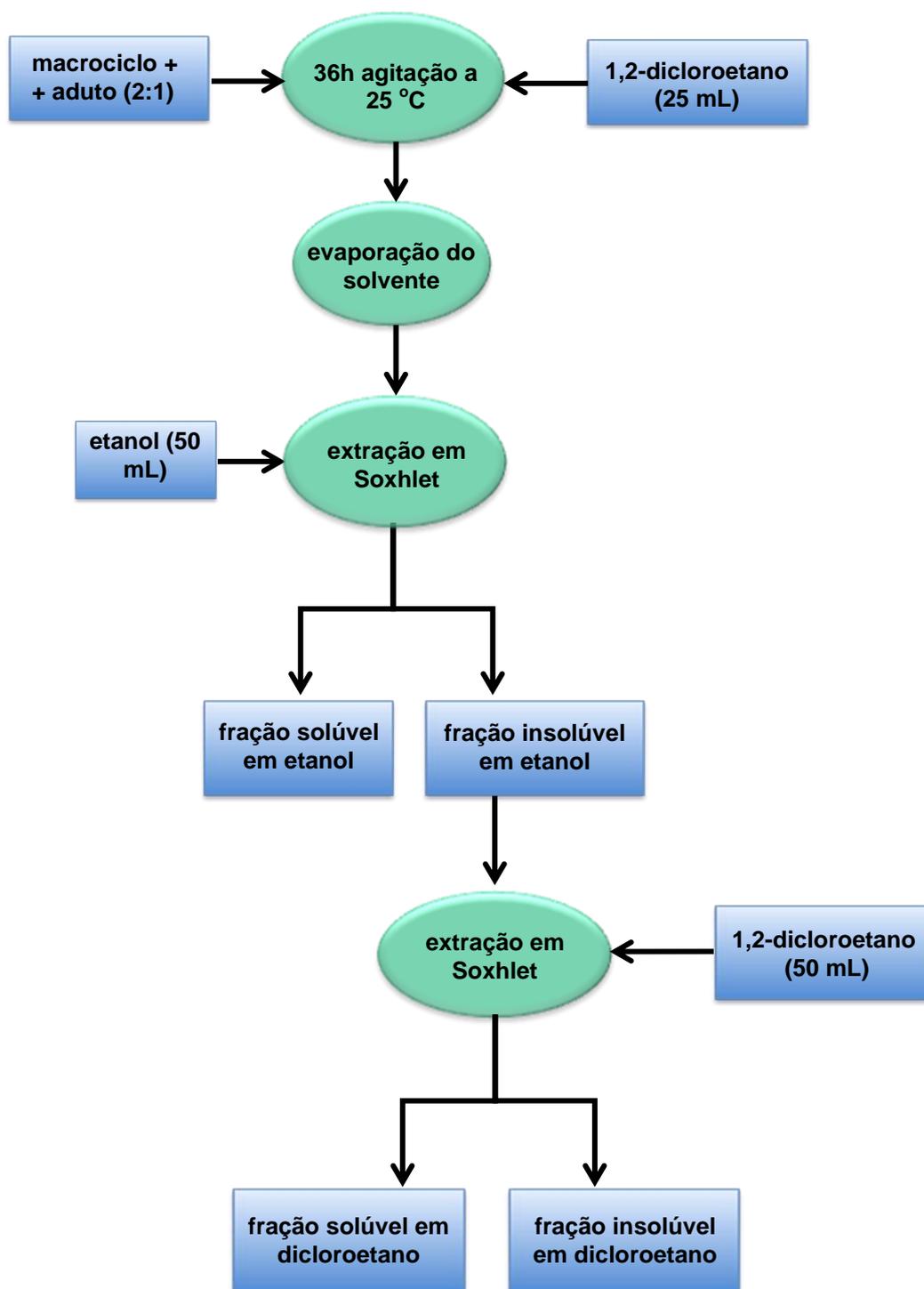


FIGURA 3.2.5.2 – Esquema ilustrando as etapas de síntese e purificação das tríades

3.3 – Técnicas de caracterização

3.3.1 – Análise elementar CHN

A análise química para avaliação da composição elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos complexos (CoTPP, NiTPP, CoPc, adultos, NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP, NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP) foi realizada a partir de 1 mg de cada amostra misturada a um agente oxidante (fluoreto de sódio, NaF) por combustão a 1000 °C. O equipamento Carlo-Erba modelo EA 1108 pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos foi utilizado na execução dessas medidas.

3.3.2 – Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção na região ultravioleta-visível dos macrociclos e das tríades foram coletados na região de 260 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro do tipo UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600. Para o registro dos espectros utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Devido à baixa solubilidade de algumas amostras, as soluções foram preparadas sem concentração definida, de forma que a absorvidade molar não pôde ser determinada. Diclorometano (amostra H₂TPP), tolueno e dimetilformamida (no caso das amostras NiPc e CoPc) foram empregados como solventes utilizando-se como critério de escolha a solubilidade das amostras.

3.3.3 – Espectroscopia no infravermelho (i.v.)

As medidas foram realizadas para todos os complexos sintetizados na região de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier da marca Bomem (Hartmann&Braun), modelo MB-102. Os

espectros foram registrados no modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans. Brometo de potássio (KBr) foi utilizado na confecção das pastilhas como referência e dispersante.

3.3.4 – Espectroscopia Raman

As medidas foram realizadas, somente para os macrociclos CoTPP, NiTPP, CoPc e NiPc no laboratório do professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp de Presidente Prudente. Os espectros Raman foram obtidos com o espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo In-Via, acoplado a um microscópio Leica, série DMLM, o qual permite focar as amostras com uma resolução espacial de até $1\ \mu\text{m}^2$. O espectrômetro é equipado com redes de difração com 2400, 1800 e 1200 linhas/mm permitindo que os espectros sejam coletados com uma resolução de cerca de 4 cm^{-1} . As medidas foram feitas em amostras sólidas usando um laser de He/Ne com comprimento de onda de 633 nm. Foram testadas várias potências do laser incidente na amostra e vários números de acumulação com o intuito de melhorar a relação sinal/ruído.

3.3.5 – Análise térmica: termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TG) da tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc foi realizada no laboratório de análise térmica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Unesp de Presidente Prudente, coordenado pelo professor Dr. Aldo Eloizo Job. Nos ensaios de termogravimetria foi utilizado o equipamento da marca NETZSCH (modelo 209), com N_2 (25 mL/min) como gás de arraste, razão de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, varredura 25 a $950\text{ }^\circ\text{C}$, cadinho de alumina.

Para a tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP e para o aduto CoPc(pz)₂, as medidas termogravimétricas foram realizadas no Departamento de Química da

Universidade Federal de Alfenas – Minas Gerais, utilizando um módulo simultâneo TG/DTA, N₂ como gás de arraste (100 mL/min), razão de aquecimento 10 °C/min, varredura 27 a 900°C, cadinho de alumina. No caso da tríade, também foi realizada uma medida utilizando ar sintético como gás de arraste seguindo os mesmos parâmetros das medidas realizadas com N₂.

3.3.6– Difração de raios X em monocristal

A difração de raios X em monocristal foi empregada para caracterizar um pseudopolimorfo da cobaltotetrafenilporfirina (CoTPP). Cristais desse pseudopolimorfo foram obtidos a partir da evaporação lenta de uma mistura de solventes, diclorometano e etanol (3:1 v/v), o que permitiu a formação de um solvato não estequiométrico da CoTPP (CoTPP · 0,8 CH₂Cl₂). Os cristais eram pequenas agulhas de coloração roxa que se degradavam ao serem removidos da solução de cristalização, portanto a coleta das intensidades foi executada a baixa temperatura (150K) com um sistema de resfriamento por nitrogênio líquido da Oxford Cryosystem que estava acoplado ao difratômetro. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus São Carlos, em um difratômetro Kappa-CCD da Enraf-Nonius equipado com um detector de área, utilizando radiação monocromática, MoK α ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$). As intensidades das reflexões foram integradas e escalonadas usando o pacote de programas HKL Denzo-Scalepack^[51]. Nenhuma correção por absorção foi realizada. A estrutura cristalina foi resolvida por métodos diretos, usando o programa SIR-97^[52], e refinada anisotropicamente com o programa SHELXL-97^[53] pelo método de mínimos quadrados com matriz completa de F². Ambos os programas estão implementados no pacote WinGX^[54]. Os hidrogênios foram estereoquimicamente posicionados e refinados como modelos rígidos. Os programas cristalográficos PARST95^[55], PLATON^[56], WinGX^[54], ORTEP-III^[57] e DIAMOND^[58] foram utilizados nesse estudo.

4 – Resultados e Discussão

4.1 - Porfirinas e metaloporfirinas: H₂TPP, CoTTP e NiTTP

Devido ao seu sistema de anéis altamente conjugados, as porfirinas tanto em sua forma base livre como metalada possuem coloração e espectro UV-VIS característicos. No espectro eletrônico da porfirina base livre H₂TPP foi observado uma banda de elevada intensidade, que corresponde à Soret (ou banda B), 417 nm, e outras quatro de menor intensidade, denominadas de bandas Q: 514, 549, 590, 646 nm (Figura 4.1.1).

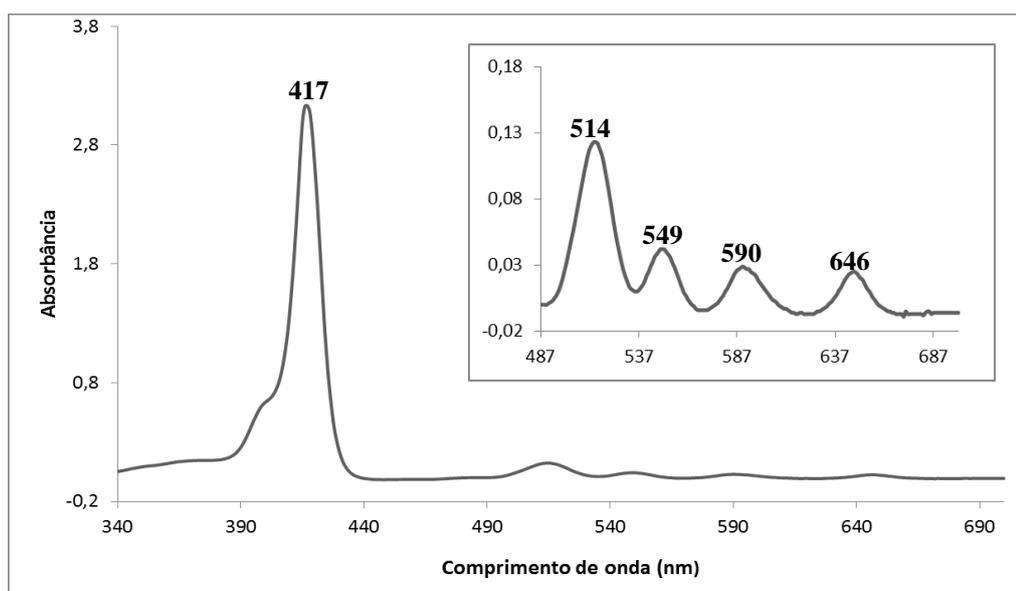


FIGURA 4.1.1 – Espectro eletrônico da porfirina de base livre (H₂TPP) em CH₂Cl₂

A inserção do metal dentro da cavidade do macrociclo leva a um aumento da simetria da molécula de D_{2h} para D_{4h} e ao desaparecimento de duas bandas Q; contudo, devido à baixa intensidade, em alguns casos, somente uma banda Q pôde ser visualizada nos espectros. As Figuras 4.1.2 e 4.1.3 mostram o espectro eletrônico para a CoTTP e NiTTP. A banda Soret, proveniente de uma transição $a_{1u} \rightarrow e_g^*$, foi observada em 416 nm para a CoTTP e NiTTP e a banda Q_{1TPP}, referente a transição $a_{2u} \rightarrow e_g^*$, em 529 nm para a CoTTP e 527 nm para a

NiTPP. Essas provêm de transições entre dois orbitais π Homo e dois orbitais π^* Lumo.

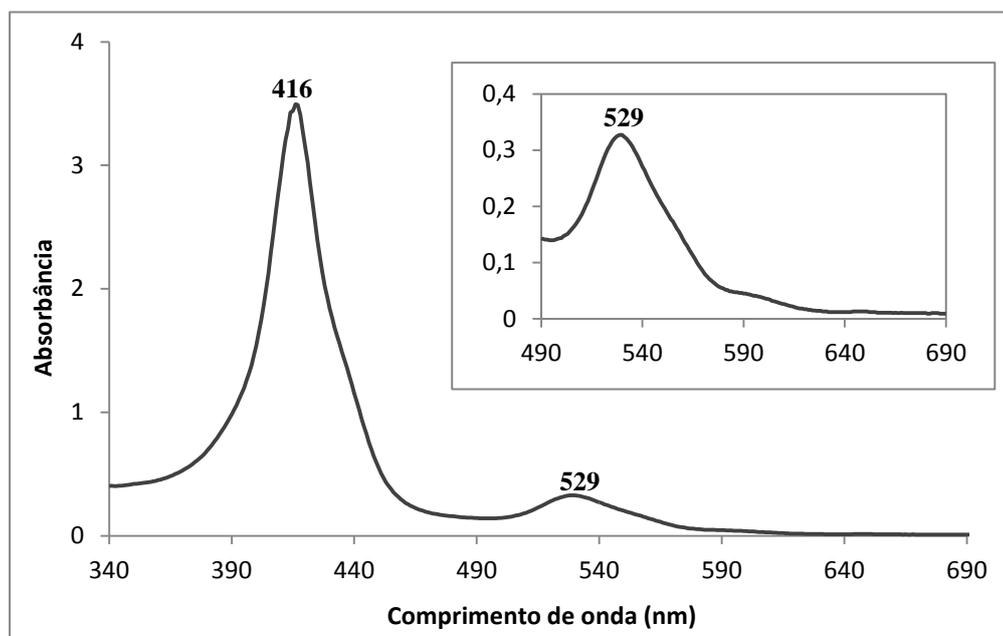


FIGURA 4.1.2 – Espectro eletrônico da CoTPP em tolueno

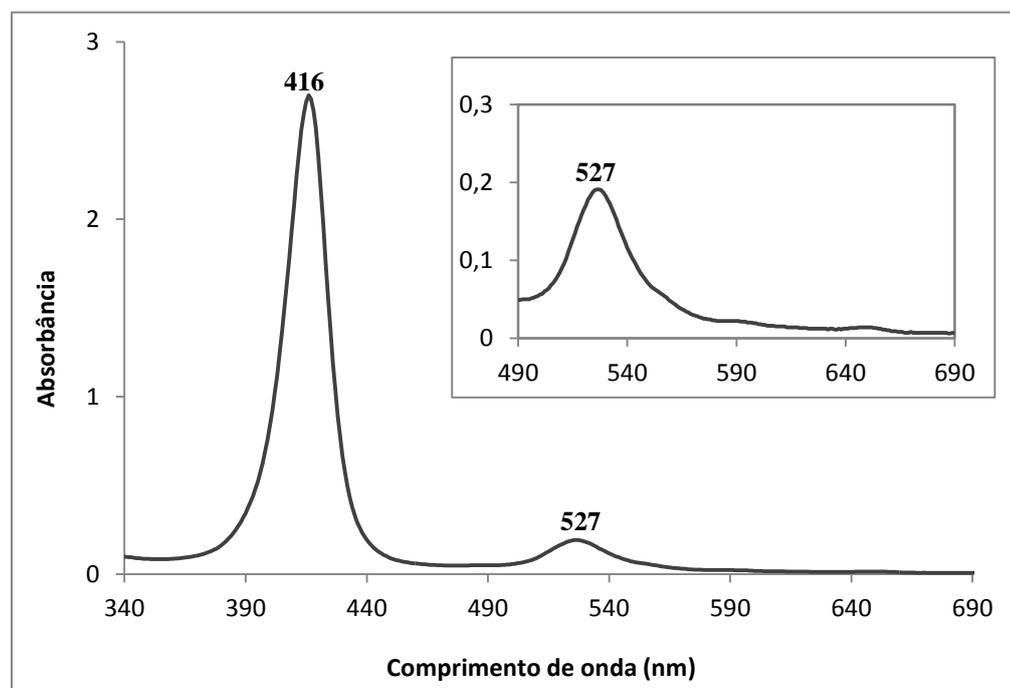


FIGURA 4.1.3 – Espectro eletrônico da NiTPP em tolueno

No que diz respeito ao espectro vibracional, o primeiro ponto a ser discutido se refere ao modo de estiramento N–H, com frequência em 3314 cm^{-1} , presente no espectro no infravermelho da H_2TPP . Após a metalação, houve um desaparecimento desta banda indicando, portanto, a substituição dos átomos de hidrogênio pelos metais Co e Ni (Figura 4.1.4). A Tabela 4.1.1 mostra as principais bandas observadas nos espectros no infravermelho (Figuras 4.1.5 e 4.1.6) para as tetrafenilporfirinas de níquel e cobalto e de Raman (Figura 4.1.7) para a tetrafenilporfirina de cobalto. O espectro Raman para a tetrafenilporfirina de níquel apresentou forte fluorescência no comprimento de onda do laser utilizado para o registro do espectro, 633 nm, não sendo possível fazer nenhuma atribuição.

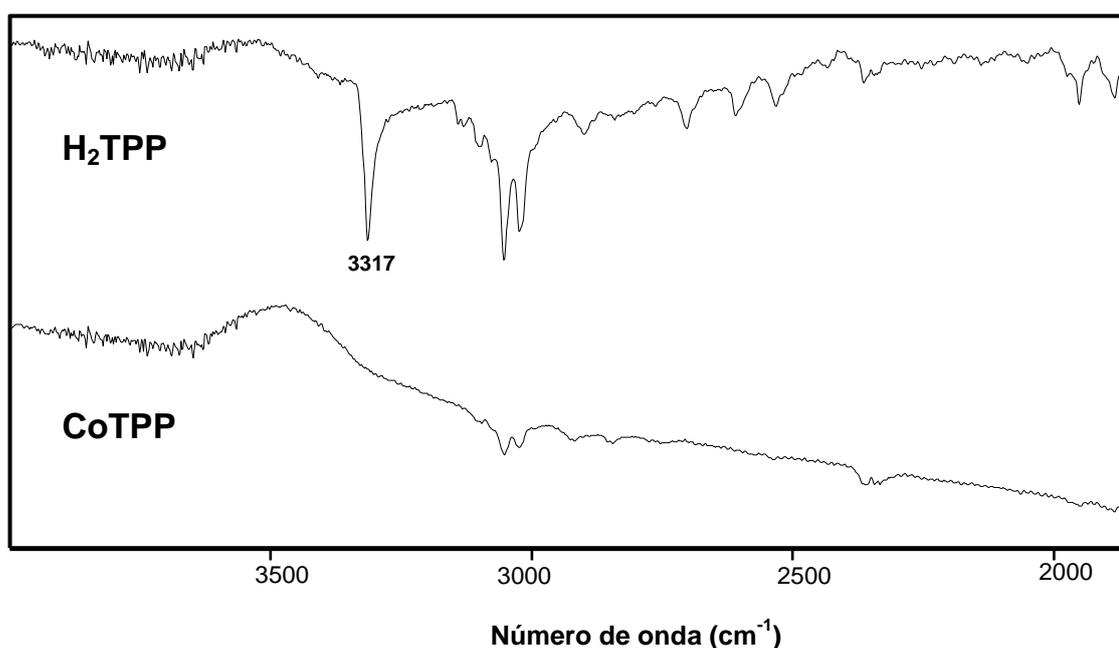


FIGURA 4.1.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a H_2TPP e CoTPP , na faixa de 4000 a 2000 cm^{-1}

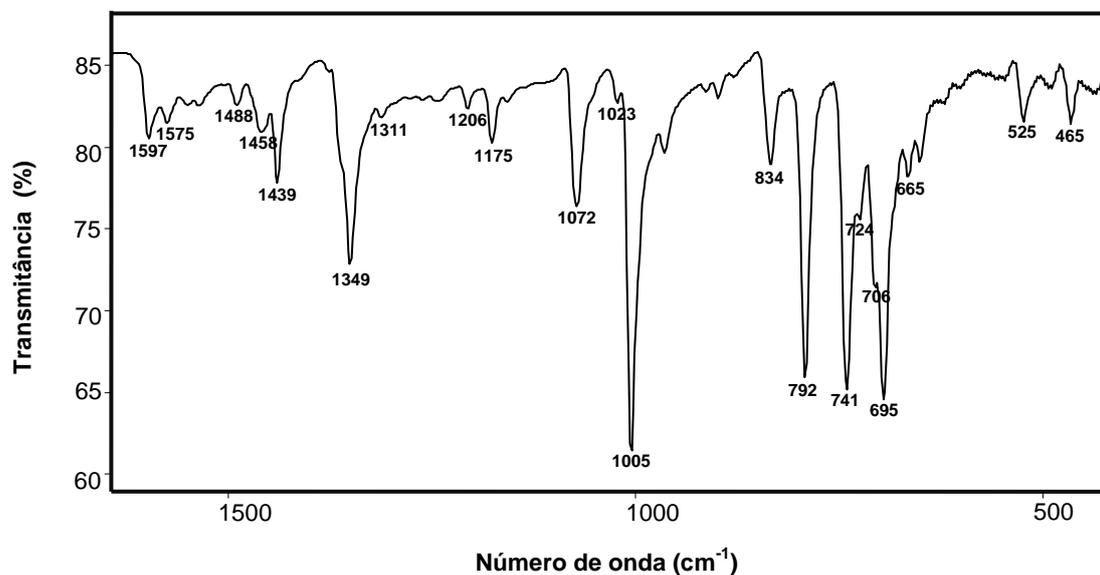


FIGURA 4.1.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a NiTPP

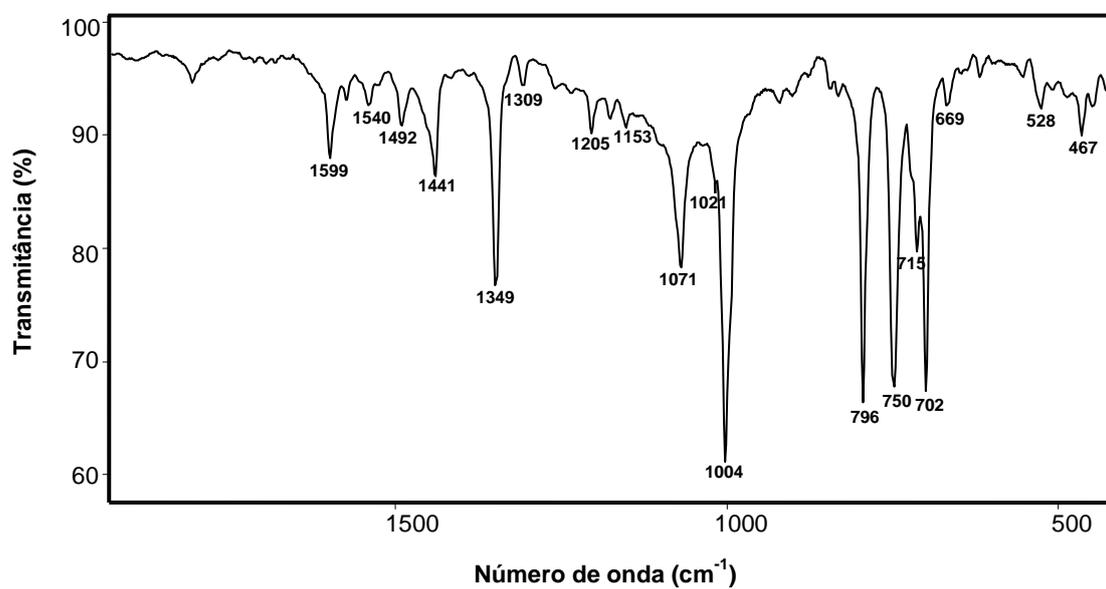


FIGURA 4.1.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a CoTPP

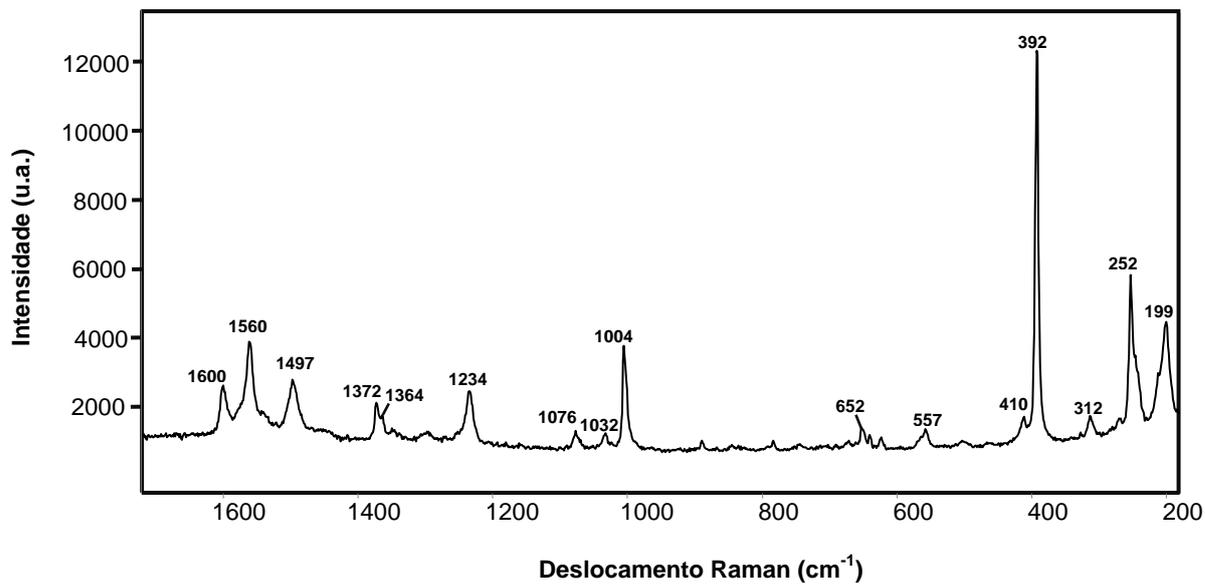


Figura 4.1.7 – Espectro Raman para a CoTPP

TABELA 4.1.1 – Atribuição tentativa das bandas da CoTPP e NiTPP nos espectros vibracionais

CoTPP (cm ⁻¹)		NiTPP (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa ^[59,60,61]
i.v.	Raman	i.v.	
1599 (22)	1600 (22)	1597 (16)	δ (fenil) no plano
1575 (10)		1575 (14)	δ (fenil) fora do plano
	1560(36)		v (C _α -C _m) sim.
1540 (11)		1534 (12)	v (C _α -C _m) sim.
1492 (15)	1497 (19)	1488 (12)	δ (fenil) fora do plano
		1458 (15)	v (C _α -C _m) sim.
1441 (26)		1439 (30)	δ (fenil) fora do plano
	1372 (15)		v (C _α -C _β)
	1364 (14)		v (C _α -C _β)
1349 (51)		1349 (46)	v(pirrol) sim.
1309 (7)		1311 (14)	v(pirrol) sim.
	1234 (18)		v (C _m -fenil)
1205 (17)		1206 (13)	δ(C _β -H) assim.
1176 (14)		1175 (18)	δ (fenil) no plano
1153 (15)		1158 (12)	δ (fenil) fora do plano
1071 (47)	1076 (6)	1072 (34)	δ (C _β -H) sim.
1021 (27)	1032 (7)	1023 (11)	v (pirrol) assim.
1004 (100)	1004 (32)	1005 (100)	respiração do pirrol
834 (9)		834 (28)	δ (pirrol) assim.
796 (83)		792 (77)	δ (pirrol) sim.
750 (78)		741 (78)	δ (fenil) no plano
		724 (36)	δ (pirrol) assim.
715 (43)		706 (48)	δ (C _β -H) sim.
702 (80)		695 (80)	δ (fenil) no plano
669 (11)		665 (32)	δ (fenil) no plano
	652 (7)		δ (C _β -H) sim.
	557 (7)		δ (C _α -C _m)
528 (11)		525 (14)	δ (fenil) no plano
467 (17)		465 (14)	δ (pirrol - torção)
	410 (8)		v (pirrol - translação)
	392 (100)		respiração do anel
	312 (7)		v (pirrol – translação)
	252 (35)		v (metal-N)
	199 (25)		v (pirrol – translação)

Os dados de análise elementar para a composição química da amostra de CoTPP são mostrados na Tabela 4.1.2. Para efeito de comparação, foi realizada também a análise elementar com um segunda amostra de CoTPP comercializada pela empresa Sigma-Aldrich do Brasil Ltda.

TABELA 4.1.2 – Análise elementar da CoTPP

Amostra	Análise Elementar CHN	
	Calculado (%)	Experimental (%)
CoTPP sintetizada	C = 78,68 H = 4,20 N = 8,34	C = 79,89 H = 4,42 N = 8,37
CoTPP comercial		C = 83,74 H = 4,38 N = 8,68

Foi possível observar uma boa correlação entre os valores calculados e experimentais para a CoTTP sintetizada. A utilização da CoTTP comercial só foi possível após purificação.

4.2 – Metalofalocianinas: CoPc e NiPc

Assim como as porfirinas, as ftalocianinas também apresentam um espectro eletrônico na região do UV-VIS e coloração característica. A banda mais intensa, conhecida como banda Q aparece na região de 600 a 700 nm referente a transição $a_{1u} \rightarrow e_g^*$ o que fornece a coloração azulada desses compostos. A banda Soret ou banda B aparece na região de 300 a 400 nm referente à transição de um nível $a_{2u} \rightarrow e_g^*$. Estas bandas são atribuídas às transições do orbital π Homo para o orbital π^* Lumo do macrociclo.

Devido à planaridade destas moléculas e ao elevado grau de conjugação eletrônica, é bastante comum a ocorrência de interações hidrofóbicas entre os anéis, favorecendo a associação molecular em solução e no estado sólido. Esse efeito provoca um desdobramento das bandas Q, com deslocamentos que têm sido interpretados através de um modelo de acoplamento de éxcitons. De modo geral, as espécies monoméricas apresentam bandas Q mais finas, ao passo que as bandas mais largas indicam espécies associadas.

A Figura 4.2.1 mostra o espectro eletrônico da CoPc em dimetilformamida na região de 300 a 800 nm. Nota-se a presença da banda Q em torno de 658 nm e da banda Soret em torno de 325 nm. A banda em 597 pode ser atribuída a um nível vibrônico Q_{01} da banda Q. O centro metálico influencia ligeiramente nos máximos de absorção destas bandas. No caso da NiPc (Figura 4.2.2) observa-se um pequeno deslocamento para uma região de menor energia banda (banda Soret em torno de 336 nm e banda Q em torno de 667 nm) em relação a CoPc.

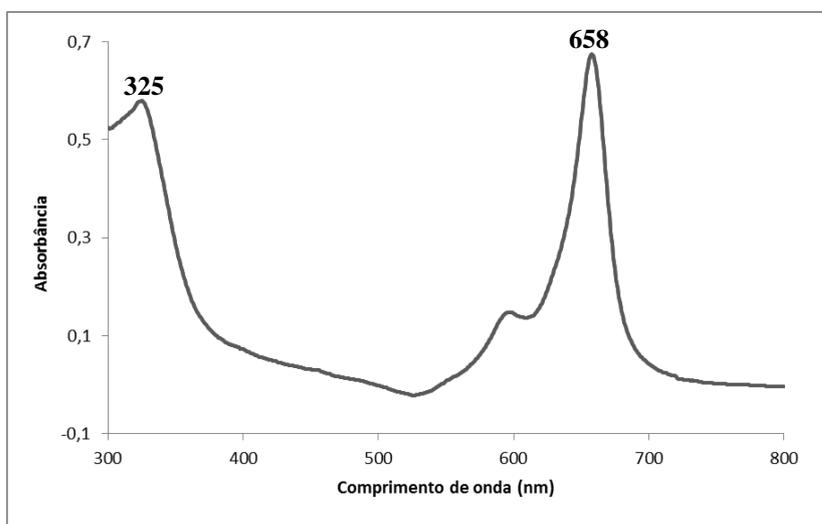


FIGURA 4.2.1 – Espectro eletrônico da CoPc em DMF

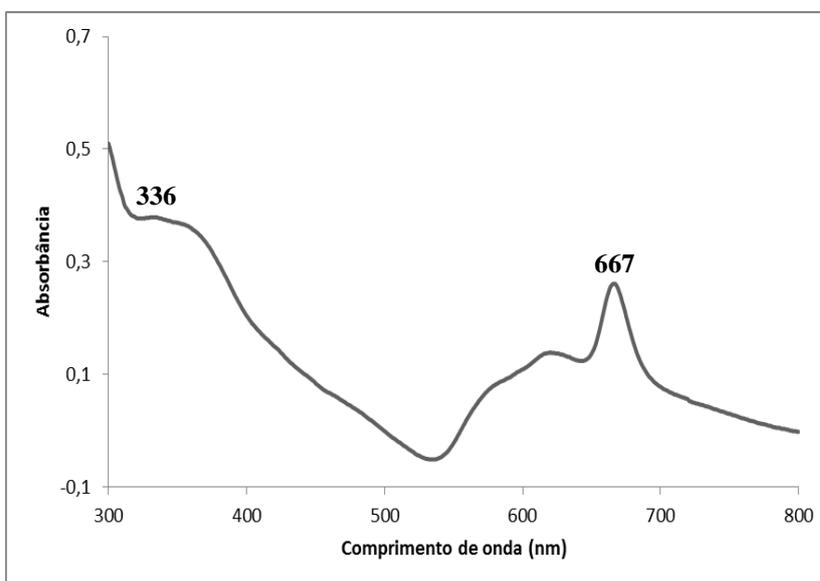


FIGURA 4.2.2 – Espectro eletrônico da NiPc em DMF

Os espectros vibracionais das metalofalocianinas são caracterizados pela presença de bandas específicas que não aparecem no espectro da ftalocianina livre. De acordo com Kobayashi ^[62] as bandas de intensidade média que aparecem em 909, 911, 915, 898 e 888 cm^{-1} para a FePc, CoPc, NiPc, CuPc and ZnPc são fortemente dependentes da natureza do centro metálico. No caso do espectro no infravermelho da CoPc e NiPc esta banda aparece respectivamente em 913 e 914 cm^{-1} e esta absorção é atribuída à deformação metal-anel Pc (Figuras 4.2.3 e 4.2.4).

A maior parte das bandas relacionadas ao centro metálico e ligante aparece em uma região de menor frequência e, portanto de menor energia como mostra os espectros Raman (Figuras 4.2.5 e 4.2.6). A Tabela 4.2.1 apresenta as posições das bandas e atribuições tentativas para os espectros vibracionais da CoPc e NiPc.

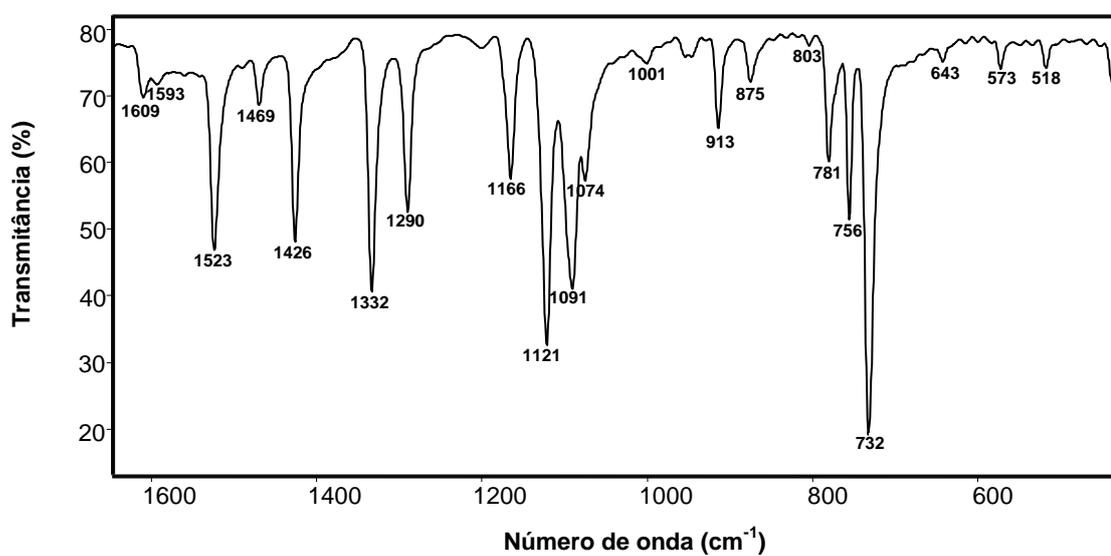


FIGURA 4.2.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a CoPc

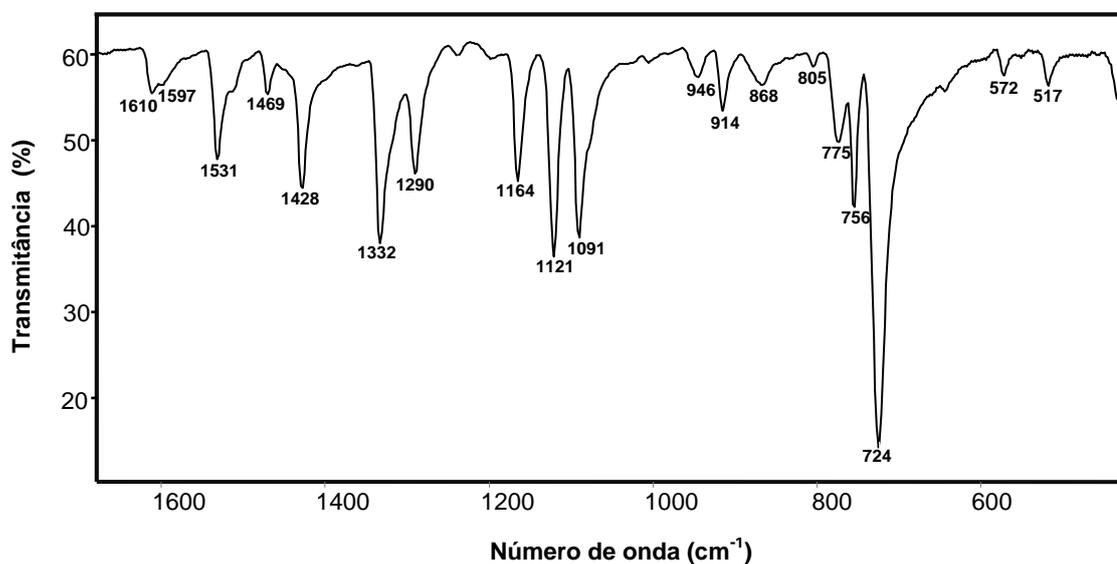


FIGURA 4.2.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a NiPc

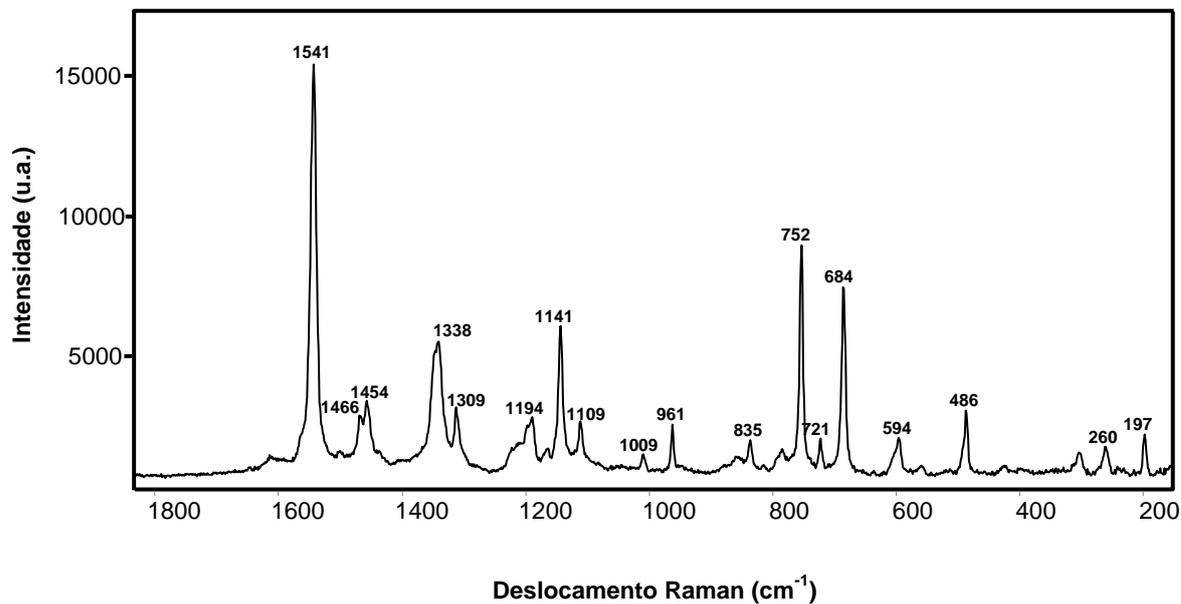


FIGURA 4.2.5 – Espectro Raman para a CoPc

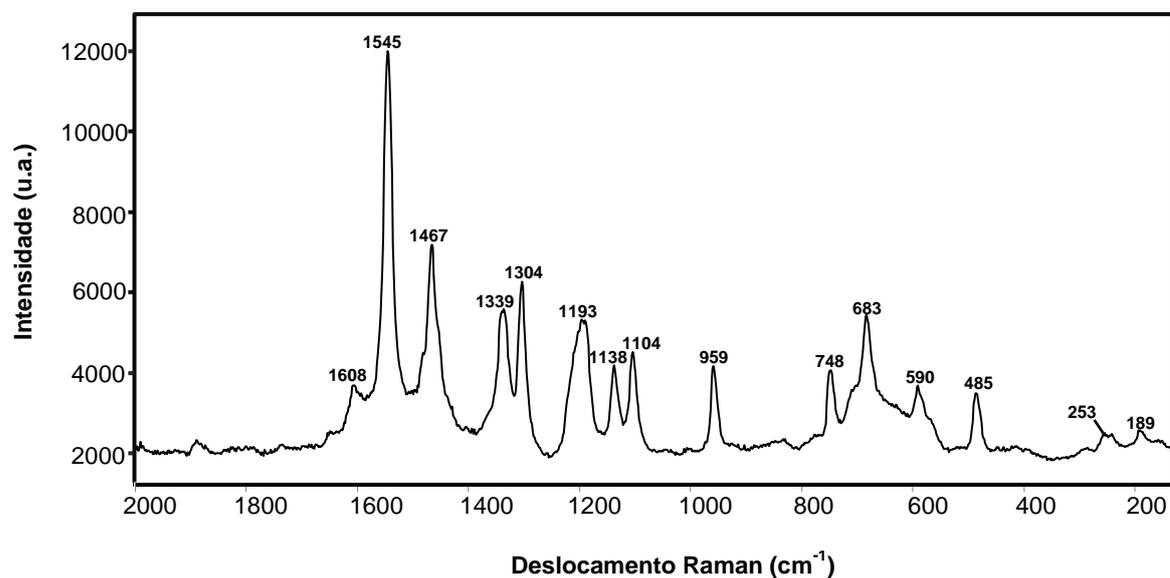


Figura 4.2.6 – Espectro Raman para a NiPc

TABELA 4.2.1 – Atribuição tentativa das bandas da CoPc e NiPc nos espectros vibracionais

CoPc (cm ⁻¹)		NiPc (cm ⁻¹)		Atribuição tentativa ^[50]
i.v.	Raman	i.v.	Raman	
1609 (6)		1610 (6)	1608 (16)	v benzeno / δ C-H _{no plano}
1593 (4)		1597 (5)		v benzeno / δ C-H _{no plano}
	1541(100)		1545 (100)	v (C-N-C) / expansão do pirrol
1523 (27)		1531 (16)		expansão do pirrol
1469 (7)	1466 (12)	1469 (8)	1467 (50)	v isoindol
	1454 (16)			δ pirrol / δ C-H _{no plano}
1426 (33)		1428 (22)		δ pirrol / δ C-H _{no plano}
	1345 (29)			v isoindol / δ (C-N-C) _{no plano}
1332 (42)	1338 (32)	1332 (29)	1339 (35)	v benzeno / ν (C=N)
	1309 (15)		1304 (44)	v isoindol / δ C-H _{no plano}
1290 (26)		1290 (19)		v (C=N) / δ isoindol
	1194 (10)		1193 (35)	δ C-H _{no plano}
1166 (20)	1163 (4)	1164 (19)		δ C-H _{no plano}
	1141 (35)		1138 (24)	δ C-H _{no plano}
1121 (54)		1121 (38)		δ C-H _{no plano}
1091 (36)	1109 (12)	1091 (35)	1104 (27)	δ C-H _{no plano}
1074 (17)		1077 (15)		δ C-H _{no plano}
1001 (3)	1008 (5)			δ C-H _{no plano} /expansão do benzeno
	961 (12)		959 (23)	δ isoindol
954 (3)				δ C-H _{fora do plano}
945 (3)		946 (4)		δ C-H _{fora do plano}
913 (14)		914 (10)		δ M-Pc
875 (6)		868 (5)		δ C-H _{fora do plano}
	835 (8)			v pirrol / expansão do benzeno
803 (2)		805 (3)		respiração do isoindol
781 (24)	783 (6)	775 (10)		δ C-H _{fora do plano}
756 (48)	752 (57)	756 (28)	748 (21)	δ isoindol
732 (100)	721 (9)	724 (100)		δ pirrol / δ C-H _{fora do plano}
	684 (47)		683 (35)	δ benzeno
643 (3)		644 (5)		δ isoindol
	594 (10)		590 (17)	resp. do anel / exp. do benzeno
573 (5)		572 (4)		δ isoindol
518 (5)		517 (7)		δ isoindol
	486 (16)		485 (16)	δ isoindol
437 (7)		433 (6)		δ C-C-C
	260 (8)		253 (5)	respiração do anel
	197 (12)		189 (5)	v metal-N / v esqueleto

Na Tabela 4.2.2 é apresentado o resultado da análise elementar para a ftalocianina de cobalto. Apesar de pequenas diferenças os valores experimentais e calculados encontram-se em boa concordância.

TABELA 4.2.2 – Análise elementar da CoPC

Amostra	Análise Elementar CHN	
	Calculado (%)	Experimental (%)
CoPc sintetizada	C = 67,25 H = 2,82 N = 19,61	C = 63,89 H = 2,75 N = 18,71

4.3 – Adutos: CoPc(pz)₂, CoPc(bpe)₂ e CoTPP(pz)₂

Todos os adutos foram sintetizados por fusão do ligante e macrociclo. Embora esse método tenha sido reportado por Kobel e Hanack^[50] somente para a formação de adutos de ftalocianina, trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa demonstraram que este método também pode ser empregado para a síntese de adutos envolvendo tetrafenilporfirinas.

A etapa de purificação descrita por Kobel e Hanack, na qual o produto reacional era lavado com metanol para a eliminação do excesso de ligante, foi adaptada e substituída por lavagens com água destilada para os adutos onde o ligante espaçador era a pirazina. Para o aduto CoPc(bpe)₂, a lavagem foi realizado com etanol, uma vez que o *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (bpe) é insolúvel em água destilada, mas solúvel em etanol.

A Figura 4.3.1 exibe uma comparação entre os espectros no i.v. da CoPc e dos dois adutos formados pela fusão da CoPc com os ligantes pirazina e bpe (CoPc(pz)₂ e CoPc(bpe)₂).

A similiaridade entre os modos vibracionais da ftalocianina com os modos vibracionais da pirazina provoca o encobrimento das bandas características da pirazina. Contudo, ainda foi possível notar o aparecimento de novas bandas, além de variação nas intensidades relativas.

A análise do espectro no i.v. do aduto CoPc(pz)₂ (Figura 4.3.1) indica o surgimento de três novas bandas em torno de 1409, 1044 e 1026 cm⁻¹ referentes aos modos vibracionais da pirazina (Tabela 4.3.1). As absorções em 1409, 1044 e 1026 cm⁻¹ foram atribuídos respectivamente ao estiramento da ligação C=N, a deformação da ligação C-H e a respiração do anel pirazina.

Para o aduto CoPc(pz)₂, as absorções características do macrociclo CoPc não sofreram deslocamentos significativos, contudo, nota-se aumento na intensidade relativa de alguns modos vibracionais, como os modos em 1520, 1331 e

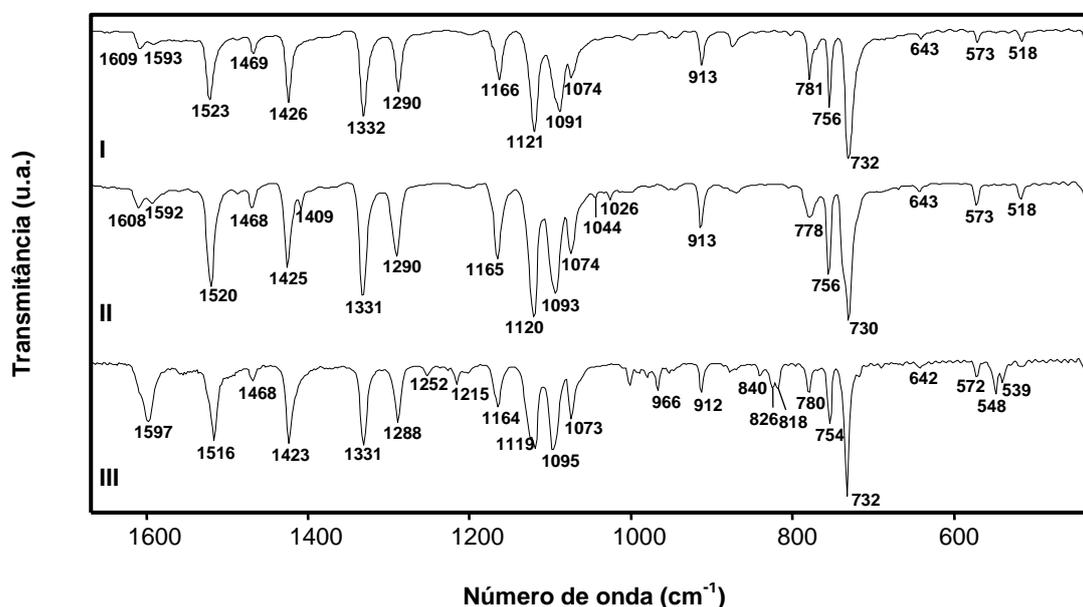


FIGURA 4.3.1 – Espectros de absorção na região do infravermelho para a CoPc (I) e para os adutos CoPc(pz)₂ (II) e CoPc(bpe)₂(III)

1120 cm⁻¹ referentes respectivamente à expansão do pirrol, ao estiramento do anel benzeno e à deformação da ligação C-H da CoPc (Tabela 4.3.1).

No espectro no i.v. do aduto CoPc(bpe)₂ (Figura 4.3.1), observa-se um deslocamento de 7 cm⁻¹ para uma região de menor energia do modo vibracional referente à expansão do pirrol, enquanto no macrociclo CoPc essa absorção aparece em 1523 cm⁻¹, no aduto ela aparece em 1516 cm⁻¹.

Ocorre também variação na intensidade relativa de algumas absorções, como por exemplo, o aumento da intensidade relativa da banda em 1597 cm⁻¹ que pode ser atribuída tanto ao estiramento do anel benzeno da CoPc quanto ao estiramento da ligação C-C do anel do ligante bpe. Esse modo vibracional aparece no macrociclo da CoPc em 1593 cm⁻¹, contudo o ligante bpe livre (não coordenado) também apresenta uma banda intensa em 1595 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C-C do anel. O aumento da intensidade relativa e alargamento da banda em 1597 cm⁻¹ também provoca o encobrimento do modo vibracional referente ao estiramento do anel benzeno que aparece em torno de 1609 cm⁻¹ no macrociclo da CoPc. Outras absorções que também apresentaram um

aumento na intensidade relativa foram os modos vibracionais em 1516, 1095 e 1073 cm^{-1} , referentes respectivamente à expansão do pirrol e à deformação da ligação C-H da CoPc. Além disso, nota-se uma redução significativa na intensidade relativa da banda em 754 cm^{-1} atribuída à deformação do anel isoindol, o que sugere que o ligante bpe afeta o centro metálico e conseqüentemente provoca uma distorção no macrociclo da CoPc de uma forma mais intensa que o ligante pirazina.

Observou-se também o surgimento de outras absorções decorrentes da coordenação do ligante bpe ao macrociclo CoPc (Tabela 4.3.1). Dentre todos os modos vibracionais atribuídos à esse ligante, observa-se um deslocamento de 30 cm^{-1} para uma região de menor energia da banda referente à deformação da ligação C-H do ligante bpe; no ligante livre essa banda aparece em 870 cm^{-1} e no aduto $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$ em 840 cm^{-1} . Em seus estudos envolvendo o complexo $\text{Zn}(\text{bpe})_2\text{I}_2$, Özhamam e colaboradores também reportam um deslocamento de 11 cm^{-1} para uma região de menor frequência desse mesma absorção do ligante bpe após a formação do complexo ^[63].

TABELA 4.3.1- Atribuição tentativa das bandas dos adutos CoPc(pz)₂ e CoPc(bpe)₂

CoPc (cm ⁻¹)	Pz (cm ⁻¹)	CoPc(pz) ₂ (cm ⁻¹)	Bpe (cm ⁻¹)	CoPc(bpe) ₂ (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa ^[62,63,64,65]
i.v.					
1609 (6)		1608 (8)			v benzeno
1593 (4)		1592 (6)	1595	1597(27)	v benzeno / v (C-C) anel bpe
1523 (27)		1520 (59)		1516 (38)	expansão do pirrol
1469 (7)		1468 (11)		1468 (6)	v isoindol
1426 (33)		1425 (47)		1423 (40)	δ pirrol / δ C-H _{no plano}
	1411	1409 (13)			v (C=N)
1332 (42)		1331 (71)		1331 (42)	v benz. / v(C=N)
1290 (26)		1290 (39)		1288 (27)	v (C=N) / δ isoindol
			1247	1252 (5)	v (C=N)
			1218	1215 (8)	δ C-H _{no plano}
1166 (20)		1165 (40)		1164 (18)	δ C-H _{no plano}
1121 (54)		1120 (96)		1119 (43)	δ C-H _{no plano}
1091 (36)		1093 (68)		1095 (44)	δ C-H _{no plano}
1074 (17)		1074 (37)		1073 (25)	δ C-H _{no plano}
	1063	1044 (6)			δ C-H _{no plano}
	1018	1026 (8)			respiração do anel
1001 (3)		1000 (4)		1001 (8)	δ C-H _{no plano} / expansão do benz.
			986	980 (5)	respiração do anel
			982	966 (10)	δ C-H _{fora do plano}
913 (14)		913 (21)		912 (12)	δ M-Pc
875 (6)		872 (4)		877 (4)	δ C-H _{fora do plano}
			870	840 (5)	δ C-H _{fora do plano}
			823	826 (10)	δ C-N _{no plano}
			820	818 (10)	δ C-H _{fora do plano}
781 (24)		778 (15)		780 (12)	δ C-H _{fora do plano}
756 (48)		756 (51)		754 (28)	δ isoindol
732 (100)		730 (100)		732 (100)	δ pirrol / δ C-H _{fora do plano}
643 (3)		643 (4)		642 (4)	δ isoindol
573 (5)		573 (9)		572 (6)	δ isoindol
			552	548 (14)	δ C-N _{fora do plano}
			532	539 (9)	δ C-N _{no plano}
518 (5)		518 (7)		516 (4)	δ isoindol

No espectro de absorção no i.v. do aduto $\text{CoTPP}(\text{pz})_2$ (Figura 4.3.2) foram observadas somente duas bandas referentes ao ligante pirazina, 1412 e 1039 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao estiramento da ligação C=N e a respiração do anel pirazina. Pode-se também observar que estes modos vibracionais são mais intensamente afetados pela coordenação ao centro metálico do macrociclo porfirínico do que o correspondente macrociclo ftalocianina.

Observou-se também variação na intensidade relativa de várias absorções características do macrociclo CoTPP (Tabela 4.3.2), como o aumento da intensidade relativa dos modos vibracionais em 1350 (estiramento pirrol) e 701 cm^{-1} (deformação do anel fenil), o que sugere o efeito da coordenação do ligante axial sobre o centro metálico que conseqüentemente, afeta as unidades pirrólicas.

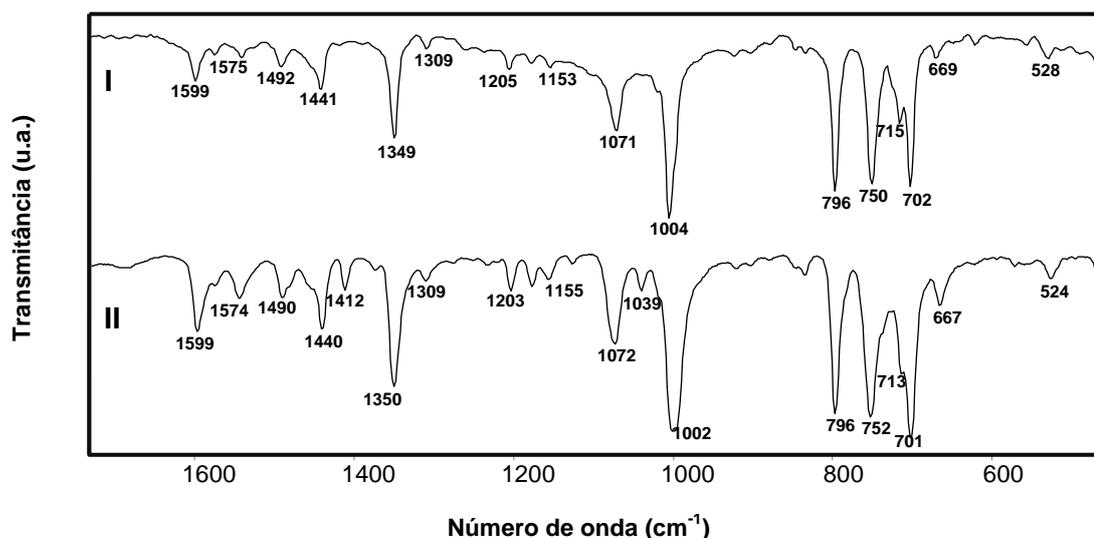


FIGURA 4.3.2 – Espectros de absorção na região do infravermelho para a CoTPP (I) e para o aduto $\text{CoTPP}(\text{pz})_2$ (II)

TABELA 4.3.2 – Atribuição tentativa das bandas do aduto CoTPP(pz)₂

CoTPP (cm ⁻¹)	CoTPP(pz) ₂ (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa ^[59,60,61,64]
i.v.		
1599 (22)	1599 (31)	δ (fenil) no plano
1575 (10)	1574 (11)	δ (fenil) fora do plano
1540 (11)	1542 (16)	ν (C _α -C _m) sim.
1492 (15)	1490 (17)	δ (fenil) fora do plano
1441 (26)	1440 (30)	δ (fenil) fora do plano
	1412 (13)	ν (C=N) anel pirazina
1349 (51)	1350 (60)	ν(pirrol) sim.
1309 (7)	1309 (9)	ν(pirrol) sim.
1205 (17)	1203 (13)	δ(C _β -H) assim.
1176 (14)	1176 (12)	δ (fenil) no plano
1153 (15)	1155 (9)	δ (fenil) fora do plano
1071 (47)	1072 (37)	δ (C _β -H) sim.
	1039 (13)	respiração do anel pirazina
1004 (100)	1002 (95)	respiração do pirrol
796 (83)	796 (80)	δ (pirrol) sim.
750 (78)	752 (83)	δ (fenil) no plano
715 (43)	713 (53)	δ (C _β -H) sim.
702 (80)	701 (100)	δ (fenil) no plano
669 (11)	667 (19)	δ (fenil) no plano
528 (11)	524 (9)	δ (fenil) no plano

Com o intuito de determinar a estabilidade térmica e estimar qualitativamente a composição desses adutos também foram realizadas análises térmicas. A Figura 4.3.3 exibe as curvas TG, DTG e DTA para o aduto CoPc(pz)₂. Nas curvas TG e DTG, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 10,2% no intervalo de temperatura de 120 a 215 °C, o que corresponde a saída de um dos ligantes pirazina, sendo 180 °C a temperatura na qual a velocidade dessa

reação é máxima. Entre 215 a 560 °C, observa-se uma perda de massa de 9,6%, o que equivale a saída do outro ligante pirazina. Acima de 560 °C, inicia-se a decomposição térmica do material orgânico referente ao macrociclo. A análise da curva DTG mostra que a perda do macrociclo ocorre por fragmentação em no mínimo duas etapas, sendo 618 e 765 °C as temperaturas na qual a velocidade dessas reações é máxima. No intervalo de temperatura de 560 a 820 °C, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 54,2%, atribuída a decomposição térmica de $\frac{3}{4}$ do material orgânico do macrociclo (3 nitrogênios da posição aza e 3 unidades isoindol) (Tabela 4.3.3). Acima de 820 °C, inicia-se a perda do restante do macrociclo, entretanto esse evento térmico não pôde ser investigado por completo, já que em 900 °C ainda havia material orgânico para ser decomposto. Este comportamento provavelmente foi devido ao fato das medidas terem sido realizadas em atmosfera inerte de N₂.

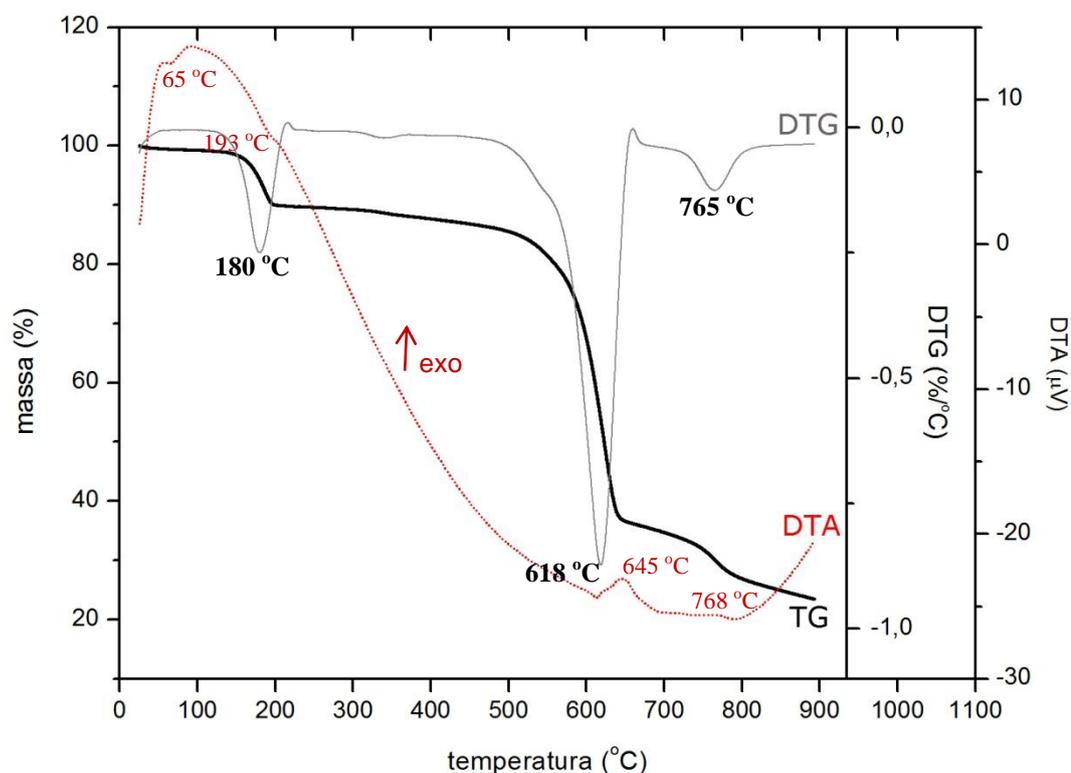


FIGURA 4.3.3 – Curvas TG, DTG e DTA para o aduto CoPc(pz)₂, obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de 100 mL/mine razão de aquecimento de 10 °C/min.

TABELA 4.3.3 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto $\text{CoPc}(\text{pz})_2$

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa observada (%)	Atribuição Tentativa
120-215	10,8	10,2	1 pz
215-560	10,8	9,6	1 pz
560-658 658-820	52,0	44,0 10,2	0,75 Pc ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_6$)

Em seus estudos com o aduto formado pela zincoftalocianina e o ligante axial pirazina, Kubiak e colaboradores ^[66] também relataram a saída do ligante pirazina no intervalo de temperatura de 150 a 170 °C, observada aqui para o aduto $\text{CoPc}(\text{pz})_2$ entre 120 a 215 °C.

Para o aduto $\text{CoPc}(\text{pz})_2$ foi possível obter a curva DTA porque as medidas foram realizadas em um módulo simultâneo TG/DTA (Unifal- Alfenas). Na curva DTA do aduto $\text{CoPc}(\text{pz})_2$ (Figura 4.3.3) foram observados 4 processos; os dois primeiros são processos endotérmicos e aparecem na temperatura de 65 (não sendo possível a sua visualização na curva TG) e 193 °C e podem estar relacionados respectivamente a desidratação e a decomposição de um dos ligantes pirazina. Os outros dois processos são exotérmicos e aparecem na temperatura de 645 e 768 °C e podem ser associados a decomposição do material orgânico do anel ftalocianina e também do outro ligante pirazina.

A Figura 4.3.4 exibe as curvas TG e DTG para o aduto $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$. Nota-se uma primeira perda de massa de 31,0% entre um intervalo de temperatura de 160 a 270 °C. Essa porcentagem corresponde a perda de massa de uma molécula e meia do ligante bpe, sendo 230 °C a temperatura na qual a velocidade dessa reação é máxima. A outra metade do ligante bpe se decompõe no intervalo de temperatura de 270 a 490 °C. Acima de 490 °C inicia-se a quebra do macrociclo. A curva DTG mostra que, assim como o ligante, a perda do macrociclo também ocorre por fragmentação em duas etapas; entre 490 a 635 °C ocorre a decomposição térmica do material orgânico referente a $\frac{3}{4}$ do macrociclo, o que

equivale aos 3 nitrogênios da posição aza e as 3 unidades isoindol e no intervalo de temperatura de 635 a 762 °C ocorre a perda do ¼ restante do macrociclo. O resíduo formado corresponde ao Co_3N_2 (Tabela 4.3.4).

Para esse aduto, não possível obter a curva DTA, uma vez que as medidas foram efetuadas em um equipamento diferente que não dispunha de um módulo simultâneo TG/DTA (Unesp – Presidente Prudente).

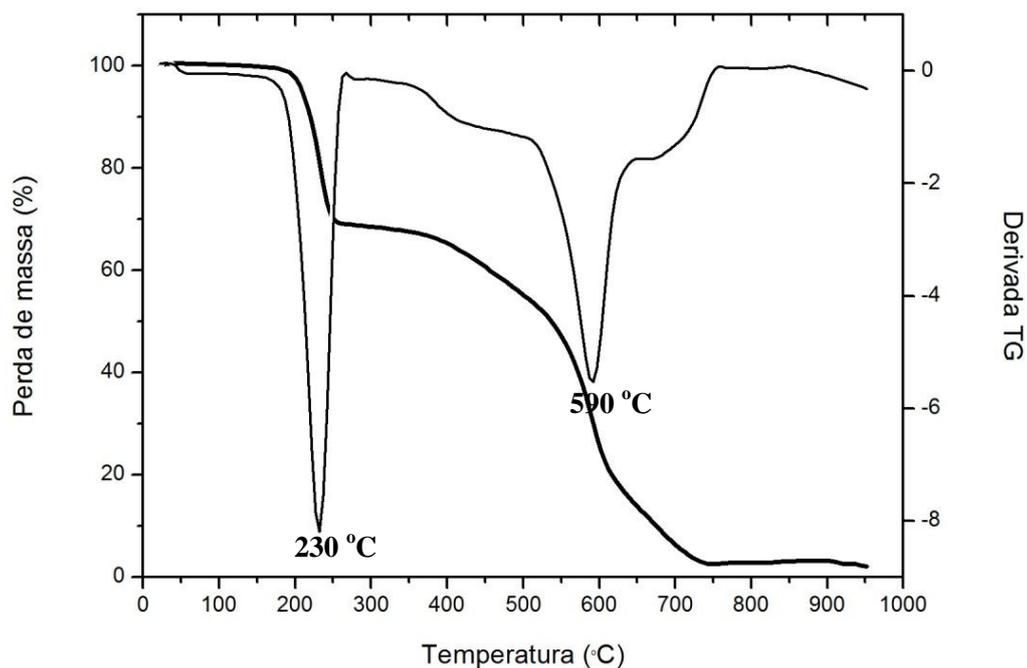


FIGURA 4.3.4 - Curvas TG e DTG para o aduto $\text{CoPc}(\text{bpe})_2$, obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 950 °C em atmosfera dinâmica de N_2 , com vazão de 25 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.

TABELA 4.3.4 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto CoPc(bpe)₂

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa observada (%)	Atribuição Tentativa
160-270	29,3	31,0	1,5 bpe
270-490	9,8	12,8	0,5 bpe
490-635	41,2	40,2	0,75 Pc (C ₂₄ H ₁₂ N ₆)
635-762	13,7	13,2	0,25 Pc (C ₈ H ₄ N ₂)
762	6	2,8	Resíduo Co ₃ N ₂

A Figura 4.3.5 exibe as curvas TG e DTG para o aduto CoTPP(pz)₂. Os dados foram retirados de um trabalho anterior realizado pelo nosso grupo de pesquisa [67]. Nesta curva, observa-se, entre 91 a 406°C, a perda de um dos ligantes pirazina, sendo 204°C a temperatura na qual a velocidade dessa reação é máxima. A perda desse ligante ocorre provavelmente por fragmentação, pois foi observada em duas etapas, como mostra a primeira derivada da curva termogravimétrica. De acordo com os cálculos, a perda do segundo ligante ocorre juntamente com a fragmentação do macrociclo. Entre 406 a 546°C, ocorre a perda do segundo ligante pirazina, dos 4 substituintes fenis e parte do macrociclo, o que corresponde a 65,48 % da massa total. Em um segundo evento, entre 546 a 676°C, determinado pela derivada da curva termogravimétrica, acontece a decomposição térmica do restante do macrociclo, representando 24,89 % da massa total. O resíduo final representa 0,89% da massa inicial, não sendo possível determinar sua composição, seja pelos cálculos realizados, ou pelo espectro de absorção na região do infravermelho realizado (Tabela 4.3.5).

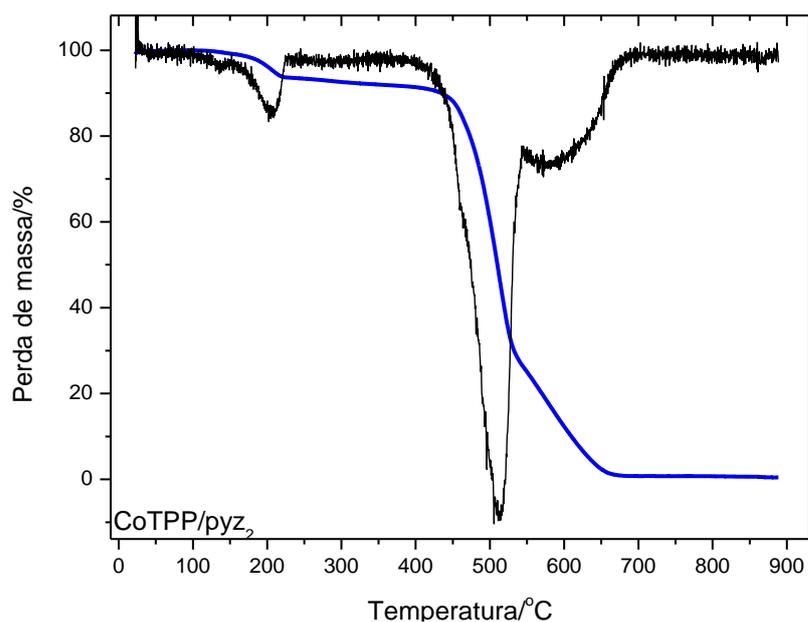


FIGURA 4.3.5 - Curvas TG e DTG para o aduto $\text{CoTPP}(\text{pz})_2$, obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N_2 , razão de aquecimento de 10 °C/min.

A análise da curva TG dos três adutos, deixa evidente que a temperatura de decomposição do material orgânico do anel ftalocianina ocorre em temperaturas superiores ao do anel porfirínico.

TABELA 4.3.5 – Perda de massa observada na curva TG para o aduto $\text{CoTPP}(\text{pz})_2$

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa observada (%)	Atribuição Tentativa
91-224 224-406	9,63	6,32 2,42	1 pz
406-546	64,44	65,48	material orgânico 1 pz + 4 C_6H_5 + + $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_2$
546-676	19,71	24,89	material orgânico $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{N}_2$
888		0,89	resíduo

Os dados obtidos pela análise elementar (Tabela 4.3.6) mostraram uma boa concordância com a composição química esperada para esses adutos.

TABELA 4.3.6 – Análise elementar dos adutos

Amostra	Análise Elementar CHN	
	Calculado (%)	Experimental (%)
CoTPP(pz)₂	C = 75,08 H = 4,36 N = 13,47	C = 76,74 H = 4,31 N = 9,40
CoPc(pz)₂	C = 65,66 H = 3,31 N = 22,98	C = 65,21 H = 3,13 N = 21,45
CoPc(bpe)₂	C = 71,86 H = 3,88 N = 17,96	C = 68,21 H = 3,34 N = 18,08

4.4 – Tríades

Foram sintetizados quatro arranjos supramoleculares face-a-face, sendo dois deles formados por NiTPP e CoPc com diferentes ligantes espaçadores, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP(tríade2) e NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP (tríade 3). O outro arranjo constitui a heterotríade formada pela NiPc coordenada axialmente pela pirazina à CoTPP, NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (tríade 1). E por fim, uma sequência que envolve somente um tipo de metal, CoTPP e CoPc utilizando-se o ligante bpe como ligante espaçador, CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP (tríade 4).

Os resultados da análise elementar para as tríades 1, 2 e 3 são exibidos na Tabela 4.4.1. Embora haja uma discrepância entre os valores experimentais e calculados, levando-se em consideração a massa molecular destes compostos e a extensão da cadeia estes apresentam uma razoável correlação com a composição proposta. Conforme indicado pelas curvas de TG que serão discutidas adiante, essas tríades apresentam alta estabilidade térmica o que dificulta a sua fragmentação e conseqüentemente a análise elementar desses compostos.

TABELA 4.4.1 – Análise elementar das tríades

Amostra	Análise Elementar CHN	
	Calculado (%)	Experimental (%)
NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc	C = 70,57 H = 3,47 N = 17,03	C = 61,66 H = 2,85 N = 14,17
NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP	C = 74,11 H = 3,89 N = 13,51	C = 77,29 H = 3,52 N = 11,90
NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP	C = 75,90 H = 4,07 N = 12,30	C = 74,10 H = 3,63 N = 12,27

Todas as tríades apresentaram espectros de absorção na região do infravermelho compostos por bandas relativas aos modos vibracionais da ftalocianina e da tetrafenilporfirina (Figura 4.4.1).

O espectro no i.v. da tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (tríade 1) exibe um aumento na intensidade relativa das absorções características das unidades terminais, ou seja da NiPc. Por exemplo, a intensidade relativa dos modos vibracionais em 1429 (deformação do pirrol), 1335 (estiramento do benzeno) e 1122 cm^{-1} (deformação da ligação C-H) é maior no espectro no i.v. da tríade do que no espectro no i.v. da NiPc. Por sua vez, a intensidade relativa das absorções características do macrociclo porfirínico, 1005 (respiração do pirrol), 793 (deformação do pirrol), 709 (deformação da ligação $\text{C}_{\beta}\text{-H}$) e 696 cm^{-1} (deformação fenil no plano) sofre uma redução acentuada em comparação ao observado no espectro no i.v. da CoTPP (Tabela 4.4.2). Além disso, as bandas de absorção em 709 e 696 cm^{-1} apresentam deslocamento de 6 cm^{-1} para uma região de maior comprimento de onda quando comparadas ao espectro no i.v. da unidade CoTPP (Tabela 4.4.2).

Um comportamento interessante observado no espectro da tríade 1 refere-se ao desaparecimento das bandas de absorção do ligante pirazina presentes no aduto CoTPP(pz)₂. Kobel e Hanack em seus trabalhos envolvendo polímeros e adutos de RuPc coordenados por vários tipos de ligantes axiais, dentre eles a pirazina, reporta que a transição da espécie monomérica RuPc(pz)₂ para o polímero [RuPc(pz)]_n, provoca uma mudança na simetria do ligante, de C_{2v} para D_{2h} . Como consequência, alguns modos vibracionais da pirazina referentes à simetria C_{2v} presentes no espectro no i.v. do aduto RuPc(pz)₂ desaparecem no espectro do polímero, uma vez que a pirazina coordenada de forma bidentada assume a simetria D_{2h} [38].

Em relação ao espectro no i.v. de seus precursores (os macrociclos NiTPP e CoPc), o espectro no i.v. da tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (tríade 2) apresenta variação na intensidade relativa de várias absorções referentes as duas unidades que a compõem. De um modo geral, os modos vibracionais característicos

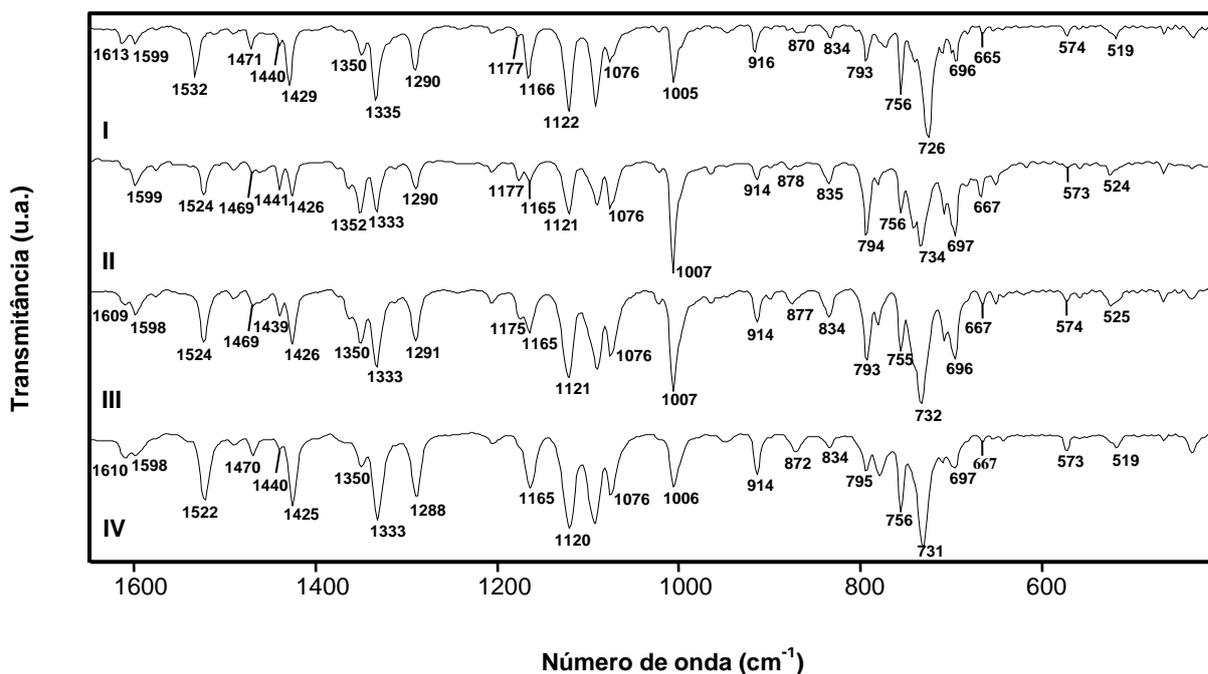


FIGURA 4.4.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho para as tríades: NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (I), NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (II), NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP (III) e CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP (IV)

do macrociclo porfirínico (1441, 1206, 1177, 794, 742, 667 cm^{-1}) têm a sua intensidade relativa reduzida em relação ao espectro no i.v. da NiTPP, com exceção da absorção 1599 cm^{-1} .

Verificou-se também que os modos vibracionais característicos do macrociclo ftalocianina têm a sua intensidade relativa aumentada em relação ao espectro no i.v. da CoPc. Contudo, notam-se algumas exceções; o modo vibracional em 734 cm^{-1} referente à deformação do pirrol da CoPc teve a sua intensidade relativa reduzida no espectro no i.v. da tríade 2 e o modo vibracional em 1609 cm^{-1} atribuído ao estiramento do anel benzeno da CoPc praticamente desapareceu sendo encoberto pela absorção em 1599 cm^{-1} (Tabela 4.4.2).

Para essa tríade, também não se constatou nenhum deslocamento significativo na posição de suas bandas em relação ao espectro no i.v. dos seus

precursores NiTPP e CoPc (Figura 4.4.1). Assim como na tríade 1, nenhuma banda referente ao ligante pirazina presente no aduto CoPc(pz)₂ foi observada.

O espectro no i.v. da tríade NiTTP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP (tríade 3) mostrou de maneira geral algumas semelhanças quando comparado ao espectro da tríade 2. Entretanto, alguns modos vibracionais tiveram sua intensidade relativa mais afetada, provavelmente devido a diferentes interações com o ligante espaçador. Como na tríade 2, a intensidade relativa de algumas absorções referentes as duas unidades terminais, os macrociclos NiTPP, diminuem. Observou-se que alguns modos vibracionais característicos do macrociclo porfirínico, como por exemplo, as absorções em 1439 (deformação do anel fenil), 1350 (estiramento do pirrol), 1007 (respiração do pirrol), 793 (deformação do pirrol), 742 (deformação fenil no plano), 696 cm⁻¹ (deformação fenil no plano), tiveram sua intensidade relativa reduzida drasticamente em relação ao espectro no i.v. da NiTPP (Tabela 4.4.2).

O espectro no i.v. da tríade CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP (tríade 4) também é caracterizado pela diminuição da intensidade relativa dos modos vibracionais das unidades terminais, os macrociclos CoTPP. As absorções referentes ao macrociclo porfirínico, 1006 e 1350 cm⁻¹, atribuídas respectivamente à respiração e ao estiramento do pirrol, tiveram sua intensidade relativa drasticamente reduzida. Alguns modos vibracionais, como é o caso da absorção em 1176 cm⁻¹ (deformação fenil no plano) presente no espectro no i.v. do macrociclo CoTPP e também no espectro no i.v. das tríades 1,2 e 3, praticamente desapareceram no espectro no i.v. da tríade 4 (Tabela 4.4.2).

Tanto para a tríade 3 como para a tríade 4 não foram observados deslocamentos significativos na posição de suas bandas em relação ao espectro no i.v. das suas unidades constituintes e também nenhuma absorção referente ao ligante espaçador bpe.

TABELA 4.4.2 – Atribuição tentativa das bandas das tríades

Tríade 1 (cm ⁻¹)	Tríade 2 (cm ⁻¹)	Tríade 3 (cm ⁻¹)	Tríade 4 (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa ^[47,48,49,50]
i.v.				
1613 (9)		1609 (8)	1610 (8)	v benzeno / δ C-H _{no plano} (Pc)
1599 (9)	1599 (25)	1598 (12)	1599 (7)	δ (fenil) _{no plano} (TPP)
1532 (29)	1524 (35)	1524 (26)	1522 (29)	expansão do pirrol (Pc)
1490 (4)	1490 (14)	1491 (4)	1490 (4)	δ (fenil) _{fora do plano} (TPP)
1471 (12)	1469 (16)	1469 (7)	1470 (7)	v isoindol (Pc)
1440 (10)	1441 (27)	1439 (12)	1440 (5)	δ (fenil) _{fora do plano} (TPP)
1429 (34)	1426 (34)	1426 (28)	1425 (33)	δ pirrol / δ C-H _{no plano} (Pc)
1350 (15)	1352 (51)	1350 (24)	1350 (12)	v(pirrol) _{sim.}
1335 (47)	1333 (49)	1333 (40)	1333 (47)	v benzeno /v(C=N) (Pc)
1290 (24)	1290 (27)	1291 (23)	1288 (27)	v (C=N) / δ isoindol (Pc)
1206 (4)	1206 (13)	1206 (7)	1206 (4)	δ (C _{β} -H) _{assim.} (TPP)
1177 (6)	1177 (19)	1175 (12)		δ (fenil) _{no plano} (TPP)
1166 (29)	1165 (20)	1165 (19)	1165 (21)	δ C-H _{no plano} (Pc)
1122 (59)	1121 (49)	1121 (50)	1120 (57)	δ C-H _{no plano} (Pc)
1092 (53)	1090 (41)	1090 (43)	1092 (50)	δ C-H _{no plano} (Pc)
1076 (19)	1076 (43)	1076 (34)	1076 (26)	δ C-H _{no plano} (Pc) / δ (C _{β} -H) _{sim.} (TPP)
1023 (4)	1022 (13)	1022 (7)	1022 (3)	v (pirrol) _{assim.} (TPP)
1005 (32)	1007(100)	1007 (77)	1006 (22)	respiração do pirrol (TPP)
916 (13)	914 (16)	914 (15)	914 (17)	δ M-Pc (Pc)
870 (4)	878 (8)	877 (7)	872 (7)	δ C-H _{fora do plano} (Pc)
834 (7)	835 (19)	834 (13)	834 (4)	δ (pirrol) _{assim.} (TPP)
793 (19)	794 (62)	793 (44)	795 (13)	δ (pirrol) _{sim.} (TPP)
773 (12)	781 (21)	780 (21)	778 (15)	δ C-H _{fora do plano} (Pc)
756 (42)	756 (42)	755 (41)	756 (38)	δ isoindol (Pc)
740 (19)	742 (63)			δ (fenil) _{no plano} (TPP)
726 (100)	734 (80)	732 (100)	731 (100)	δ pirrol / δ C-H _{fora do plano} (Pc)
709 (15)	708 (43)	707 (27)	709 (10)	δ (C _{β} -H) _{sim.} (TPP)
696 (19)	697 (65)	696 (40)	697 (12)	δ (fenil) _{no plano} (TPP)
665 (4)	667 (28)	667 (7)	667 (3)	δ (fenil) _{no plano} (TPP)
653 (3)	652 (19)	652 (7)	654 (2)	δ (C _{β} -H) _{sim.} (TPP)
574 (5)	573 (6)	574 (6)	573 (6)	δ isoindol (Pc)
	524 (11)	525 (7)		δ (fenil) _{no plano}
519 (7)			519 (5)	δ isoindol (Pc)
467 (5)	466 (8)	468 (6)	466 (3)	δ (pirrol - torção) (TPP)
434 (6)	435 (6)	435 (5)	436 (7)	δ C-C-C (Pc)

O comportamento térmico das tríades 1 e 2 também foi investigado. As medidas foram realizadas na Unesp (tríade 1), atmosfera de N₂, e na Unifal (tríade 2), atmosfera de ar sintético e nitrogênio.

A Figura 4.4.2 exhibe as curvas TG e DTG da tríade 1. O primeiro evento térmico ocorre no intervalo de temperatura de 250 a 516 °C e está relacionado a decomposição térmica de um dos ligantes pirazina e do material orgânico do macrociclo CoTPP. O segundo evento, no intervalo de 516 a 616 °C está relacionado a perda do outro ligante pirazina e do material orgânico do macrociclo NiPc. (Tabela 4.4.3). Acima de 616 °C, inicia-se a perda do material orgânico referente ao outro macrociclo NiPc. Entretanto, esse evento térmico não pôde ser investigado por completo, pois em 900 °C restava ainda material orgânico referente a unidade NiPc que não havia sido decomposto termicamente (16%). Pelos cálculos teóricos, a decomposição térmica do macrociclo Pc implica em uma perda de massa de 26,2%.

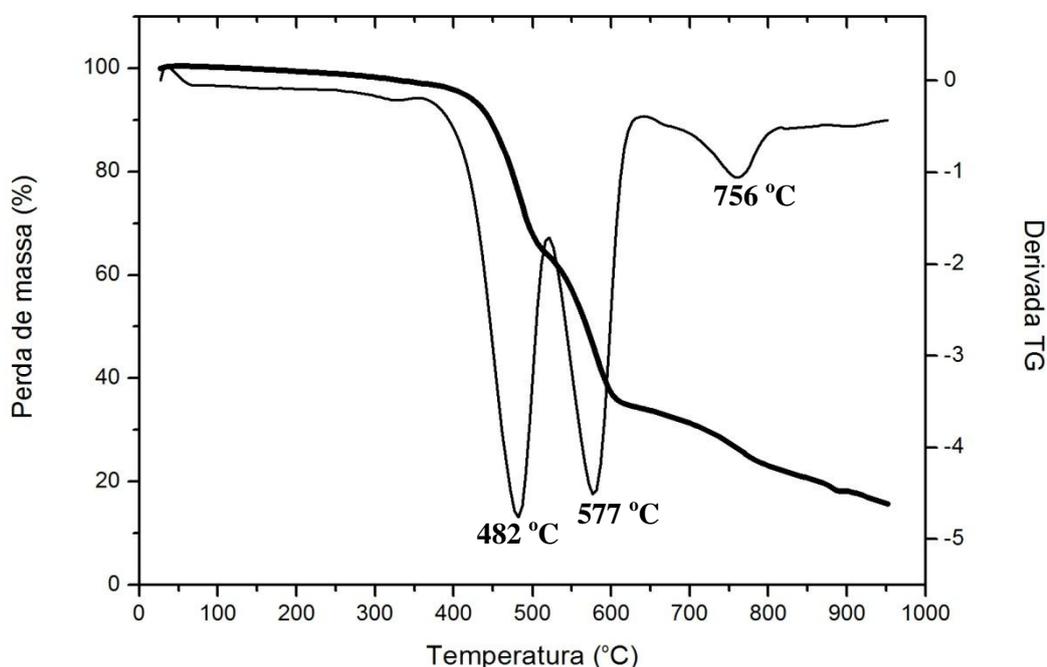


FIGURA 4.4.2 – Curvas TG e DTG para a tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc (tríade 1), obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 950 °C em atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de 25 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.

TABELA 4.4.3 – Perda de massa observada na curva TG obtida em N₂ para a tríade NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc

Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa observada (%)	Atribuição Tentativa
250-516	35,4	35,6	1 TPP + 0,5 pz
516-616	30,3	29,9	1 Pc + 0,5 pz

Os resultados da análise termogravimétrica para a tríade 2 estão de acordo com a estequiometria proposta para o composto. A Figura 4.4.3 mostra as curvas TG, DTG e DTA para a tríade 2 utilizando ar sintético como gás de arraste. As curvas TG e DTG mostraram dois eventos térmicos, sendo o primeiro correspondente a uma perda de massa de 59,6% entre o intervalo de temperatura de 290 a 471 °C. Esse valor equivale a perda do material orgânico dos dois macrociclos NiTPP. Entre 471 a 500 °C, observa-se um segundo evento térmico com uma perda de massa de aproximadamente 30,9%, equivalente aos dois ligantes pirazina mais o material orgânico da unidade central dessa tríade (CoPc). O resíduo (10%) é constituído por uma mistura de CoO e NiO (Tabela 4.4.4). A curva DTA também indica a presença de dois processos exotérmicos, um em 461°C, relacionado a decomposição do material orgânico dos dois macrociclos terminais (NiTPP), e outro em 491 °C, relacionado a decomposição dos dois ligantes pirazina junto com o material orgânico da CoPc.

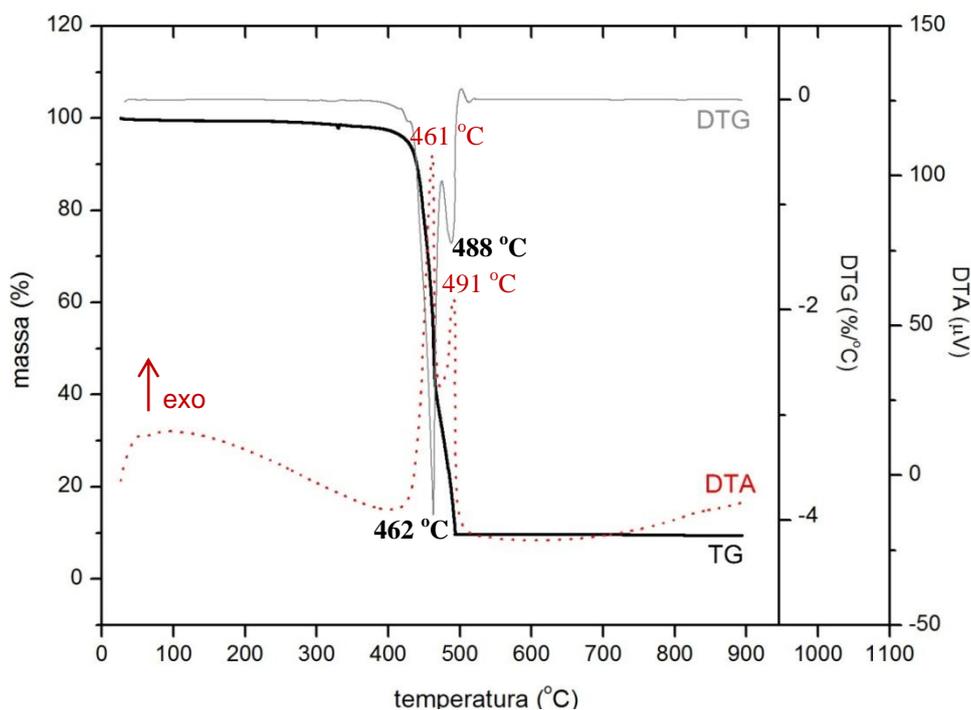


FIGURA 4.4.3 – Curvas TG, DTG e DTA para a tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (tríade 2), obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de ar sintético, com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.

Como mostra a Figura 4.4.4 comportamento de fragmentação similar é observado quando a análise termogravimétrica é repetida usando N₂ como gás de arraste. O primeiro evento térmico da curva TG indica uma perda de massa de 56,2%, o que equivale a perda do material orgânico de duas moléculas da NiTPP. Esse evento acontece no intervalo de temperatura de 220 a 714 °C. Entre 714 a 830 °C, observa-se uma perda de massa de 7,9% relativa a saída das duas pirazinas. Acima de 830 °C, verifica-se o início de outro evento térmico que foi atribuído à perda do material orgânico da unidade central CoPc, no entanto, esse evento não pôde ser investigado por completo, pois na temperatura de 900 °C restava ainda 32% em massa para ser decomposto termicamente; pelos cálculos teóricos, a decomposição térmica do macrociclo Pc implica em uma perda de massa de 24,9% (Tabela 4.4.4).

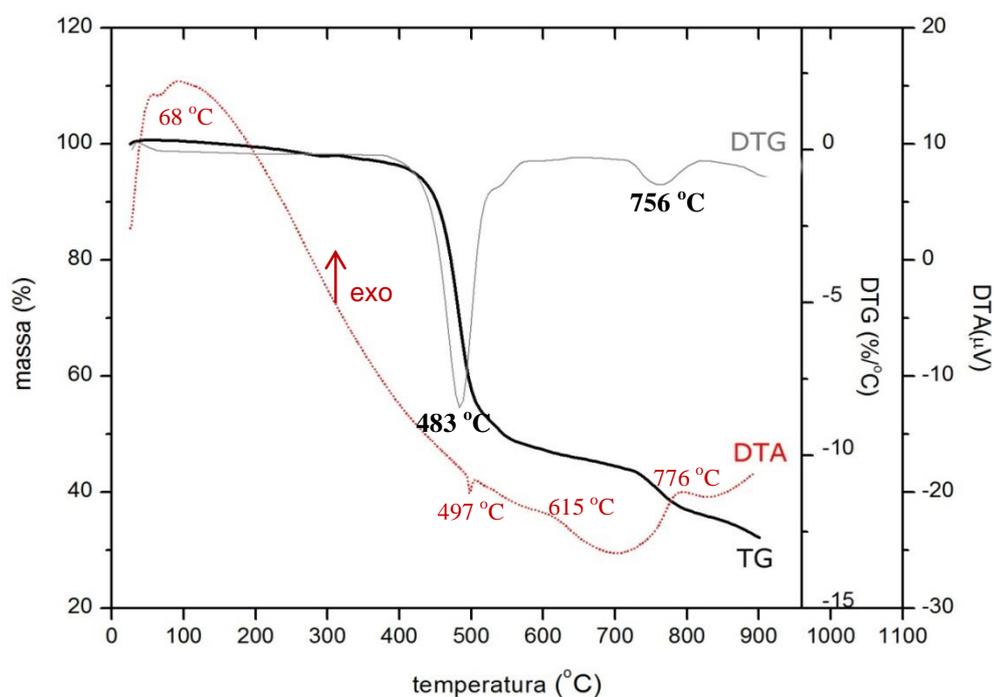


FIGURA 4.4.4 – Curvas TG, DTG e DTA para a tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP (tríade 2), obtidas no intervalo de temperatura de 27 a 900 °C em atmosfera dinâmica de N₂, com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min.

TABELA 4.4.4 – Perda de massa observada na curva TG obtida em ar sintético e N₂ da tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP

Tríade 2	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa calculada (%)	Perda de massa observada (%)	Atribuição Tentativa
Ar sintético	290-471	59,0	59,6	2 TPP
	471-500	32,0	30,9	1 Pc + 2 pz
	500-900	9	9,5	Resíduo CoO + NiO
N ₂	220-714	59,6	56,2	2 TPP
	714-830	7,8	7,9	2 pz

A curva DTA da tríade 2 (Figura 4.4.4) em atmosfera de N₂, indica a existência de 4 processos térmicos. Os processos em 68 (não observado na curva TG) e 497 °C são endotérmicos e podem ser associados respectivamente a dessolvatação e a perda do material orgânico dos macrociclos NiTPP. Os processos em 615 e 776 °C são exotérmicos e também podem estar associados a decomposição térmica dos macrociclos NiTPP e da perda das duas pirazinas.

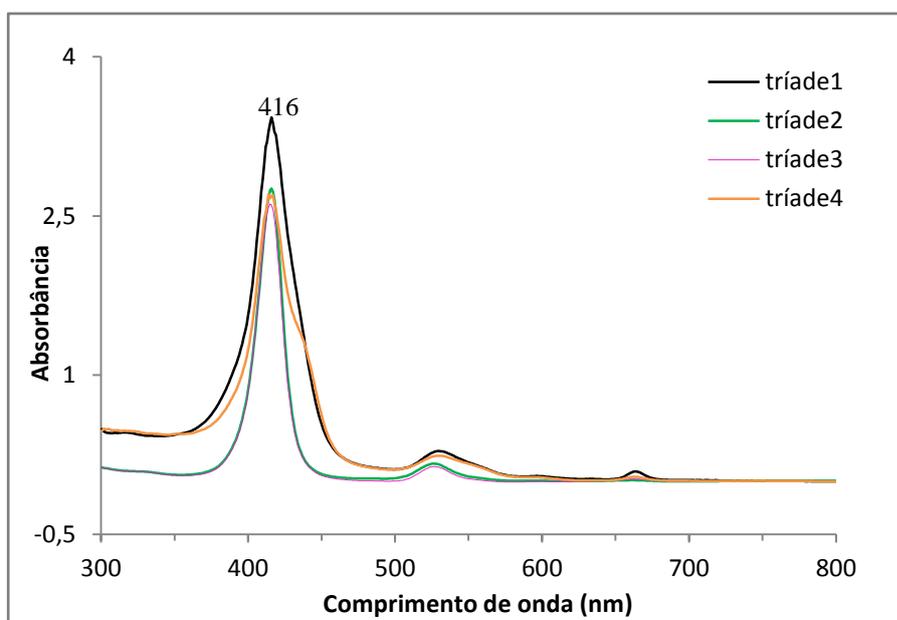
Comparando-se as curvas TG das tríades 1 (Figura 4.4.2) e 2 (Figura 4.4.4) obtidas em atmosfera de N₂, nota-se um comportamento de fragmentação diferente, o que implica em diferentes interações entre os macrociclos dessas tríades.

Uma vez que porfirinas e ftalocianinas exibem absorções características na região visível do espectro, a investigação do comportamento eletrônico das tríades é fundamental. Na literatura, encontra-se que a formação desses arranjos supramoleculares mistos pode ou não afetar a posição dos máximos de absorção das transições típicas referentes às unidades tetrapirrólicas que compõem o arranjo em si. Em arranjos mistos do tipo sanduíche ou iônicos, observa-se um forte acoplamento dos níveis eletrônicos no estado fundamental, provocando deslocamentos nos máximos de absorção, entretanto, em sistemas covalentemente ligados o acoplamento dos níveis eletrônicos é relativamente fraco. Em seus estudos com a tríade ZnTPP(L)SiPc(L)ZnTPP (onde L é o ligante axial bis-4-piridinolato), Ng e colaboradores reportaram que, apesar de não haver mudança nos níveis eletrônicos do estado fundamental existia acoplamento no estado excitado conforme verificado pelas medidas de fluorescência dessa tríade^[17].

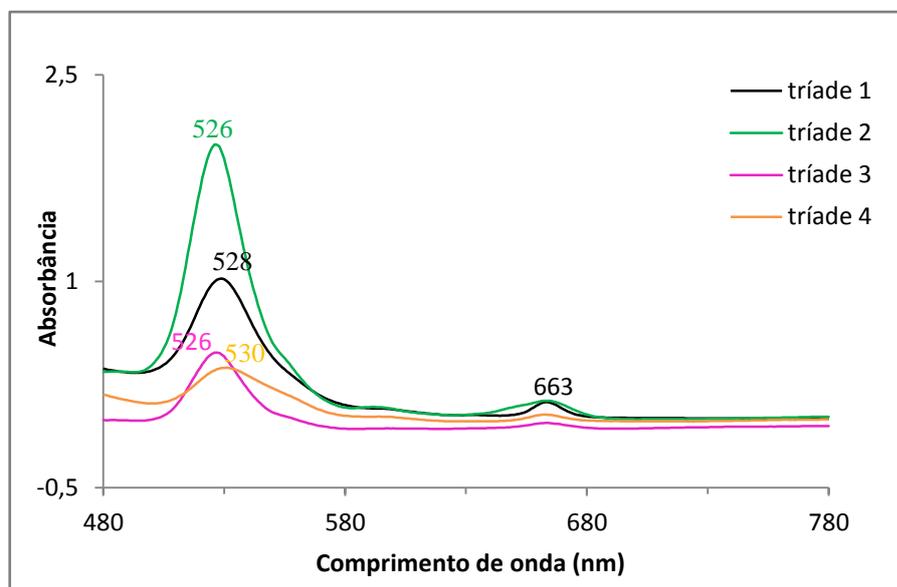
O espectro eletrônico das tríades é caracterizado por bandas típicas dos dois macrociclos que a compõem. A figura 4.4.5 apresenta os espectros eletrônicos das tríades 1 (NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc), 2 (NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP), 3 (NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP) e 4 (CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP) obtidos em tolueno. A Tabela 4.4.5 exhibe a posição das bandas de absorção do espectro eletrônico dessas tríades e também dos seus macrociclos precursores.

O espectro eletrônico da tríade 1 exhibe duas bandas características da CoTPP em 416 nm (banda Soret) e 528 nm (banda Q_{1TPP}), além de uma banda

característica da NiPc em 663 nm (Q_{Pc}). A banda Q_{Pc} deslocou 4 nm para uma região de menor comprimento de onda em relação ao espectro eletrônico da NiPc, o que indica que somente os níveis eletrônicos da ftalocianina foram afetados após a formação da tríade.



(a)



(b)

FIGURA 4.4.5 – Espectro eletrônico das tríades 1, 2, 3 e 4 em tolueno na região de (a) 300 a 800 nm e (b) 480 a 780 nm

O espectro eletrônico das tríades 2 e 3 é idêntico. As duas tríades exibem bandas características da NiTPP em 416 nm (banda Soret) e 526 nm (banda Q_{1TPP}), além da banda característica da CoPc em 663 nm (Q_{Pc}). Verificou-se que, independente do ligante espaçador, as absorções referentes aos anéis porfirínicos terminais não são afetadas. Entretanto, observou-se um deslocamento de 5 nm para uma região de maior comprimento de onda da banda Q_{Pc} em relação ao espectro eletrônico da CoPc.

O comportamento eletrônico da tríade 4 é ligeiramente diferente das demais tríades. O espectro apresenta as absorções características da CoTPP, banda Soret e banda Q_{1TPP} em 416 e 530 nm respectivamente, e uma absorção característica da CoPc em 663 nm (banda Q_{Pc}). Contudo, para essa tríade, nota-se o desdobramento da banda Soret da CoTPP em 416 e 435 nm.

TABELA 4.4.5 – Espectro eletrônico das tríades

Amostra	Soret _{TPP} (nm)	éxciton	Q_{1TPP} (nm)	Q_{Pc} (nm)
NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc	416		528	663
NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP	416		526	663
NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP	416		526	663
CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP	416	435	530	663
CoTPP	416		529	
NiTPP	416		527	
CoPc				658
NiPc				667

Miyasaka e colaboradores^[68] relataram para dímeros ZnPc-ZnTPP, o desdobramento da banda Soret da ZnTPP em 413 e 437 nm. Os autores atribuíram este efeito ao acoplamento entre os níveis eletrônicos no estado excitado dos anéis macrociclos levando a formação de éxcitons. O acoplamento no estado excitado leva ao desdobramento dos níveis eletrônicos excitados e conseqüentemente o desdobramento das bandas de absorção.

Além da banda de acoplamento éxciton, observa-se também um deslocamento de 5 nm da banda Q_{Pc} , para uma região de maior comprimento de onda, em relação ao espectro eletrônico do anel CoPc.

Ao contrário das tríades 2 e 3, verifica-se que, para a tríade 4, as absorções referentes aos anéis porfirínicos são afetadas produzindo o desdobramento da banda Soret, o que sugere que o íon metálico pode exercer um papel importante no comportamento eletrônico de

A Tabela 4.4.5 exibe a posição das bandas de absorção do espectro eletrônico dessas tríades e também dos seus macrociclos precursores

4.5 – O pseudopolimorfo: $\text{CoTPP} \cdot 0,8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Durante os experimentos de cristalização dos adutos e tríades, uma nova forma cristalina da cobaltotetrafenilporfirina foi isolada e determinada por difração de raios X em monocristal. Como o termo polimorfismo refere-se somente a compostos de composição química idêntica que apresentam diferentes arranjos e/ou conformações no estado sólido, trata-se na realidade de um pseudopolimorfo da cobaltotetrafenilporfirina, uma vez que a composição química não é exatamente a mesma, pois dentro do retículo cristalino há a presença de uma molécula de solvente. A Figura 4.5.1 mostra a projeção da estrutura molecular desse pseudopolimorfo coletado a baixa temperatura (150 K). Os átomos hidrogenóides estão representados por esferas de raio arbitrário e os outros átomos por elipsóides a um nível de probabilidade de 50%. É válido ressaltar que a molécula de diclorometano tem ocupação de 80%.

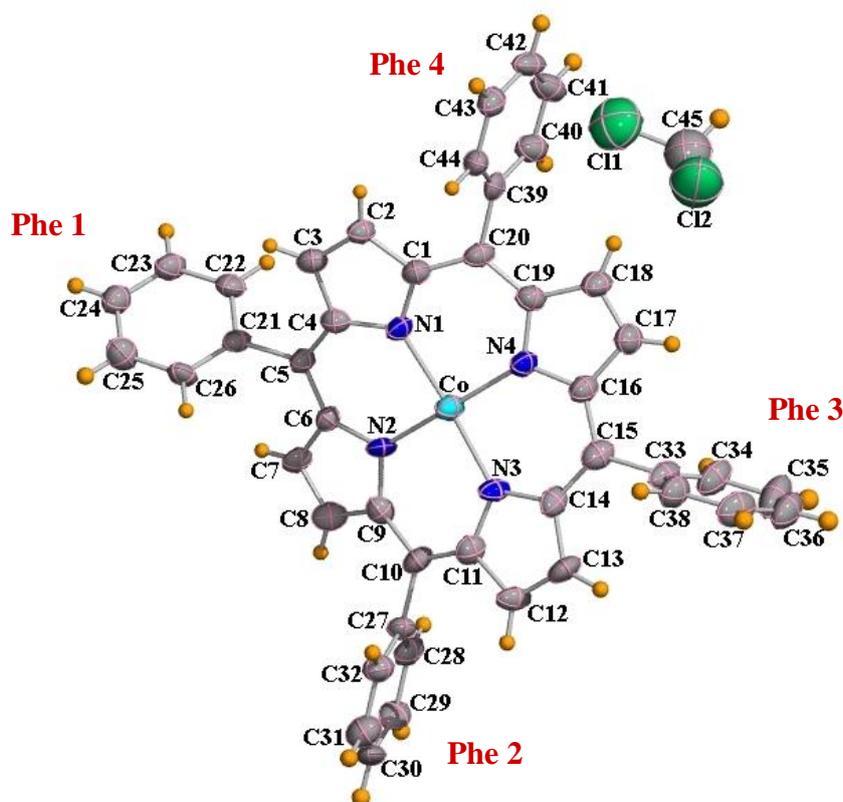


FIGURA 4.5.1 – Projeção da estrutura molecular do solvato da CoTPP

Esse solvato não estequiométrico cristalizou no grupo espacial $P\bar{1}$ com parâmetros de cela distintos da forma não solvatada da CoTPP ($a = b = 15.062(4)$ Å, $c = 13.954(5)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 3178(2)$ Å³), a qual em geral, assim como outras metalotetrafenilporfirinas, tendem a cristalizar no grupo espacial tetragonal $I42d$. Na Tabela 4.5.1 estão os dados referentes à coleta e ao refinamento desse pseudopolimorfo.

TABELA 4.5.1 – Dados de coleta e refinamento do solvato da CoTPP

Fórmula empírica	(C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Co)(CH ₂ Cl ₂) _{0,8}
Peso molecular (g/mol)	739,57
Temperatura (K)	150(2)
Tamanho do cristal (mm ³)	0,25 x 0,09 x 0,05
λ (Å)	0,71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a (Å)	9,171(12)
b (Å)	13,24(3)
c (Å)	14,79(3)
α (°)	79,73(7)
β (°)	86,78(3)
γ (°)	72,70(5)
V (Å ³)	1687(5)
Z	2
Densidade calculada (Mg/m ³)	1,456
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,669
F(000)	761
$\theta_{min.} - \theta_{max.}$ (°)	2,94-23,14
Reflexões coletadas	8199
Reflexões independentes	4676
Reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2464 ($R_{int} = 0,124$)
Completeza (%)	97,8
Dados/restrições/parâmetros	4676/1/464
S, índice de confiança	1,002
R final para $I > 2\sigma(I)$	0,0828, $wR2 = 0,2014$
R para todos os dados	0,1672, $wR2 = 0,2423$
Maior e menor pico de densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,798 e -0,784

Apesar dos dados cristalográficos apresentarem problemas como baixa completude e altos índices R (Tabela 4.5.1), estudos comparativos envolvendo as duas formas cristalinas da CoTPP, forma triclinica (solvatada) e forma tetragonal (não-solvatada), puderam ser estabelecidos. Para a estrutura tetragonal da CoTPP elucidada por Nascimento e colaboradores^[69] a análise dos parâmetros geométricos mostrou que as distâncias Co–N e os ângulos N–Co–N assumem os valores de 1,949(2) Å e 178,60(12)°, respectivamente. Na estrutura triclinica, os ângulos N1–Co–N3 e N2–Co–N4 são significativamente menores que 180°, 171,3(3)° e 170,6(3)°, com distâncias de ligação Co–N na faixa de 1,941(8)–1,963(8) Å.

Essas diferenças envolvendo as duas formas cristalinas podem ser uma consequência da conformação adotada pelo macrociclo (anel) porfirínico. De acordo com a literatura, porfirinas com macrociclos planares constituem uma exceção e não uma regra, uma vez que distorções podem ser impostas ao anel por vários fatores: (1) empacotamento cristalino, (2) impedimento estérico causado por substituintes volumosos do anel, (3) interações intramoleculares envolvendo ligantes axiais e o anel porfirínico, (4) interações intermoleculares entre dois macrociclos, isto é interações diméricas e por fim, (5) a própria natureza do metal coordenado ao anel. Especificamente essas distorções podem ser classificadas em 5 diferentes tipos (Figura 4.5.2(a)): *ruffling* (B1u), *saddling* (B2u), *doming* (A2u), *waving* (Eg) e *propelling* (A1u)*. Entretanto, as mais comumente observadas são *ruffling* e *saddling*^[70,71,72].

Após uma análise de todas as estruturas tetragonais da CoTPP disponíveis no banco de estruturas cristalográficas de pequenas moléculas (códigos para acesso no CSD^[73]: TPORCP, TPORCP02, TPORCP11, TPORCP12), verifica-se que a conformação do tipo *ruffling* é predominante. Este tipo de conformação é caracterizada por uma torção dos anéis pirrólicos em torno da ligação metal–N, que faz com que os carbonos mesos sejam localizados alternativamente acima (+) e abaixo (-) do plano médio definido pelos 24 átomos do macrociclo porfirínico (Figura 4.5.2(b)).

Por outro lado, para o pseudopolimorfo da CoTPP, a análise dos desvios de cada um dos 24 átomos em relação ao plano médio demonstra que o anel assume uma conformação do tipo *saddling* (cela), com as unidades pirrólicas

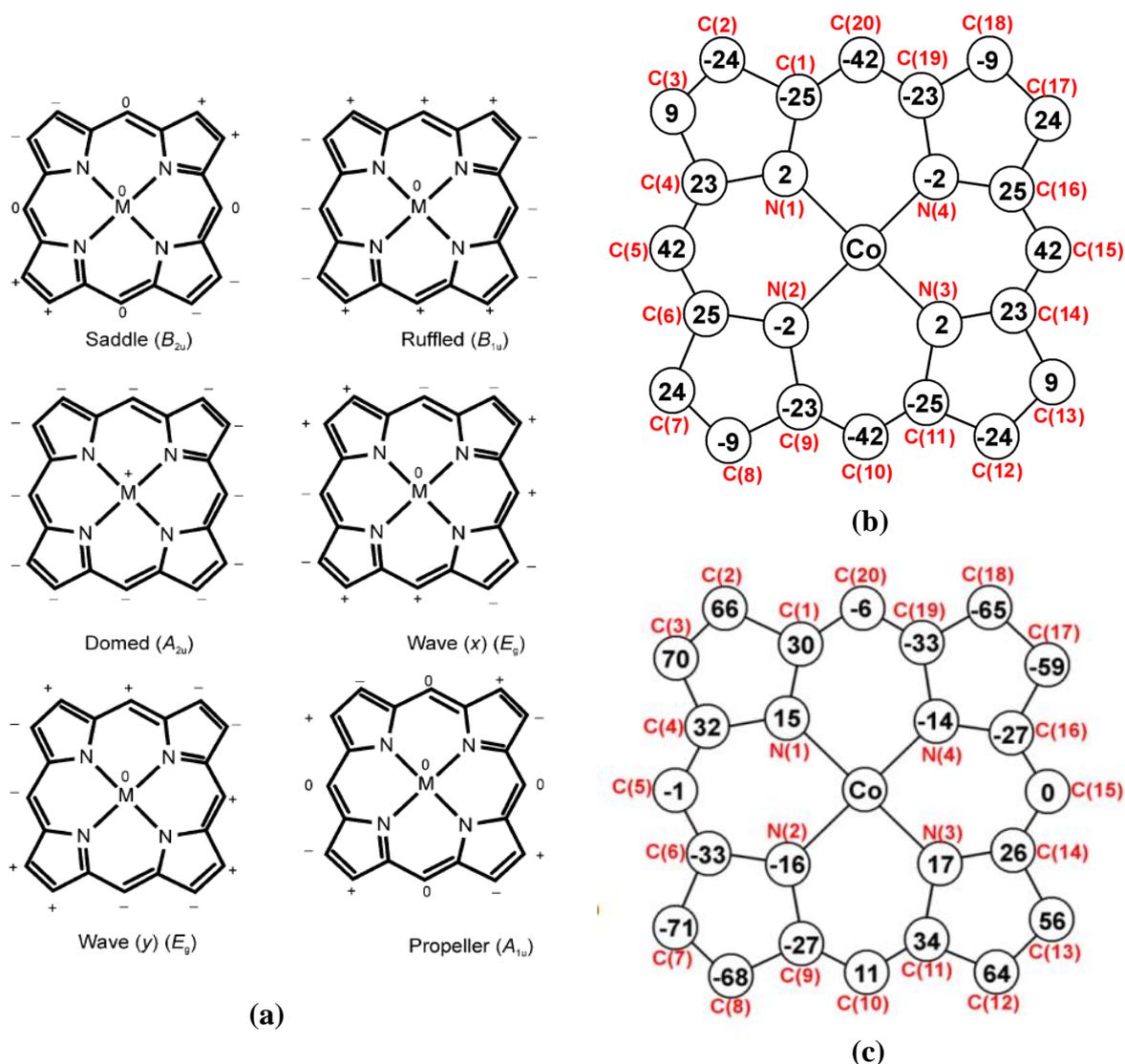


FIGURA 4.5.2 - (a) Tipos de distorção características do macrociclo porfirínico ^[70]. Diagrama mostrando os desvios calculados (em unidades de 0,01 Å) dos átomos do macrociclo em relação ao plano médio (b) para a estrutura tetragonal da CoTPP e (c) para o pseudopolimorfo da CoTPP.

alternativamente acima (+) e abaixo (-) e os carbonos mesos próximos (+/-) ou no mesmo plano (0) que o plano médio formado pelos 24 átomos do anel porfirínico (Figura 4.5.2(c)).

Na Figura 4.5.2(a) estão representados os tipos de distorção característicos do macrociclo porfirínico; os sinais (+/-) indicam que o átomo está acima ou abaixo do plano médio definido pelos 24 átomos do anel e (0) indica que o átomo está no plano. A Figura 4.5.2(b) exibe um diagrama mostrando os desvios

calculados (em unidades de 0,01 Å) dos átomos do macrociclo em relação ao plano médio para a estrutura tetragonal da CoTPP. A Figura 4.5.2(c) exibe um diagrama construído de forma similar para o pseudopolimorfo da CoTPP; note que os átomos C7 (-0,714(8) Å) e C3 (0,698(8) Å) apresentam os maiores desvios.

Embora estudos espectroscópicos tenham evidenciado uma relação envolvendo as distorções no anel e as posições das bandas vibracionais e eletrônicas, nenhuma diferença significativa pôde ser encontrada nos espectros no UV-VIS e no i.v. da amostra de CoTPP utilizada nos experimentos de raios X. As conformações do anel são fundamentais para a interpretação dos deslocamentos das bandas dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível de sistemas porfirínicos. As chamadas bandas B (Soret) e Q são transições $\pi-\pi^*$, logo, transições do anel porfirínico e, portanto, sensíveis às mudanças conformacionais do anel. Está bem estabelecido que quanto mais distorcido o anel, maior o deslocamento para o vermelho. Esse deslocamento batocrômico é justificado por uma maior desestabilização do HOMO em relação ao LUMO em sistemas distorcidos, o que foi constatado através de estudos eletroquímicos por meio da determinação dos potenciais na redução e na oxidação de porfirinas contendo diversos centros metálicos como cobalto, níquel e zinco [74].

A extensiva variedade de porfirinas não planares tem demonstrado que o tipo de simetria e a magnitude das distorções podem modular uma série de reações *in vivo* e também alterar muitas propriedades físico-químicas [70,71,72]. Recentemente, os autores de um estudo envolvendo moléculas de CoTPP adsorvidas sobre a superfície (111) de prata demonstraram que a porfirina adotava uma conformação do tipo *saddling* que se mantinha mesmo após a exposição ao CO₂. Eles também concluíram que este tipo de distorção induzia a uma geometria para a qual o CO ligava-se a dois sítios distintos da CoTPP na configuração *cis* [75]. Embora esses resultados sejam extremamente relevantes para a compreensão de muitas reações bioquímicas, eles foram obtidos usando um microscópio de tunelamento com varredura e, portanto, não fornecem nenhuma informação a respeito do arranjo dessas moléculas no espaço tridimensional.

É importante salientar que pela primeira vez, nesta tese, é apresentado uma estrutura cristalográfica da CoTPP com uma conformação do tipo cela

(*saddling*). No anexo estão as tabelas com os parâmetros geométricos referentes a essa estrutura.

Além das diferenças conformacionais adotadas pelo macrociclo, as formas triclínica e tetragonal da CoTPP também diferem em relação a orientação das fenilas. Na estrutura tetragonal (código CSD: TPORCP12), o plano médio envolvendo os 6 átomos do anel fenil faz um diedro de $80,21(13)^\circ$ com o plano médio definido pelos 24 átomos do macrociclo porfirínico, o que é consistente com os dados reportados na literatura para outras metalotetrafenilporfirinas, para as quais os grupos fenila tendem a ser ortogonais. Na estrutura triclínica, as quatro fenilas apresentam valores diferentes de ângulos diédricos. Tal fato pode ser compreendido como uma consequência da diminuição da simetria da molécula frente à forma tetragonal não solvatada devido à presença do diclorometano na rede cristalina. Mesmo assim, um dos anéis fenila se destaca por apresentar um maior desvio em relação aos outros três. As fenilas ligadas aos C5(Ph1), C10(Ph2), C15(Ph3) e C20(Ph4) (Figura 4.5.1) formam ângulos diédricos com o plano médio envolvendo os 24 átomos do macrociclo porfirínico de $51,2(3)^\circ$, $83,6(3)^\circ$, $82,8(3)^\circ$ e $82,7(3)^\circ$, respectivamente. Um desvio similar ($58,23(5)^\circ$) também foi observado para o ângulo diédrico de um dos grupos fenila da estrutura do solvato da meso-tetrakis-(pentafluorofenil)porfirina de vanádio(II) (código CSD: 130733) [76]. Neste caso, os autores sugeriram que interações intermoleculares envolvendo a molécula de solvente (que coincidentemente era uma molécula de diclorometano) e os átomos de flúor do grupo fenila poderiam ser a causa desse desvio. Contudo, na estrutura do solvato de CoTTP, a molécula de diclorometano se encontra próxima as Ph2 e Ph4, não interagindo portanto, diretamente com a Ph1 (Figura 4.5.4).

A análise do empacotamento cristalino mostrou que o grupo fenila ligado ao carbono 5 (Phe1) poderia estar envolvida em uma interação de hidrogênio não-clássica: $C25-H25 \cdots Cg1^{(i)} = 3,762(12) \text{ \AA}$; (i) = x, y, z-1. Embora o ângulo $C25-H25 \cdots Cg1^{(i)}$ ($126,7^\circ$) esteja bem abaixo do valor ideal (180°) para que uma forte interação do tipo $C-H \cdots \pi$ seja estabelecida, este tipo de contato poderia justificar o desvio no ângulo diédrico, $51,2(3)^\circ$. Um arranjo unidimensional formado por moléculas de CoTPP ao longo da direção [100] é estabelecido por meio dessas interações (Figura 4.5.3(a)).

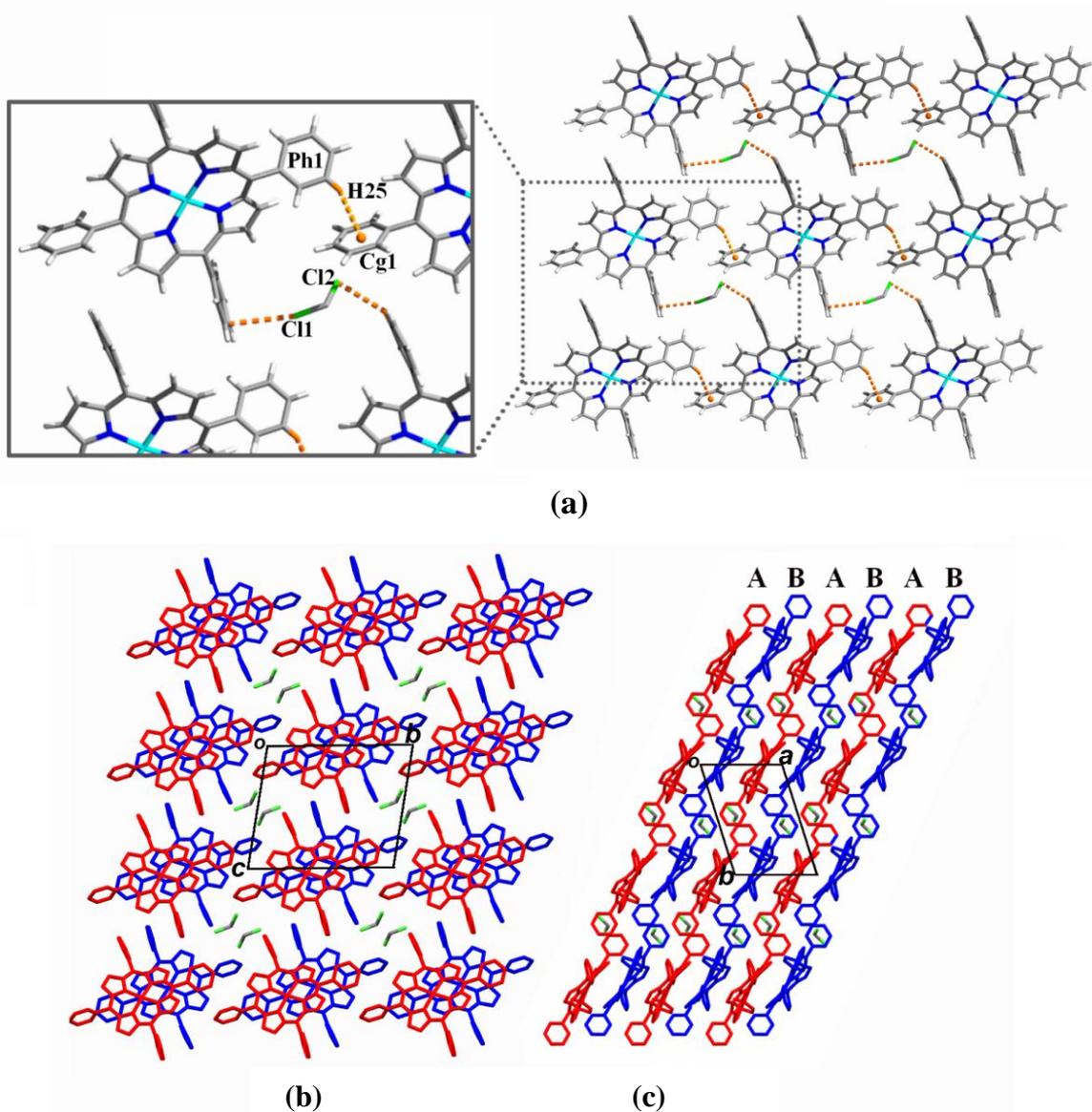


FIGURA 4.5.3 – Representações do empacotamento cristalino do solvato da CoTPP: (a) vista do plano cristalográfico (220) ilustrando uma interação intermolecular do tipo C-H... π . Pojeções ao longo dos eixos a (b) e (c) c.

Esse arranjo pode ser estendido na direção [100] dando origem a uma estrutura bidimensional formada por lamelas paralelas ao plano (220) na qual as moléculas de porfirinas se empilham umas sobre as outras, sobrepondo-se parcialmente. Essas moléculas estão relacionadas por um centro de inversão e seguem um padrão de empacotamento do tipo abab (Figura 4.5.3(c)).

Observam-se importantes interações intermoleculares envolvendo o átomo metálico e os anéis pirrólicos do macrociclo, $\text{Co}\cdots\text{Cg}2^{(ii)} = 3,390 \text{ \AA}$; $\text{Co}\cdots\text{Cg}3^{(iii)} = 3,415 \text{ \AA}$, e também os grupos fenila, $\text{C}28\text{-H}28\cdots\text{Cg}3^{(ii)} = 3,452(12) \text{ \AA}$; $\text{C}44\text{-H}44\cdots\text{Cg}2^{(iii)} = 3,373(12) \text{ \AA}$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x+2, -y, -z+1$ (Tabela 4.5.2 e Figura 4.5.4(b)).

Uma vez que o empacotamento na direção [001] não é eficiente, essas lamelas são intercaladas por grandes cavidades. Tais cavidades ou canais se propagam paralelo ao eixo *a* e são ocupados, conforme pode ser visto na Figura 4.5.4, por moléculas de diclorometano provenientes do ambiente de cristalização. Na realidade trata-se de um solvato não estequiométrico, uma vez que somente uma fração da molécula de diclorometano (80%) foi encontrada na unidade assimétrica após o refinamento do fator de ocupação dos átomos de cloro (Cl1 e Cl2) e carbono (C45). As moléculas de diclorometano também participam de interações intermoleculares com a porfirina. Contatos menores que a soma dos raios de Van der Waals envolvendo o C30 e o Cl1 foram estabelecidos, além de uma interação do tipo $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (Tabela 4.5.2).

TABELA 4.5.2 - Geometria das interações intermoleculares operando na estrutura do solvato da CoTPP. D e A significam doadores e receptores de hidrogênio

Interação intermolecular	D \cdots H (Å)	D \cdots H (Å)	H \cdots A (Å)	D-H \cdots A (°)
C25-H25 \cdots Cg1 ⁽ⁱ⁾	0,93	3,762(12)	3,13	126,7
C28-H28 \cdots Cg3 ⁽ⁱⁱ⁾	0,93	3,452(12)	2,53	170,0
C44-H44 \cdots Cg2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0,93	3,373(12)	2,47	163,0
C41-H41 \cdots Cl2 ^(iv)	0,93	3,738(12)	2,93	146,0

Código de simetria: (i) $x, y, z-1$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$; (iii) $-x+2, -y, -z+1$; (iv) $-x+2, -y-1, -z+2$

Vários clatratos de porfirinas contendo os mais variados tipos de solvente em suas cavidades e as mais diversas arquiteturas vêm sendo descritos na literatura por Goldberg e colaboradores ^[77]. Em seus estudos com clatratos de ZnTPP, Goldberg revela, utilizando a técnica de difração de raios X em pó, que a remoção das moléculas de solvente da porfirina resulta em um produto cujo o

padrão de difração é idêntico ao da ZnTPP dessolvatada. Tal fato serve de argumento para sustentar o papel do diclorometano na redução da simetria das moléculas de CoTPP, de tetragonal para triclínica e conseqüentemente, o novo arranjo adotado por essas moléculas no cristal.

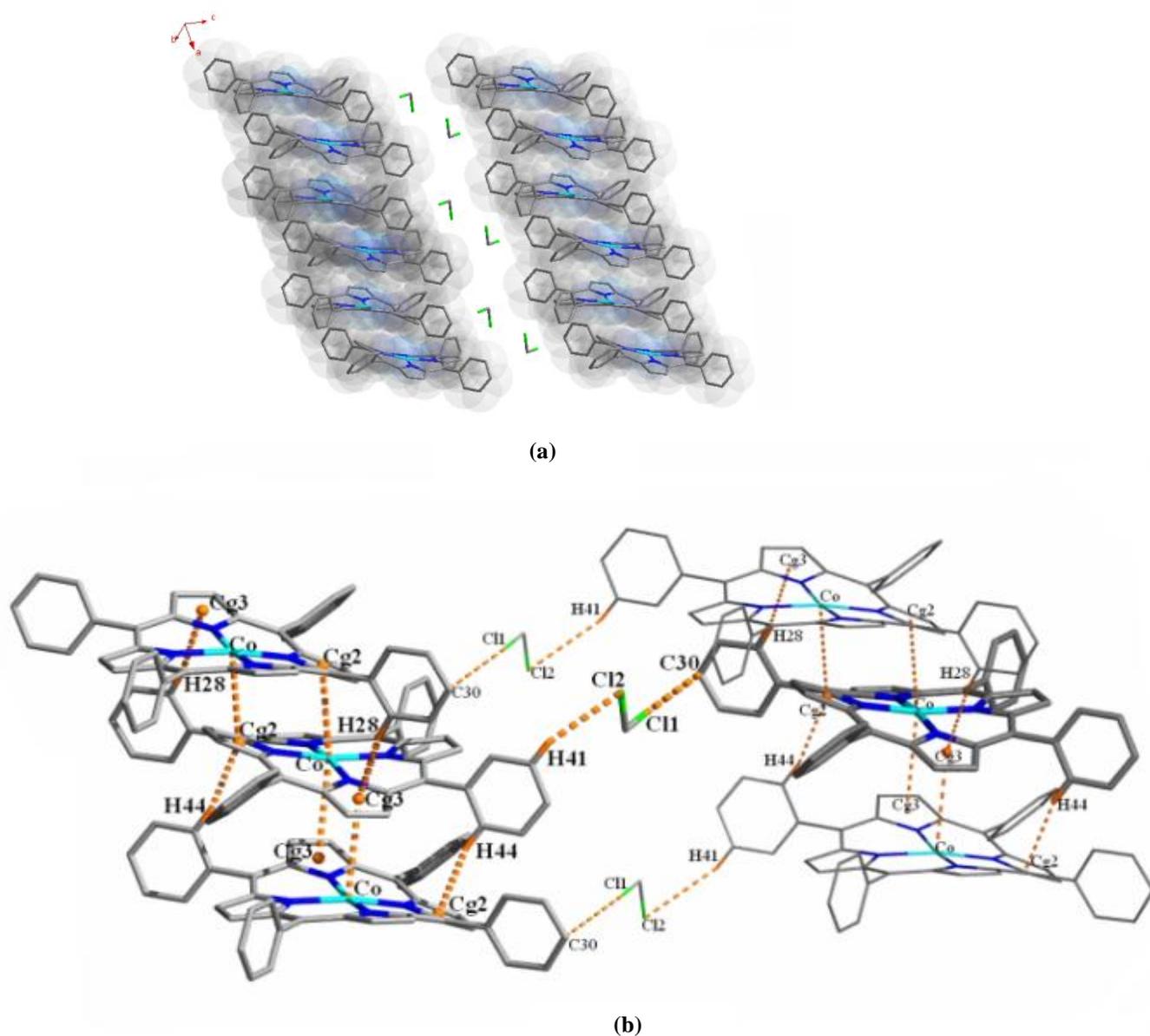


FIGURA 4.5.4 – (a) Empacotamento cristalino do solvato da CoTPP ao longo do eixo *a* indicando os canais preenchidos por moléculas de diclorometano. (b) Principais interações intermoleculares operando na estrutura do solvato da CoTPP (somente os hidrogênios envolvidos em interações são exibidos)

5 – Conclusões

Constata-se que as rotas sintéticas utilizadas para a síntese das heterotriades e também dos precursores constitui um método eficaz, produzindo poucos subprodutos.

Foram obtidos quatro heterotriades em um arranjo supramolecular face-a-face entre os macrociclos porfirina e ftalocianina; duas heterotriades formadas por NiTPP e CoPc com diferentes ligantes espaçadores, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP e NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP, uma constituída por NiPc e CoTPP e o ligante espaçador pirazina, NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, e uma constituída por macrociclos com o mesmo centro metálico (CoTPP e CoPc), CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP.

A análise do espectro vibracional dos adutos CoPc(pz)₂, CoTPP(pz)₂ e CoPc(bpe)₂, demonstra o surgimento de novas absorções referentes ao ligante espaçador e variação na intensidade relativa de vários modos vibracionais relacionados a CoPc e a CoTPP.

Em todas as heterotriades, as absorções características do ligante espaçador desaparecem, o sugere mudança na simetria do ligante devido a coordenação das unidades terminais.

Comparando-se as curvas termogravimétrica dos adutos CoPc(pz)₂, CoPc(bpe)₂ e CoTPP(pz)₂, fica evidente que a temperatura de decomposição do material orgânico do anel ftalocianina ocorre em temperaturas superiores ao do anel porfirínico.

Os dados de termogravimetria, obtidos em atmosfera de ar sintético confirmam a estequiometria da tríade NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP. Por outro lado, os dados obtidos em atmosfera de N₂, indicam um comportamento de fragmentação diferente envolvendo as tríades NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP e NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, o que implica em diferentes interações envolvendo os macrociclos de cada uma das tríades.

:

O espectro eletrônico dos arranjos constituídos pelos macrociclos NiTPP e CoPc com diferentes ligantes espaçadores, NiTPP(pz)CoPc(pz)NiTPP e NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP é idêntico, o que indica que não há efeito do ligante espaçador no espectro eletrônico dessas tríades. Além disso, a análise do espectro eletrônico desses dois arranjos e também da sequência NiPc(pz)CoTPP(pz)NiPc, mostrou que, somente as absorções referentes ao anel ftalocianina são afetadas. Entretanto, é importante ressaltar que esses deslocamentos foram obtidos considerando-se o espectro eletrônico dos precursores NiPc e CoPc em DMF, devido a baixa solubilidade desses macrociclos em tolueno, o que sugere que esses deslocamentos nas tríades podem ser uma consequência da diferença dos solventes utilizados na obtenção dos espectros.

Por outro lado, comparando-se as tríades NiTPP(bpe)CoPc(bpe)NiTPP e CoTPP(bpe)CoPc(bpe)CoTPP, observa-se que, quando o centro metálico é o mesmo, as absorções referentes aos dois macrociclos, central e terminal, são afetadas, uma vez que ocorre o desdobramento da banda Soret.

Pela primeira vez foi identificado, através da técnica de difração de raios X em monocristal, um pseudopolimorfo da CoTPP; um solvato não estequiométrico que difere da forma tetragonal não-solvatada pelo grupo espacial, pela conformação adotada do macrociclo porfirínico e também pela orientação dos grupos fenila, sendo essas diferenças uma consequência da inclusão da molécula de dicloroetano dentro do retículo cristalino desse pseudopolimorfo.

6 – Referências bibliográficas

- [1]EIGLER, D. M. & SCHWEIZER, E. K. "Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope". *Nature*, **344** (6266): 524, 1990.
- [2]FEYNMAN, R. P. "There's plenty of room at the bottom – an invitation to enter a new field of physics". *Caltech Engineering and Science*, **23** (5): 22, 1960.
- [3]BINNIG, G.; QUATE, C. F. & GERBER, C. "Atomic force microscope". *Phys. Rev. Lett.*, **56** (6): 930, 1986.
- [4]FERNANDES, M. F. M. & FILGUEIRAS, C. A. L. "Um panorama da nanotecnologia no Brasil". *Quim. Nova*, **31** (8): 2205, 2008.
- [5]MANSOORI, G. A. & FAUZI SOELAIMAN, T. A. "Nanotechnology - an introduction for the standards community". *J. ASTM Intl.*, **2** (6): 1, 2005.
- [6]FERREIRA, H. S. & RANGEL, M. C. "Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise". *Quim. Nova*, **32** (7): 1860, 2009.
- [7]BEHARI, J. "Principles of nanoscience: an overview". *Indian J. Exp. Biol.*, **48** (10): 1008, 2010.
- [8]BALZANI, V. "Nanoscience and nanotechnology: a personal view of a chemist". *Small*, **1** (3): 278, 2005.
- [9]LEHN, J. -M. "Supramolecular chemistry – scopes and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices". *Angew. Chem.*, **27** : 89, 1997.
- [10]MONTANARI, M. L. C.; MONTANARI, C. A.; PILÓ-VELOSO, D.; BEEZER, A. E. & MITCHELL, J. C. "Sistemas transportadores de drogas". *Quim. Nova*, **21** (4): 470, 1998.
- [11]BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L. & STRYER, L. *Biochemistry*. 5a ed. New York, W. H. Freeman & Company, 2002. cap. 5.
- [12]ARAKI, K. & TOMA, H. E. "Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos". *Quim. Nova*, **25** (6): 962, 2002.
- [13]ARAKI, K. "Estratégia supramolecular para a nanotecnologia". *Quim. Nova*, **30** (6): 1484, 2007.
- [14]FLEISCHER, E. B. & SHACHTER, A. M. "Coordination oligomers and a coordination polymer of zinc tetraarylporphyrins" *Inorg. Chem.*, **30** (19): 3763, 1991.

- [15]LO, P. -C.; LENG, X. & NG, D. K. P. "Hetero-arrays of porphyrins and phthalocyanines". *Coord. Chem. Rev.*, **251** : 2334, 2007.
- [16]MILGROM, L. R. *The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*. New York, Oxford University Press, 1997.
- [17]NELSON, D. L. & COX, M. C. *Lehninger Principles of Biochemistry*. 4a ed. New York, W. H. Freeman & Company, 2004. cap. 5.
- [18]ROTHERMUND, P. "Porphyrin studies III. The structure of the porphine ring system". *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (10): 2912, 1939.
- [19]MARSH, D. F. & MINK, L. M. "Microscale synthesis and electronic absorption spectroscopy of tetraphenylporphyrin H₂(TPP) and metalloporphyrins Zn^{II}(TPP) and Ni^{II}(TPP)". *J. Chem. Education*, **73** (12): 1188, 1996.
- [20]MOSER, F. H. & THOMAS, A. L. *Phthalocyanine Compounds*. Reinhold Publishing, 1963.
- [21]LEZNOFF, C. C. & LEVER, A. B. P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York, VCH Publishers, 1989.
- [22]ENGEL, M. K. "Single-crystal structures of phthalocyanine complexes and related macrocycles". *Chem. Inform.*, **34** (41): 1, 2003.
- [23]MACK, J. & KOBAYASHI, N. "Low Symmetry phthalocyanines and their analogues". *Chem. Rev.* **111** (2): 281, 2011.
- [24]BARTH, T. F. W. "Polymorphic phenomena and crystal structure". *Am. J. Sci.*, **27** (5): 273, 1934.
- [25]BRUDER, I.; SCHÖNEBOOM, J.; DINNEBIER, R.; OJALA, A.; SCHÄFER, S.; SENS, R.; ERK, P. & WEIS, J. "What determines the performance of metal phthalocyanines (MPc, M = Zn, Cu, Ni, Fe) in organic heterojunction solar cells? A combined experimental and theoretical investigation". *Org. Electron.*, **11** (3): 337, 2010.
- [26]LEVER, A. B. P.; HEMPSTEAD, M. R.; LEZNOFF, C. C.; LIU, W.; MELNIK, M.; NEVIN, W. A. & SEYMOUR, P. "Recent studies in phthalocyanine chemistry". *Pure Appl. Chem.*, **58** (11): 1467, 1986.
- [27]SILVA, V. H. C.; CAMARGO, A. J.; NAPOLITANO, H. B. & OLIVEIRA, A. E. "Estudo químico quântico da adsorção dos gases O₂ e H₂ sobre a ftalocianina de alumínio". *Revista Processos Químicos*, **2** (3): 24, 2008.
- [28]CHOI, M. T. M.; CHOI, C. -F. & NG, D. K. P. "Assembling tetrapyrrole derivatives through axial coordination". *Tetrahedron*, **60** (32): 6889, 2004.

- [29]TRAN-THI, T. H. "Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties". *Coord. Chem. Rev.*, **160** : 53, 1997.
- [30]GASPARD, S.; GIANNOTTI, C.; MAILLARD, P.; SCHAEFFER, C. & THAN-THI, T. H. "The first synthesis of covalently linked mixed dimer complexes containing phthalocyanine and porphyrin". *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **16** : 1239, 1986.
- [31]RIBEIRO, M. G. & AZZELLINI, G. C. "Synthesis of new cationic metalloporphyrins and heterodimer formation with anionic metallophthalocyanines". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (6): 914, 2003.
- [32]FOURIER, T.; LIU, Z.; THAN-THI, T. H.; HOUDE, D.; BRASSEUR, N.; LA MADELEINE, C.; LANGLOIS, R. & VAN LIER, J. E. "Influence of molecular oxygen on the charge transfer properties of a Co(II)porphyrin-Al(III)phthalocyanine aggregates. Excited states dynamics and photobiological activities". *J. Phys. Chem. A*, **103** (9): 1179, 1999.
- [33]BUCHLER, J. W.; DE CIAN, A.; FISCHER, J.; KIHN-BOTULINSKI, M.; PAULUS, H. & WEISS, R. "Cerium(IV)bis(octaethylporphyrinate) and dicerium(111)tris(octaethylporphyrinate): parents of a new family of lanthanoid double-decker and triple-decker molecules". *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (13): 3652, 1986.
- [34]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 T.*, **40** (1): 107, 2011.
- [35]SUN, X.; LI, R.; WANG, D.; DOU, J.; ZHU, P.; LU, F.; MA, C.; CHOI, C.-F.; CHENG, D. Y. Y.; NG, D. K. P.; KOBAYASHI, N. & JIANG, J. "Synthesis and characterization of mixed phthalocyaninato and meso-tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinato triple-decker complexes – revealing the origin of their electronic absorptions". *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19** : 3806, 2004.
- [36]SUTTON, J. M. & BOYLE, R. W. "First synthesis of porphyrin–phthalocyanine heterodimers with a direct ethynyl linkage". *Chem. Comm.*, **19** : 2014, 2001.
- [37]SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T. & ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica*. 4a ed. Porto Alegre, Bookman, 2008.
- [38]SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8a ed. São Paulo, Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [39]ARAUJO, A. M. "Monitoramento de Processos em Tempo Real Via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo". Aracaju, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - UNIT, 2007. Dissertação de mestrado, 89 p.

- [40]EISBERG, R. & RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 14a ed. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1979.
- [41]FARIA, D. L. A. & SANTOS, L. G. C. “Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: refletindo o experimento de Raman”. *Quim. Nova*, **20** (3): 320, 1997.
- [42]IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. 1a ed. São Paulo, Giz Editorial e Livraria Ltda, 2005.
- [43]BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T. & CAVALHEIRO, E. T. G. “Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC”. *Quim. Nova.*, **25** (5) : 849, 2002.
- [44]OOI, L. -L. *Principles of X-ray Crystallography*. Oxford, Oxford University Press, 2010.
- [45]STOUT, G. & JENSEN, L. H. *X-ray Structure Determination – A Practical Guide*. 2a ed. London, The Macmillan Company, 1989.
- [46]BUERGER, M. J. *Elementary Crystallography: An Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals*. New York, John Wiley & Sons, 1956.
- [47]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** : 635, 1991.
- [48]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** (2): 312, 2008.
- [49]KIRIN, I. S.; MOSKALEV, P. N. & MASKASHEV, Y. A. “New complexes of phthalocyanines with rare-earth elements”. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **12** (3): 369, 1967.
- [50]KOBEL, W. & HANACK, M. “Bisaxially coordinated (phthalocyanato)ruthenium(II) compounds”. *Inorg. Chem.*, **25** (1): 103, 1986.
- [51]OTWINOWSKI, Z. & MINOR, W. “Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode”. *Methods Enzymol.*, **276** : 307, 1997.
- [52]ALTOMARE, A.; BURLA, M. C.; CAMALLI, M.; CASCARANO, G. L.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A. G. G.; POLIDORI, G. & SPAGNA, R. “SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement”. *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (1): 115, 1999.
- [53]SHELDRICK, G. M. “A short history of Shelx”. *Acta Cryst. A*, **64** : 112, 2008.

- [54]FARRUGIA, L. J. "WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography". *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (4): 837, 1999.
- [55]NARDELLI, M. J. "Parst95 - an update to Parst: a system of fortran routines for calculating molecular structure parameters from the results of crystal structure analyses". *J. Appl. Crystallogr.*, **28** (5): 659, 1995.
- [56]SPEK, A. L. "Single-crystal structure validation with the program Platon". *J. Appl. Crystallogr.*, **36** (1): 7, 2003.
- [57]FARRUGIA, L. J. "Ortep-3 for windows - a version of Ortep-III with a graphical user interface". *J. Appl. Crystallogr.*, **30** (5): 565, 1997.
- [58]PENNINGTON, W. T. "Diamond - visual crystal structure information system". *J. Appl. Crystallogr.*, **32** (5): 1028, 1999.
- [59]RUSH, T. S.; KOZLOWSKI, P. M.; PIFFAT, C. A.; KUMBLE, R.; ZGIERSKI, M. Z. & SPIRO, T. G. "Computational modeling of metalloporphyrin structure and vibrational spectra: porphyrin ruffling in NiTPP". *J. Phys. Chem. B*, **104** : 5020, 2000.
- [60]ZHANG, Y.-H.; ZHAO, W.; JIANG, P.; ZHANG, L.-J.; ZHANG, T. & WANG, J. "Structural parameters and vibrational spectra of a series of zinc meso-phenylporphyrins: a DFT and experimental study". *Spectrochim. Acta Part A*, **75** : 880, 2010.
- [61]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** : 8268, 2005.
- [62]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". *Spectrochim. Acta Part A*, **67** : 1232, 2007.
- [63]ÖZHAMAM, Z. O.; YURDAKUL, M. & YURDAKUL, S. "DFT studies and vibrational spectra of trans 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene and its zinc(II)halide complexes". *J. Mol. Struct.-Theochem.*, **761** : 113, 2006.
- [64]HEWETT, K. B.; SHEN, M.; BRUMMEL, C. L. & PHILIPS, L. A. "High resolution infrared spectroscopy of pyrazine and naphthalene in a molecular beam". *J. Chem. Phys.*, **100** (6): 4077, 1994.
- [65]ZHUANG, Z.; CHENG, J.; JIA, H.; ZENG, J.; HAN, X.; ZHAO, B.; ZHANG, H.; ZHANG G. & ZHAO, W. "Density functional theory calculation of vibrational spectroscopy of trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene". *Vib. Spectrosc.*, **43** : 306, 2007.
- [66]JANCZAK, J. & KUBIAK, R. "Pyrazine control of the solid-state supramolecular chemistry of zinc phthalocyanines". *Polyhedron*, **28** : 2391, 2009.

- [67]CORDEIRO, M. R.; “Síntese e caracterização de complexos mistos formados por ftalocianinas de zinco e cobalto e tetrafenilporfirina de zinco”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Dissertação de Mestrado, 123p.
- [68]ITO, F.; ISHIBASHI, Y.; KHAN, S. R.; MIYASAKA, H.; KAMEYAMA, K.; MORISUE, M.; SATAKE, A.; OGAWA, K. & KOBUE, Y. “Photoinduced electron transfer and excitation energy transfer in directly linked zinc porphyrin/zinc phthalocyanine composite”. *J. Phys. Chem. A*, **110** : 12734, 2006.
- [69]NASCIMENTO, B. F. O.; PINEIRO, M.; GONSALVES, A. M. R.; SILVA, M. R.; BEJA, A. M. & PAIXÃO, J. A. “Microwave-assisted synthesis of porphyrins and metalloporphyrins: a rapid and efficient synthetic method”. *J. Porphyr. Phthalocya.*, **11** (2): 77, 2007.
- [70]MARQUES, H. M. & BROWN, K. M. “Molecular mechanics and molecular dynamics simulations of porphyrins, metalloporphyrins, heme proteins and cobalt corrinoids”. *Coord. Chem. Rev.*, **225** : 123, 2002.
- [71]SENGE, M. O. “Exercises in molecular gymnastics – bending, stretching and twisting porphyrins”. *Chem. Comm.*, **3** : 243, 2006.
- [72]SENGE, M. O.; MEDFORTH, C. J.; FORSYTH, T. P.; LEE, D. A.; OLMSTEAD, M. M.; JENTZEN, W.; PANDEY, R. K.; SHELNUTT, J. A. & SMITH, K. M. “Comparative analysis of the conformations of symmetrically and asymmetrically deca- and undecasubstituted porphyrins bearing meso-alkyl or – aryl groups”. *Inorg. Chem.*, **36** (6): 1149, 1997.
- [73]ALLEN, F. H. “The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising”. *Acta Cryst. B*, **58** : 380, 2002.
- [74]MOREIRA, L. M.; RIBELATTO, J. C. & HIDETAKE, I. “Conformações distorcida e planar do anel porfirínico em complexos e hemoproteínas: propriedades físico-químicas e implicações espectroscópicas”. *Quim. Nova*, **27** (6): 958, 2004.
- [75]SEUFERT, K.; BOCQUET, M. L.; AUWÄRTER, W.; WEBER-BARGIONI, A.; REICHERT, J.; LORENTE, N. & BARTH, J. V. “Cis-dicarbonyl binding at cobalto and iron porphyrins with saddle-shape conformation”. *Nat. Chem.*, **3** (2): 114, 2011.
- [76]DUVAL, H.; BULACH, V.; FISCHER, J. & WEISS, R. “Vanadyl tetrakis(pentafluorophenyl)-porphyrin dichloromethane solvate”. *Acta Cryst. C*, **54** : 1781, 1998.
- [77]BYRN, M. P.; CURTIS, C. J.; GOLDBERG, I.; HSIU, Y.; KHAN, S. I.; SAWIN, P. A.; TENDICK, K. & STROUSE, C. H. “Porphyrin sponges: structural systematics of the host lattice”. *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (17): 6549, 1991.

7 – Anexo

Abaixo estão as tabelas com os parâmetros geométricos do pseudopolimorfo da CoTPP.

Comprimentos de ligação (Å)			
CO(1) - N(2)	1.944(7)	CO(1) - N(4)	1.942(7)
CL(1) - C(45)	1.652(17)	CL(2) - C(45)	1.751(17)
N(2) - C(6)	1.367(10)	N(2) - C(9)	1.391(10)
N(1) - C(1)	1.380(10)	N(1) - C(4)	1.385(11)
N(4) - C(16)	1.380(11)	N(4) - C(19)	1.395(10)
N(3) - C(14)	1.387(11)	N(3) - C(11)	1.386(10)
C(28) - H(28)	0.930(9)	C(28) - C(27)	1.394(11)
C(28) - C(29)	1.387(13)	C(44) - H(44)	0.930(8)
C(44) - C(39)	1.372(11)	C(44) - C(43)	1.371(12)
C(10) - C(27)	1.509(11)	C(10) - C(11)	1.375(12)
C(10) - C(9)	1.403(11)	C(15) - C(33)	1.505(13)
C(15) - C(16)	1.410(12)	C(15) - C(14)	1.393(12)
C(5) - C(6)	1.396(11)	C(5) - C(4)	1.400(11)
C(5) - C(21)	1.512(11)	C(27) - C(32)	1.383(12)
C(29) - H(29)	0.930(9)	C(29) - C(30)	1.397(14)
C(2) - H(2)	0.930(8)	C(2) - C(1)	1.431(11)
C(2) - C(3)	1.319(11)	C(1) - C(20)	1.380(12)
C(42) - H(42)	0.930(9)	C(42) - C(43)	1.373(13)
C(42) - C(41)	1.408(14)	C(6) - C(7)	1.421(11)
C(4) - C(3)	1.443(11)	C(33) - C(38)	1.376(12)
C(33) - C(34)	1.367(13)	C(26) - H(26)	0.930(8)
C(26) - C(21)	1.383(12)	C(26) - C(25)	1.386(12)
C(39) - C(20)	1.519(12)	C(39) - C(40)	1.389(12)
C(16) - C(17)	1.433(12)	C(3) - H(3)	0.930(9)
C(21) - C(22)	1.414(11)	C(22) - H(22)	0.930(9)
C(22) - C(23)	1.375(12)	C(18) - H(18)	0.930(9)
C(18) - C(17)	1.331(12)	C(18) - C(19)	1.441(12)
C(17) - H(17)	0.930(9)	C(20) - C(19)	1.403(12)
C(32) - H(32)	0.930(9)	C(32) - C(31)	1.385(13)
C(30) - H(30)	0.930(10)	C(30) - C(31)	1.357(14)
C(36) - H(36)	0.930(11)	C(36) - C(37)	1.399(15)
C(36) - C(35)	1.346(14)	C(23) - H(23)	0.930(9)
C(23) - C(24)	1.374(13)	C(43) - H(43)	0.930(9)
C(13) - H(13)	0.930(9)	C(13) - C(14)	1.437(12)
C(13) - C(12)	1.334(13)	C(41) - H(41)	0.930(9)
C(41) - C(40)	1.370(13)	C(38) - H(38)	0.930(9)
C(38) - C(37)	1.403(14)	C(37) - H(37)	0.930(10)
C(24) - H(24)	0.930(9)	C(24) - C(25)	1.390(13)
C(8) - H(8)	0.930(8)	C(8) - C(7)	1.354(11)
C(8) - C(9)	1.421(11)	C(7) - H(7)	0.930(8)
C(11) - C(12)	1.439(12)	C(12) - H(12)	0.930(8)
C(31) - H(31)	0.930(10)	C(25) - H(25)	0.930(9)
C(35) - H(35)	0.930(10)	C(35) - C(34)	1.384(14)
C(34) - H(34)	0.930(9)	C(40) - H(40)	0.930(10)
C(45) - H(45A)	0.970(16)	C(45) - H(45B)	0.970(16)

Ângulos de ligação (°)			
N(2)-CO(1)-N(4)	170.5(3)	CO(1)-N(2)-C(6)	127.8(5)
CO(1)-N(2)-C(9)	126.6(6)	C(6)-N(2)-C(9)	105.4(7)
C(1)-N(1)-C(4)	105.2(6)	CO(1)-N(4)-C(16)	128.0(6)
CO(1)-N(4)-C(19)	127.1(6)	C(16)-N(4)-C(19)	104.3(7)
C(14)-N(3)-C(11)	105.3(7)	H(28)-C(28)-C(27)	120.4(8)
H(28)-C(28)-C(29)	120.4(8)	C(27)-C(28)-C(29)	119.3(8)
H(44)-C(44)-C(39)	119.2(8)	H(44)-C(44)-C(43)	119.2(8)
C(39)-C(44)-C(43)	121.5(8)	C(27)-C(10)-C(11)	117.6(7)
C(27)-C(10)-C(9)	119.5(7)	C(11)-C(10)-C(9)	122.9(8)
C(33)-C(15)-C(16)	118.5(8)	C(33)-C(15)-C(14)	118.9(8)
C(16)-C(15)-C(14)	122.6(8)	C(6)-C(5)-C(4)	122.4(7)
C(6)-C(5)-C(21)	118.6(7)	C(4)-C(5)-C(21)	119.0(7)
C(28)-C(27)-C(10)	121.7(7)	C(28)-C(27)-C(32)	119.5(8)
C(10)-C(27)-C(32)	118.8(7)	C(28)-C(29)-H(29)	119.6(9)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(8)	H(29)-C(29)-C(30)	119.6(10)
H(2)-C(2)-C(1)	126.0(8)	H(2)-C(2)-C(3)	126.0(8)
C(1)-C(2)-C(3)	107.9(7)	N(1)-C(1)-C(2)	109.8(7)
N(1)-C(1)-C(20)	123.4(7)	C(2)-C(1)-C(20)	126.1(7)
H(42)-C(42)-C(43)	120.4(9)	H(42)-C(42)-C(41)	120.4(9)
C(43)-C(42)-C(41)	119.1(9)	N(2)-C(6)-C(5)	124.4(7)
N(2)-C(6)-C(7)	110.8(7)	C(5)-C(6)-C(7)	124.4(7)
N(1)-C(4)-C(5)	124.4(7)	N(1)-C(4)-C(3)	109.1(7)
C(5)-C(4)-C(3)	125.9(8)	C(15)-C(33)-C(38)	119.5(8)
C(15)-C(33)-C(34)	121.3(8)	C(38)-C(33)-C(34)	119.2(9)
H(26)-C(26)-C(21)	120.0(8)	H(26)-C(26)-C(25)	120.0(8)
C(21)-C(26)-C(25)	120.0(8)	C(44)-C(39)-C(20)	120.6(7)
C(44)-C(39)-C(40)	118.8(8)	C(20)-C(39)-C(40)	120.5(8)
N(4)-C(16)-C(15)	124.5(8)	N(4)-C(16)-C(17)	110.9(7)
C(15)-C(16)-C(17)	124.4(8)	C(2)-C(3)-C(4)	107.6(8)
C(2)-C(3)-H(3)	126.2(8)	C(4)-C(3)-H(3)	126.2(8)
C(5)-C(21)-C(26)	120.7(7)	C(5)-C(21)-C(22)	119.3(7)
C(26)-C(21)-C(22)	119.8(8)	C(21)-C(22)-H(22)	120.5(9)
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(8)	H(22)-C(22)-C(23)	120.5(9)
H(18)-C(18)-C(17)	126.2(9)	H(18)-C(18)-C(19)	126.2(9)
C(17)-C(18)-C(19)	107.6(8)	C(16)-C(17)-C(18)	107.3(8)
C(16)-C(17)-H(17)	126.4(9)	C(18)-C(17)-H(17)	126.4(9)
C(1)-C(20)-C(39)	119.7(7)	C(1)-C(20)-C(19)	123.1(8)
C(39)-C(20)-C(19)	117.2(8)	C(27)-C(32)-H(32)	119.9(9)
C(27)-C(32)-C(31)	120.2(8)	H(32)-C(32)-C(31)	119.9(9)
C(29)-C(30)-H(30)	120.4(10)	C(29)-C(30)-C(31)	119.1(9)
H(30)-C(30)-C(31)	120.4(10)	H(36)-C(36)-C(37)	120.1(10)
H(36)-C(36)-C(35)	120.1(10)	C(37)-C(36)-C(35)	119.8(10)
C(22)-C(23)-H(23)	119.3(9)	C(22)-C(23)-C(24)	121.3(8)
H(23)-C(23)-C(24)	119.3(9)	C(44)-C(43)-C(42)	120.1(8)
C(44)-C(43)-H(43)	120.0(9)	C(42)-C(43)-H(43)	120.0(9)
H(13)-C(13)-C(14)	125.9(9)	H(13)-C(13)-C(12)	125.9(9)
C(14)-C(13)-C(12)	108.1(8)	C(42)-C(41)-H(41)	120.1(9)
C(42)-C(41)-C(40)	119.8(9)	H(41)-C(41)-C(40)	120.1(10)
N(3)-C(14)-C(15)	125.0(8)	N(3)-C(14)-C(13)	109.4(7)
C(15)-C(14)-C(13)	125.5(8)	C(33)-C(38)-H(38)	120.1(9)
C(33)-C(38)-C(37)	119.8(9)	H(38)-C(38)-C(37)	120.1(9)
C(36)-C(37)-C(38)	119.4(9)	C(36)-C(37)-H(37)	120.3(10)
C(38)-C(37)-H(37)	120.3(10)	C(23)-C(24)-H(24)	120.1(9)
C(23)-C(24)-C(25)	119.8(9)	H(24)-C(24)-C(25)	120.1(9)
H(8)-C(8)-C(7)	126.0(9)	H(8)-C(8)-C(9)	126.0(8)

Ângulos de ligação (°)			
C (7) -C (8) -C (9)	107.9 (7)	C (6) -C (7) -C (8)	106.4 (7)
C (6) -C (7) -H (7)	126.8 (8)	C (8) -C (7) -H (7)	126.8 (8)
N (3) -C (11) -C (10)	124.5 (8)	N (3) -C (11) -C (12)	109.9 (7)
C (10) -C (11) -C (12)	125.1 (8)	N (2) -C (9) -C (10)	124.5 (7)
N (2) -C (9) -C (8)	109.0 (7)	C (10) -C (9) -C (8)	126.0 (8)
C (13) -C (12) -C (11)	107.1 (8)	C (13) -C (12) -H (12)	126.4 (9)
C (11) -C (12) -H (12)	126.5 (9)	C (32) -C (31) -C (30)	121.1 (9)
C (32) -C (31) -H (31)	119.5 (9)	C (30) -C (31) -H (31)	119.5 (10)
C (26) -C (25) -C (24)	120.1 (8)	C (26) -C (25) -H (25)	120.0 (9)
C (24) -C (25) -H (25)	120.0 (9)	C (36) -C (35) -H (35)	119.8 (11)
C (36) -C (35) -C (34)	120.4 (9)	H (35) -C (35) -C (34)	119.8 (10)
C (33) -C (34) -C (35)	121.3 (9)	C (33) -C (34) -H (34)	119.3 (10)
C (35) -C (34) -H (34)	119.3 (10)	N (4) -C (19) -C (18)	109.8 (7)
N (4) -C (19) -C (20)	124.0 (8)	C (18) -C (19) -C (20)	125.4 (8)
C (39) -C (40) -C (41)	120.6 (9)	C (39) -C (40) -H (40)	119.7 (9)
C (41) -C (40) -H (40)	119.7 (9)	CL (1) -C (45) -CL (2)	114.4 (10)
CL (1) -C (45) -H (45A)	108.7 (13)	CL (1) -C (45) -H (45B)	108.7 (13)
CL (2) -C (45) -H (45A)	108.7 (12)	CL (2) -C (45) -H (45B)	108.7 (13)
H (45A) -C (45) -H (45B)	107.6 (15)		

Os dados cristalográficos referentes a essa estrutura foram depositados no banco de dados de estruturas cristalográficas de pequenas moléculas e podem ser solicitados sem nenhum custo pelo link: www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html