

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

**Estudo das Etapas Sintéticas de Complexos Mistos de
Ftalocianinas de Zinco e Cobalto com Tetrafenilporfirina de
Zinco.**

Márcia Regina Cordeiro*

Dissertação apresentada como parte
das exigências para a obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA.
Área de concentração QUÍMICA
INORGÂNICA.

Orientação: Prof^a Dra. Wania da Conceição Moreira

* Bolsista Capes

São Carlos
Setembro de 2004

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

C794ee

Cordeiro, Márcia Regina.

Estudo das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianinas de zinco e cobalto com tetrafenilporfirina de zinco / Márcia Regina Cordeiro. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
123p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Complexos metálicos. 2. Metaloftalocianina. 3. Metaloporfirinas. 4. Complexos mistos. 5. Técnicas espectroscópicas. I. Título.

CDD: 546.3 (20^a)

**...Se tu podes crer, tudo
é possível ao que crê!**

Marcos-9,23

Dedico este trabalho às três pessoas
que representaram durante ele, a
razão, o apoio e a motivação para
mais esta conquista: meu filho
Christian, minha mãe Nilce e minha

Agradecimentos:

Agradeço primeiramente à minha mãe Nilce e minha prima Ana Cláudia por todos os subsídios que me deram, sem os quais nenhuma destas conquistas seriam possíveis, e também à professora Wania por toda a paciência, motivação e confiança que depositou em mim nestes cinco anos de convivência. Tenho um profundo orgulho pela presença de vocês em cada etapa de minha vida!!!

À prof^a Margarida e ao doutorando Guima pelas discussões valiosas e pelo produto concedido.

Aos amigos do grupo de eletroquímica do LIEC, Valéria, Flora, Paola e Chico, especialmente aos professores Bulhões e Ernesto pelo apoio nas análises de espectroscopia eletrônica.

Aos grupos de análise térmica do DQ, IQSC e DEMa, Prof. Elias, Lourival, Prof. Eder, Luis, especialmente a eng^a Elsa, Zé Manoel e Prof. Adhemar pelo apoio nas análises em TG e DSC.

Aos técnicos Valdir, Paulo, Sr. Antonio, Luciana e Dorai que com apoio constante, muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao grupo de polímeros do IFSC, Xuxa e Prof. Oswaldo pelo apoio nas análises de espectroscopia vibracional.

Às grandes amigas Zaida, Kênia, Renata e Conceição pelas discussões e sugestões valiosas, além da sincera amizade.

Ao Marcel pelo apoio na parte computacional e pela presença constante em todas as etapas deste trabalho.

A todos os laboratórios que às vezes com uma balança, outras com uma centrífuga ou até com um pouquinho de água destilada, colaboraram na realização deste trabalho.

À Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

ESTUDO DAS ETAPAS SINTÉTICAS DE COMPLEXOS MISTOS DE FTALOCIANINAS DE ZINCO E COBALTO E TETRAFENILPORFIRINA DE ZINCO. Neste trabalho relata-se o estudo sistemático das etapas de síntese de complexos mistos de ftalocianinas e tetrafenilporfirina metálicas, utilizando pirazina como ligante em ponte. As sínteses foram realizadas isolando-se, purificando-se e caracterizando-se os macrociclos precursores, os adutos formados com pirazina e os complexos mistos, compostos por porfirinas e ftalocianinas. Estudou-se duas séries de complexos mistos mantendo-se o centro metálico no anel porfirínico e substituindo o centro metálico presente na ftalocianina. Isso foi feito de modo a investigar o efeito do íon metálico nas propriedades finais dos complexos mistos. Os produtos foram caracterizados por análise térmica e elementar, além de espectroscopia eletrônica e vibracional. Estudos sobre a estabilidade térmica e o comportamento eletrônico das ftalocianinas de zinco (ZnPc) e cobalto (CoPc) e também da tetrafenilporfirina de zinco (ZnTTP), e dos adutos formados entre a pirazina e estes complexos, foram realizados. Observou-se que a formação dos adutos não influencia na estabilidade térmica do anel macrociclo. Foi possível observar perdas de massa, atribuídas ao ligante pirazina, na faixa de temperatura entre 70 e 190°C. A temperatura de perda do ligante pirazina mostrou-se dependente do centro metálico e do macrociclo utilizado sendo mais elevada para a CoPc, seguido pela ZnTPP e menos estável para a ZnPc. Quanto ao comportamento eletrônico dos adutos com a pirazina não foram observadas diferenças marcantes na região visível do espectro comparado aos macrociclos precursores. Foram obtidos duas séries de complexos mistos com duas seqüências diferentes, ZnPc(py_z)ZnTPP(py_z)ZnPc; ZnTPP(py_z)ZnPc(py_z)ZnTPP; CoPc(py_z)ZnTPP(py_z)CoPc e ZnTPP(py_z)CoPc(py_z)ZnTPP. Os espectros eletrônicos apresentaram as bandas características tanto do complexo porfirínico quanto do complexo ftalocianina, mas observou-se deslocamentos (*blue shift*) na posição das bandas que podem chegar à 16nm. A intensidade da comunicação entre os anéis macrociclos foi mais evidente nos complexos mistos contendo diferentes íons metálicos. A mudança do centro metálico no complexo ftalocianina

demonstrou que o íon metálico exerce influência tanto nas propriedades térmicas quanto nas propriedades eletrônicas dos complexos mistos.

ABSTRACT

STUDY OF SYNTHETIC STEPS IN THE FORMATION OF MIXED COMPLEXES OF COBALT AND ZINC PHTHALOCYANINES WITH ZINC TETRAPHENILPORPHYRIN. A systematic study of synthetic steps in the formation of phthalocyanine and porphyrin mixed complexes, having pyrazine as bridged ligand is described in this work. Two mixed complexes series were obtained, keeping constant the porphyrin metallic center and changing the metallic phthalocyanine, in order to investigate the effect of the metal ion in the final properties of these series. In all the stages the products were characterized by infrared and UV-vis. spectroscopies, thermal and elemental analysis. Thermogravimetric analysis have shown that pyrazine ligand does not influence zinc phthalocyanine(ZnPc), cobalt phthalocyanine(CoPc) or zinc tetraphenilporphyrin(ZnTPP) thermal stability. However, the mass loss temperature of pyrazine ligand was dependent of metallic center in the phthalocyanine complex. The two mixed complexes series produced two different macrocycles sequence, ZnPc(pyrazine)ZnTPP(pyrazine)ZnPc; ZnTPP(pyrazine)ZnPc(pyrazine)ZnTPP; CoPc(pyrazine)ZnTPP(pyrazine)CoPc and ZnTPP(pyrazine)CoPc(pyrazine)ZnTPP. The infrared and electronic spectra showed characteristic absorption bands of the two macrocycles. However, the main features observed in the electronic spectra was a blue shift of 16 nm in the position of the Q band related to CoPc. This result indicates that the change of the metal ion at phthalocyanine complex can promote a more intense communication between the porphyrin and phthalocyanine ring. The change of metallic center has also change the thermal properties of the mixed complexes.

SUMÁRIO

1).	Introdução.....	19
1.1).	Ftalocianinas e Porfirinas Metálicas.....	19
1.1.1).	Ftalocianinas Metálicas.....	19
1.1.1.1).	Espectro Eletrônico das Ftalocianinas Metálicas ¹	20
1.1.2).	Porfirinas Metálicas.....	21
1.1.2.1).	Espectro Eletrônico das Porfirinas Metálicas ¹⁰	23
1.2).	Compostos Poliméricos de Ftalocianinas e Porfirinas.	24
1.3).	Compostos Mistos de Ftalocianinas e Porfirinas.	26
2).	Objetivos.....	31
3).	Procedimento Experimental.....	33
3.1).	Reagentes Utilizados	33
3.2).	Sínteses.....	34
3.2.1).	Síntese da ftalocianina de zinco (ZnPc).....	34
3.2.2).	Síntese da ftalocianina de cobalto (CoPc).....	35
3.2.3).	Síntese do (acetato)[(5,10,15,20-tetrafenil)porfirinatozínco(II)] (ZnTPP).....	36
3.2.4).	Síntese dos adutos de ftalocianinas de zinco (ZnPc/pyz) e de cobalto (CoPc/pyz).....	37
3.2.5).	Síntese do aduto tetrafenilporfirina (ZnTPP/pyz).....	37
3.2.5.1	Método de Collmann.....	37
3.2.5.2	Adaptação do método de Schneider.....	38
3.2.6).	Síntese das Unidades Mistas.....	38
3.3).	Caracterização.....	40
3.3.1).	Equipamentos utilizados.....	40
4).	Resultados e Discussão	42
4.1).	Síntese das Metaloftalocianinas	42
4.1.1).	Métodos de Síntese e Purificação para as Metaloftalocianinas	42
4.2).	Caracterização das Ftalocianinas de Zinco e Cobalto.....	43
4.2.1).	Solubilidade.....	43
4.2.2).	Análise Elementar.....	45

4.2.3).	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	45
4.2.4).	Espectroscopia Eletrônica.....	47
4.2.5).	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial	54
4.2.6).	Correlação entre as Técnicas de Espectroscopia Eletrônica, Vibracional e Análise Térmica.	58
4.3).	Síntese da Tetrafenilporfirina de Zinco	59
4.4).	Caracterização da tetrafenilporfirina de zinco.....	60
4.4.1).	Solubilidade.....	60
4.4.2).	Análise Elementar.....	60
4.4.3).	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	61
4.4.4).	Espectroscopia Eletrônica.....	61
4.4.5).	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial	65
4.5).	Síntese dos Adutos de Ftalocianinas e Pirazina	67
4.6).	Caracterização dos Adutos de Ftalocianinas e Pirazina ...	67
4.6.1).	Solubilidade.....	67
4.6.2).	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	68
4.6.3).	Espectroscopia Eletrônica	71
4.6.4).	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.....	75
4.7).	Síntese dos Adutos da Tetrafenilporfirina e Pirazina	80
4.8).	Caracterização dos Adutos da Tetrafenilporfirina e Pirazina.....	81
4.8.1).	Solubilidade.....	81
4.8.2).	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	81
4.8.3).	Espectroscopia Eletrônica.....	82
4.8.4).	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.....	84
4.8.5).	Análise Elementar.....	87
4.9).	Síntese dos Complexos Mistos.....	88
4.10).	Caracterização dos Complexos Mistos.....	88
4.10.1).	ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.	88

4.10.2). CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc.....	95
4.10.3). ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc.	101
4.10.4). ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP.....	106
4.10.5). Comparação de algumas Propriedades dos Complexos Mistos.....	108
5). Conclusão	114
6). Referências Bibliográficas	116

Índice de tabelas

Tabelas	Página
Tabela 3-1. Reagentes utilizados, fórmula e procedência.....	33
Tabela 3-2: Massas utilizadas na síntese das unidades bases.....	39
Tabela 4-1. Solubilidade para as ftalocianinas de zinco e cobalto.	44
Tabela 4-2. Resultados experimental e calculado, na análise elementar para a ZnPc e CoPc.	45
Tabela 4-3. Atribuição tentativa as bandas observadas no espectro vibracional para a ZnPc e CoPc ³⁵ . (região de 350 a 2000 cm ⁻¹ , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	47
Tabela 4-4. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da ZnPc, em diferentes solventes.	50
Tabela 4-5. Posição das bandas absorção no espectro eletrônico da CoPc, em diferentes solventes.	53
Tabela 4-6. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnPc.	55
Tabela 4-7. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da CoPc.....	56
Tabela 4-8. Eventos observados na curva DSC para a CoPc.....	57
Tabela 4-9. Solubilidade para a Tetrafenilporfirina de zinco.	60
Tabela 4-10. Resultados obtidos por análise elementar para a ZnTPP.	61
Tabela 4-11. Posição das bandas de absorção na região do infravermelho da ZnTPP e a atribuição tentativa ^{41,42,56,57} . (região de 350 a 2000 cm ⁻¹ , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).	62
Tabela 4-12. Posição das bandas de absorção observadas no espectro eletrônico da ZnTPP, em diferentes solventes.	64
Tabela 4-13. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnTPP.	66

Tabela 4-14. Eventos observados na curva DSC para a ZnTPP, (temperatura, tipo de evento e atribuição).....	67
Tabela 4-15. Solubilidade para os adutos da ZnPc e CoPc formados com a pirazina (pyz).	68
Tabela 4-16. Atribuição tentativa as bandas observadas no espectro vibracional para a ZnPc, ZnPc/pyz, CoPc e CoPc/pyz ^{21,23,35,39} . (região de 350 a 2000 cm ⁻¹ , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	71
Tabela 4-17. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da ZnPc e ZnPc/pyz.	73
Tabela 4-18. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da CoPc e CoPc/pyz, em diversos solventes e no estado sólido na região de 250 a 2000nm.	74
Tabela 4-19. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto ZnPc/pyz.....	76
Tabela 4-20. Eventos observados na curvas DSC para o aduto ZnPc/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).....	77
Tabela 4-21. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto CoPc/pyz.	79
Tabela 4-22. Eventos observados na curvas DSC para o aduto CoPc/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).....	80
Tabela 4-23. Posição das bandas de absorção no espectro vibracional da ZnTPP e aduto ZnTPP/pyz e atribuição tentativa ^{21,23,41,42} . (região de 450 a 2000 cm ⁻¹ , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	82
Tabela 4-24. Posição das bandas de absorção nos espectros eletrônicos da ZnTPP e ZnTPP/pyz.	83
Tabela 4-25. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto ZnTPP/pyz.....	86
Tabela 4-26. Eventos observados na curva DSC para o aduto ZnTPP/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).....	87
Tabela 4-27. Resultados obtidos e calculados, na análise elementar para o aduto ZnTPP/pyz.	88

Tabela 4-28. Resultados da análise elementar para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.	89
Tabela 4-29. Posição das bandas observadas nos espectros eletrônicos da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP, CoPc/pyz e ZnTPP.	90
Tabela 4-30. Posição das bandas absorção observadas nos espectros vibracionais do aduto CoPc/pyz e ZnTPP e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	92
Tabela 4-31. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2.....	94
Tabela 4-32. Resultados de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtidos pela análise elementar das frações de CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc e cálculos teóricos realizados.	95
Tabela 4-33. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc, CoPc e ZnTPP/pyz.	96
Tabela 4-34. Posição das bandas de absorção no espectro infravermelho da CoPc e aduto ZnTPP/pyz e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	99
Tabela 4-35. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2.	101
Tabela 4-36. Resultados da análise elementar para ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc. .	102
Tabela 4-37. Posição das bandas observadas no espectro vibracional do aduto ZnTPP/pyz e ZnPc e da unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	104
Tabela 4-38. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, ZnPc e ZnTPP/pyz.	106
Tabela 4-39. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, ZnPc/pyz e ZnTPP.....	107
Tabela 4-40. Posição das bandas observadas no espectro vibracional do aduto ZnPc/pyz e ZnTPP e da unidade ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).....	109

Tabela 4-41. Resultados da análise elementar para a ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP.	110
Tabela 4-42. Resumo de algumas propriedades dos complexos mistos de ftalocianina e porfirina metálicas.	111

Lista de figuras

Figuras	Página
Figura 1-1. Ftalocianina metálica.	20
Figura 1-2. (A) Diagrama mostrando a origem das bandas de absorção na região do UV/Vis envolvendo as duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (bandas Q e Soret) em ftalocianinas. (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV/Vis de uma ftalocianina de Co(II) em DMF.	21
Figura 1-3. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina Metálica.....	22
Figura 1-4. Transições eletrônicas nas porfirinas não metaladas com simetria D_{2h} e metaladas com simetria D_{4h}	24
Figura 1-5. Compostos poliméricos de ftalocianinas ou porfirinas.	26
Figura 1-6. Compostos mistos de ftalocianinas ou porfirinas.	28
Figura 1-7. Sistemas mistos formados por ftalocianinas (MPc) e porfirinas (MTPP) metálicas, e ligante pirazina (pyz). (A) – MPc-pyz-MTPP-pyz-MPc ; (B) – MTPP-pyz-MPc-pyz-MPc.	30
Figura 3-1: Esquema de purificação utilizado para as unidades bases.....	39
Figura 4-1. Espectros de absorção na região do infravermelho para a ZnPc e CoPc, na região de 300 a 2000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr (1:400).	46
Figura 4-2. Espectros eletrônicos da ZnPc, em diferentes solventes, na região de 300 a 800nm.	49
Figura 4-3. Espectro eletrônico para a ZnPc, em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.	51
Figura 4-4. Espectro eletrônico para a CoPc, em diferentes solventes, na região de 300 a 900nm.	52
Figura 4-5. Espectro eletrônico para a CoPc em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.	54
Figura 4-6. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a ZnPc, na região de 25 a 900°C.	55
Figura 4-7. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a CoPc, na região de 25 a 900°C.	56
Figura 4-8. Curva DSC para a CoPc na região de – 50 a 350°C. (Exotérmico \uparrow)	57
Figura 4-9. Espectro vibracional para a ZnTPP, na região de 400 a 2000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.	61

Figura 4-10. Espectros eletrônicos para a ZnTPP em diversos solventes, na região de 370 a 470 nm, e em 500 a 620 nm.	63
Figura 4-11. Espectro eletrônico pra a ZnTPP, no estado sólido, na região de 400 a 2000nm. (referência KBr).	64
Figura 4-12. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a ZnTPP, na região de 25 a 900°C.	65
Figura 4-13. Curva DSC para a ZnTPP na região de – 50 a 350°C.	66
Figura 4-14. Espectros vibracionais para a ZnPc e ZnPc/pyz na região de 1700 a 450cm ⁻¹ , em pastilhas de KBr.	69
Figura 4-15. Espectros vibracionais para a CoPc e CoPc/pyz, na região de 1700 a 450 cm ⁻¹ , em pastilhas de KBr.	70
Figura 4-16. Espectros eletrônicos para a ZnPc/pyz, em diversos solventes, na região de 290 a 1600nm.	72
Figura 4-17. Espectro eletrônico para a ZnPc/pyz em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000 nm.	73
Figura 4-18. Espectros eletrônicos para a CoPc/pyz, em diversos solventes, na região de 340 a 1600nm.	74
Figura 4-19. Espectro eletrônico para a CoPc/pyz, em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.	75
Figura 4-20. Curvas termogravimétricas(e primeira derivada) para o aduto ZnPc/pyz e ZnPc, na região de 25 a 900°C.	76
Figura 4-21. Curvas DSC para a ZnPc e ZnPc/pyz, na região de -50 a 450°C.	77
Figura 4-22. Curvas termogravimétricas (e primeira derivada) para a CoPc e o aduto CoPc/pyz, na região de 25 a 900°C.	78
Figura 4-23. Curvas DSC para a CoPc e CoPc/pyz, na região de -50 a 350°C.	79
Figura 4-24. Espectros vibracionais para o aduto ZnTPP/pyz e ZnTPP, na região de 1700 a 450 cm ⁻¹ , referência KBr.	81
Figura 4-25. Espectro eletrônico para o aduto ZnTPP/pyz em diversos solventes, na região de 390 a 470 nm, e em 500 a 620 nm.	83
Figura 4-26. Espectro eletrônico para o aduto ZnTPP/pyz, no estado sólido, na região de 400 a 2000nm. (referência KBr).	84
Figura 4-27. Curvas termogravimétricas (e primeira derivada) para a ZnTPP e para o aduto ZnTPP/pyz, na região de 25 a 900°C.	85
Figura 4-28. Curvas DSC para o aduto ZnTPP/pyz, na região de -50 a 370°C.	87

Figura 4-29. Espectros eletrônicos para ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.1 (1)e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2 (2) na região de 250 a 800nm, em solução de etanol e diclorometano, respectivamente.	90
Figura 4-30. Espectros vibracionais para ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 e 2, na região de 2000 a 450 cm ⁻¹ , referência KBr.....	91
Figura 4-31. Curva termogravimétrica para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2, na região de 25 a 900°C.	94
Figura 4-32. Espectros eletrônicos para CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 e 2 da unidade 4, na região de 250 a 800nm, em solução de diclorometano e etanol, respectivamente. (Anexo–bandas Q da CoPc).	96
Figura 4-33. Espectros vibracionais para as CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 e 2, na região de 2000 a 450 cm ⁻¹ , referência KBr.....	98
Figura 4-34. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 , na região de 25 a 900°C.....	100
Figura 4-35. Espectros vibracionais da unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, ZnTPP/pyz e ZnPc na região de 2000 a 450 cm ⁻¹ , referência KBr.....	103
Figura 4-36. Espectro eletrônico para a ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, na região de 250 a 800nm, em solução de diclorometano.....	105
Figura 4-37. Espectro eletrônico para a ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, na região de 250 a 800nm, em solução de etanol.(Anexo – Banda Soret da ZnTPP).....	107
Figura 4-38. Espectros de absorção na região do infravermelho da unidade ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, ZnPc e ZnTPP na região de 2000 a 450 cm ⁻¹ , referência KBr.	108
Figura 4-39. Isômeros conformacionais para o complexo misto CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc.....	112

1). Introdução.

Atualmente a pesquisa nas áreas de Exatas e Tecnologia vem se direcionando para a busca de novos materiais que possuam propriedades diferenciadas e uma melhor performance. Dois fatores marcantes na busca destes novos materiais têm sido as propriedades otimizadas aliadas às dimensões reduzidas, ou seja, busca-se melhor performance nos resultados com redução de volume.

Nos últimos anos nota-se na literatura científica um crescente número de trabalhos onde as propriedades ou dimensão dos produtos são medidas em escala atômica. Vive-se a era da nanotecnologia. Nestes trabalhos pode-se notar que a organização molecular exerce grande efeito nas propriedades finais destes novos materiais.

Desta classe de novos materiais, os compostos ou compósitos de ftalocianinas e porfirinas tem atenção especial. O interesse nestes compostos está em certas características, tais como estrutura eletrônica altamente conjugada, ligação estável na direção axial, excitação por luz visível e elevado potencial de oxidação no estado excitado. Estas características permitem dentre as várias aplicações em potencial, aquelas referentes a sistemas de transferência de elétrons por fotoindução.

1.1). *Metaloftalocianinas e Metaloporfirinas.*

1.1.1). *Metaloftalocianinas.*

As ftalocianinas compreendem uma ampla classe de compostos com propriedades interessantes. Desde sua descoberta em 1907, vários trabalhos vem sendo desenvolvidos de forma a determinar suas propriedades, atribuindo-lhes inúmeras aplicações. As ftalocianinas apresentam aplicações que vão desde as já bem estabelecidas comercialmente, tais como em pigmentos para plásticos, couros, tintas esferográficas, até as aplicações mais recentes como elemento sensor para gases, *lasers* coloridos, metais moleculares, reagente fotodinâmico na terapia de combate ao câncer e polímeros condutores¹.

A estrutura das ftalocianinas foi determinada em 1936 por Linstead². Estas são macromoléculas formadas por quatro unidades isoindol, ligados por nitrogênios em posição aza. A substituição dos átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico leva a metaloftalocianinas (figura 1.1).

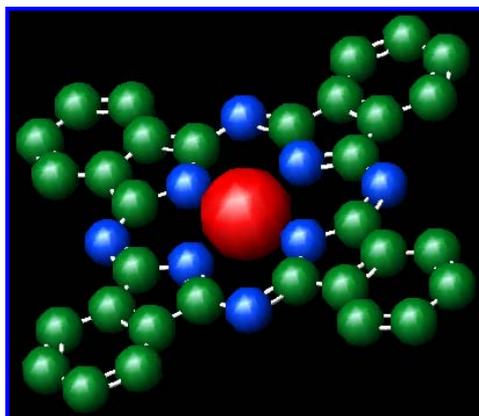


Figura 1-1. Metaloftalocianina.

Dentre as diversas características das metaloftalocianinas podemos destacar alta estabilidade térmica e química, além da estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante ftalocianina (Pc), conferida pelos 18 elétrons π . Esta elevada conjugação no sistema π das ftalocianinas, aliada a semicondutividade, fotocondutividade e propriedades eletroquímicas leva a grande potencialidade para diversas aplicações¹.

1.1.1.1). Espectro Eletrônico das Metaloftalocianinas¹.

As ftalocianinas são macromoléculas intensamente coloridas, com espectros de absorção típicos. O espectro eletrônico das metaloftalocianinas (simetria D_{4h}) na região do UV/Vis é caracterizado por duas bandas de absorção na região entre 230 e 800nm. Estas bandas são atribuídas às transições de orbital π *HOMO* (High Occupied Molecular Orbital) para o orbital π^* *LUMO* (Low Occupied Molecular Orbital) do anel conjugado do macrociclo. A primeira destas bandas é encontrada na região de 350nm e é chamada de banda B ou Soret. A segunda banda é mais intensa e encontrada na região de 670nm conhecida como banda Q. Esta intensa banda é originada a partir das transições entre o estado fundamental A_{1g} (a_{1u}^2) o

primeiro estado excitado singlete com simetria E_u (de configuração $a_{1u}^1 e_g^1$). O desdobramento dos estados excitados E_u gera estados de menor e maior energia, correspondentes às bandas Q e Soret, respectivamente (figura 1.2).

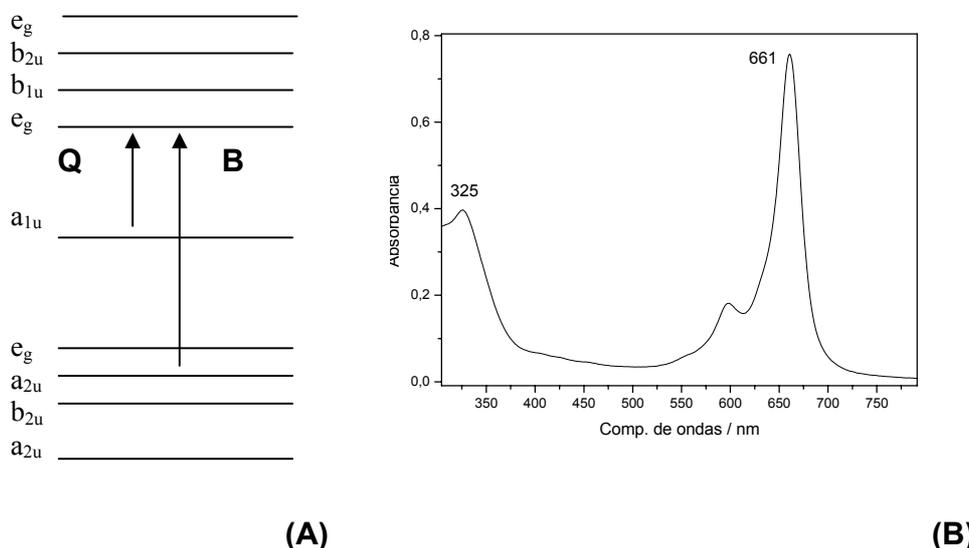


Figura 1-2. (A) Diagrama mostrando a origem das bandas de absorção na região do UV/Vis envolvendo as duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (bandas Q e Soret) em ftalocianinas. (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV/Vis de uma ftalocianina de Co(II) em DMF.

No espectro eletrônico da ftalocianina de cobalto (figura 1.2B), por exemplo, as bandas e Soret são observadas em 661 e 325nm, respectivamente. A banda de baixa intensidade na região de 600nm está relacionada a um componente vibrônico.

1.1.2). Metaloporfirinas.

As porfirinas são moléculas que podem ser sintéticas ou encontradas na natureza. As porfirinas e seus análogos são encontrados nos grupos heme, constituintes dos citocromos presentes no sangue, além de também encontradas na clorofila.

Do ponto de vista estrutural as porfirinas são macromoléculas constituídas por quatro unidades pirrol, ligados por carbonos em posição meso. As porfirinas

podem se apresentar na forma livre e metalada. A forma livre apresenta dois átomos de hidrogênios, ligados aos nitrogênios centrais do macrociclo. A substituição destes átomos de hidrogênios, por um íon metálico leva a formação das metaloporfirinas. As porfirinas podem ainda apresentar substituições nas posições periféricas levando, em alguns casos, a um aumento considerável na estabilidade do anel macrocíclico, além de diferentes propriedades. A substituição dos hidrogênios em posição meso por grupos fenis leva à formação da tetrafenilporfirina (Figura 1.3).

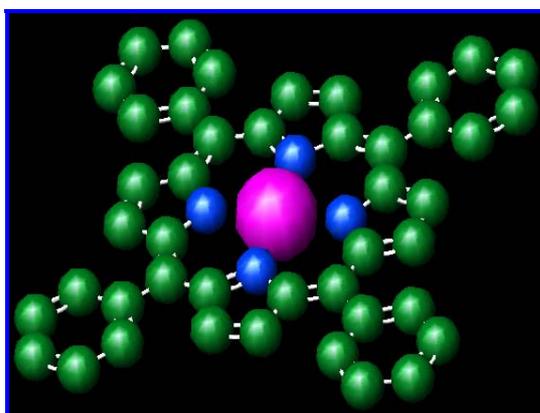


Figura 1-3. 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina Metálica.

Incessantes trabalhos de pesquisa realizados com estes compostos, especialmente a tetrafenilporfirina², se baseiam na mimetização da atividade catalítica do citocromo P450 (formado por uma ferroporfirina ligada a uma proteína). Apesar de haver uma grande extensão de trabalhos voltados às propriedades catalíticas da porfirina e seus derivados, são encontradas outras aplicações para os sistemas porfirínicos como, por exemplo, terapia fotodinâmica do câncer³⁻⁷; estudo da transferência de energia/elétron^{8,9}, além de semicondutores e conversores de energia solar.

Similarmente às ftalocianinas, as porfirinas apresentam como características alta estabilidade térmica, e um sistema conjugado formado por onze duplas alternadas (16 elétrons π).

1.1.2.1). ***Espectro Eletrônico das Metaloporfirinas***¹⁰.

Como as ftalocianinas, as porfirinas são moléculas intensamente coloridas que apresentam espectros de absorção típicos. Para as metaloporfirinas, dependendo das características eletrônicas do centro metálico e sua influência sobre o anel porfirínico, pode ocorrer grandes ou pequenas perturbações no comprimento de onda e intensidade das bandas do complexo, comparadas as dos ligantes livres.

Os espectros eletrônicos das porfirinas e metaloporfirinas são formados por bandas características. A primeira, de elevada intensidade ($\epsilon \approx 10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) é conhecida como banda Soret (ou banda B), presentes na região de 380 a 450nm. As outras bandas são conhecidas como bandas Q, de menor intensidade, presentes na região de 500 a 600nm, sendo quatro bandas para o ligante porfirínico e duas bandas para o complexo metálico.

A perda dos hidrogênios nas posições 21 e 23 da porfirina não metalada leva a um aumento da simetria da molécula D_{2h} para D_{4h} (figura 1.4). Como conseqüência no espectro de absorção, duas das bandas Q decorrentes do ligante livre diminuem de intensidade até desaparecerem. Este fato é utilizado na prática para o acompanhamento da reação de inserção do metal no anel porfirínico.

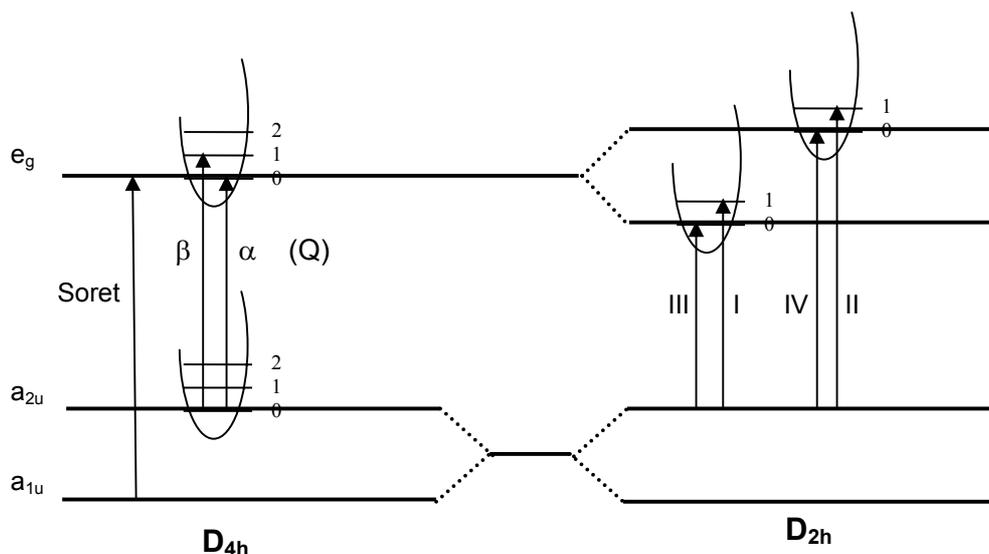


Figura 1-4. Transições eletrônicas nas porfirinas não metaladas com simetria D_{2h} e metaladas com simetria D_{4h} .

1.2). Compostos Poliméricos de Ftalocianinas e Porphirinas.

Polímeros formados por complexos macrocíclicos metálicos formam uma nova classe de compostos que estão sob sistemáticas investigações com relação à potencialidade de novas aplicações, dentre elas, os condutores orgânicos¹¹.

A construção de fios multimoleculares em que os macrociclos são conectados por ligações covalentes de maneira cofacial é um poderoso instrumento para controlar a arquitetura de arranjos de átomos no espaço e a deslocalização eletrônica em sólidos moleculares¹².

Até momento, os macrociclos porfirina e ftalocianina receberam grande atenção neste tipo de estudo devido às propriedades inerentes a estes compostos. Nos últimos 25 anos, novos esforços foram destinados à investigação das propriedades destes compostos poliméricos. Dentre estes compostos poliméricos de ftalocianinas e/ou porfirinas podemos destacar alguns (Figura 1.5):

- Sistemas porfirínicos covalentemente ligados¹³;
- Construção de arranjos de ftalocianinas ou porfirinas ligados axialmente, através de ligantes simples¹⁰⁻¹⁷;
- Compostos tipo sanduíche (*Double* ou *Triple Decker*)¹⁸⁻¹⁹.

- Construção de arranjos de ftalocianinas ou porfirinas ligados axialmente, através de ligações rígidas²⁰⁻²³;

Dentre compostos poliméricos mencionados, os arranjos de ftalocianinas ou metaloporfirinas, ligadas axialmente através de ligantes conjugados, tais como pirazina, bipyridina, tetrazina, etc²⁰⁻²³ mostram propriedades interessantes. A formação destes polímeros permite uma aproximação e/ou interação da densidade eletrônica dos macrociclos, podendo amplificar ou modular as propriedades eletrônicas, desde que, as densidades eletrônicas estejam corretamente orientadas.

Dentre as propriedades eletrônicas mais relevantes destes arranjos podemos citar: transmissão de fotosinais de elevada rapidez, como em um neurônio artificial fotoativo, transmitidos por combinação de anéis porfirinas conectados por fios moleculares com características condutoras ou isolantes²⁴ e ainda, aumento na semicondutividade do polímero resultante da sobreposição das densidades eletrônicas dos macrociclos^{20,25}.

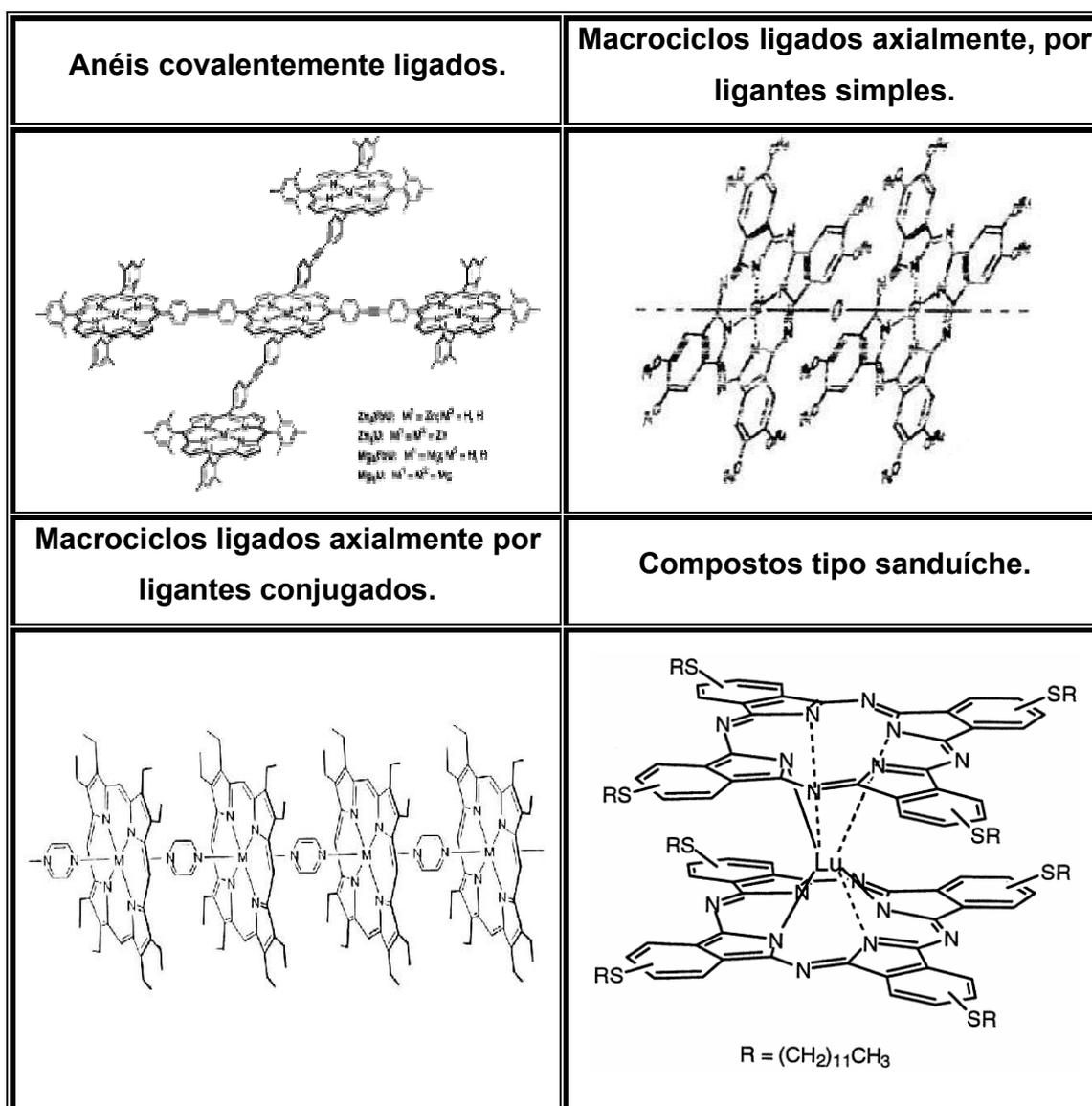


Figura 1-5. Compostos poliméricos de ftalocianinas ou porfirinas.

1.3). Compostos Mistos de Ftalocianinas e Porphirinas.

Sistemas heteromacrocíclicos, envolvendo ftalocianinas e metaloporfirinas, são promissores devido à possível potencialização das atividades eletrônicas e ópticas se comparado aos sistemas de metaloftalocianinas e metaloporfirinas isolados. Propõe-se que, sistemas formados por metaloftalocianinas e metaloporfirinas conjugados em uma única unidade, possam levar, por exemplo, a um aumento significativo na condução eletrônica.

O arranjo destes anéis no espaço é um fator muito importante, pois afetam as propriedades finais dos compostos; por isso, é necessário que as etapas de construção sejam bem controladas para que haja uma organização seqüencial na unidade.

Os complexos de porfirinas e ftalocianinas absorvem entre 400-600 e 600-700 nm, respectivamente. Um sistema híbrido de ambos macrociclos deve absorver em uma grande faixa do espectro solar³¹. Assim, compostos mistos de ftalocianinas e porfirinas têm sido utilizados para simular vários processos biológicos tais como reações enzimáticas multieletrônicas redox, para controlar a energia e transferência de elétrons do “par especial” na fotossíntese e sistemas moleculares para armazenamento de energia fotoquímica.

Na literatura, encontram-se relatados muitos trabalhos sobre ftalocianinas e porfirinas, porém, a maioria destes se referem à obtenção, determinação de propriedades e aplicações de sistemas simples, utilizando apenas um destes macrociclos. Pouco se encontra acerca de sistemas mistos envolvendo ftalocianinas e porfirinas em uma mesma estrutura. Dentre estes podemos citar (figura 1.6):

- Os compostos tipo sanduíche²⁶⁻²⁹;
- Os sistemas covalentemente ligados^{26,30,31};
- Os sistemas iônicos automontados²⁶.

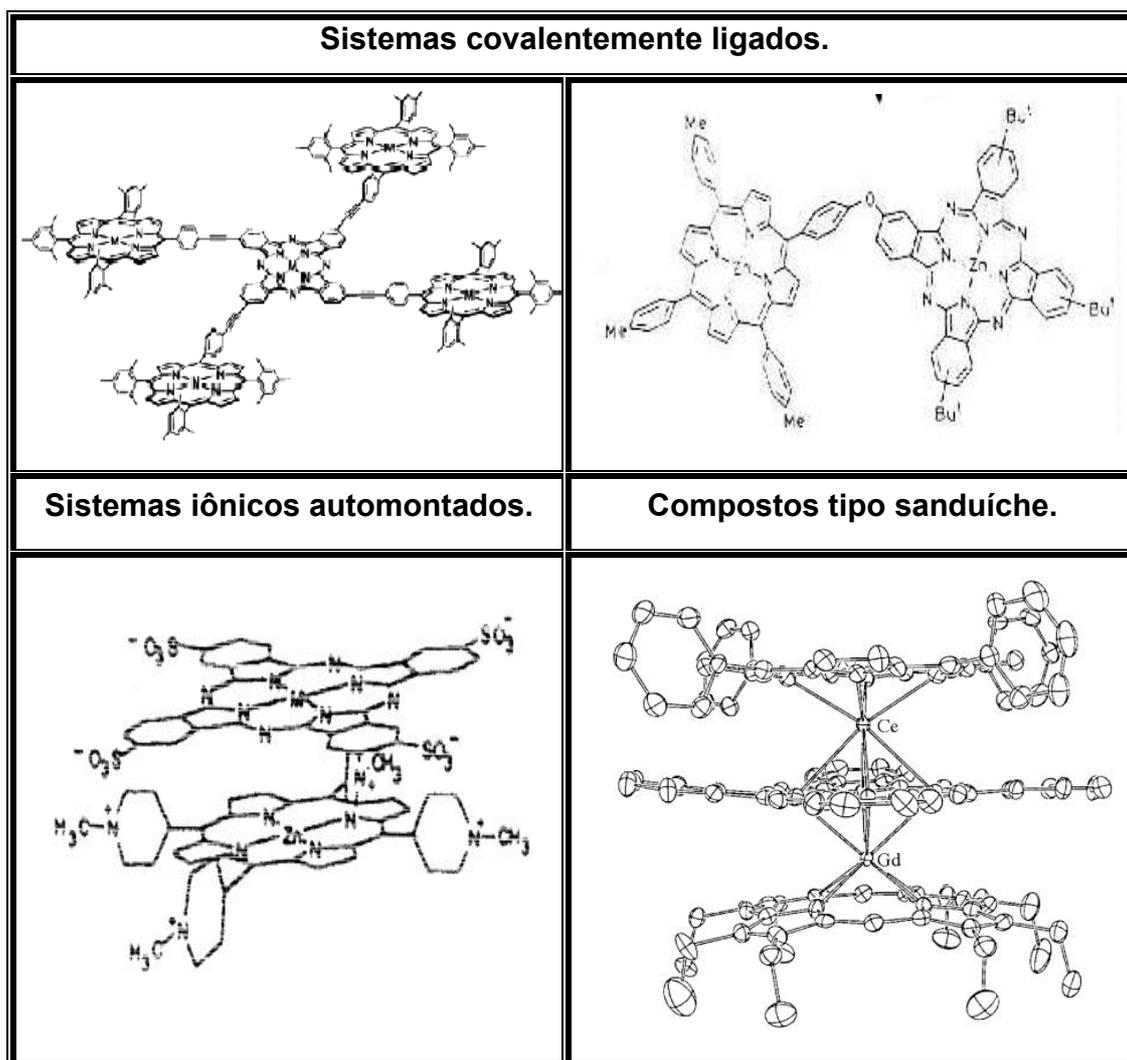


Figura 1-6. Compostos mistos de ftalocianinas ou porfirinas.

A utilização de sistemas mistos envolvendo ftalocianinas e porfirinas em mesma estrutura, como já foi dito anteriormente, sugere promissoras aplicações com possível potencialização das atividades eletrônicas e ópticas. Porém, a obtenção destes sistemas ainda é pouco explorada, e suas propriedades são pouco conhecidas. Dos compostos relatados anteriormente, já se pode observar alguns resultados relevantes, entretanto, estes compostos apresentam algumas limitações, tais como:

Os compostos tipo sanduíche exigem a utilização de metais que atingem estados de oxidação +3 ou +4 e número de coordenação oito. Além destes

requisitos, os compostos tipo sanduíche limitam a extensão da cadeia polimérica a um máximo de três macrociclos²⁶⁻²⁹. Entretanto, nestes compostos são observadas fortes interações entre as densidades eletrônicas dos macrociclos, gerando novos níveis eletrônicos, deslocalizados entre os macrociclos. É também observado nestes compostos “sanduíches” o pronunciado comportamento redutor da ftalocianina frente à porfirina.

Os sistemas ligados covalentemente não favorecem a sobreposição das densidades eletrônicas, não propiciando o aumento desejado na semicondução. Nestes sistemas, ou os macrociclos estão lado a lado, formando um arranjo bidimensional e a densidade eletrônica localizada no eixo z, ou, a ligação entre os complexos permite a livre rotação destes, desfavorecendo também a sobreposição efetiva das densidades eletrônicas^{26,30,31}. Entretanto, nestes trabalhos foram observados que os solventes utilizados exercem efeito sobre a orientação espacial do composto, favorecendo a interação entre os grupos benzênicos presentes nos anéis ftalocianina e tetrafenilporfirina. Esta interação provoca a redução na intensidade das bandas do macrociclo, porém sem alterar sua posição, no espectro eletrônico do produto final.

Os sistemas iônicos automontados se referem àqueles em que a ligação entre os anéis porfirinas e ftalocianinas (geralmente substituídos com cargas opostas) se dá por atração coulombiana, em solução. Nestes sistemas, diferente do que foi observado para os sistemas covalentemente ligados, a agregação dos macrociclos exerce grande efeito no espectro eletrônico do produto final, causando deslocamentos na posição das bandas dos macrociclos além da redução de sua intensidade. Analogamente aos sistemas sanduíches, é também observado o surgimento de novas bandas atribuídas aos dois macrociclo. O efeito de agregação dos complexos é afetado pelo metal e/ou solvente utilizado, podendo até limitar a extensão dos blocos de construção dos compostos por interações entre os solventes e os complexos²⁶.

Os resultados apresentados nestes trabalhos, envolvendo sistemas poliméricos de ftalocianinas e porfirinas ou ainda sistemas mistos, utilizando estes dois complexos, conduzem a uma proposta interessante, onde sistemas

semicondutores poderiam ser formados pelo seqüenciamento de anéis porfirina e ftalocianina, interligados rigidamente de forma a proporcionar interações entre as densidades eletrônicas destes anéis (figura 1.7).

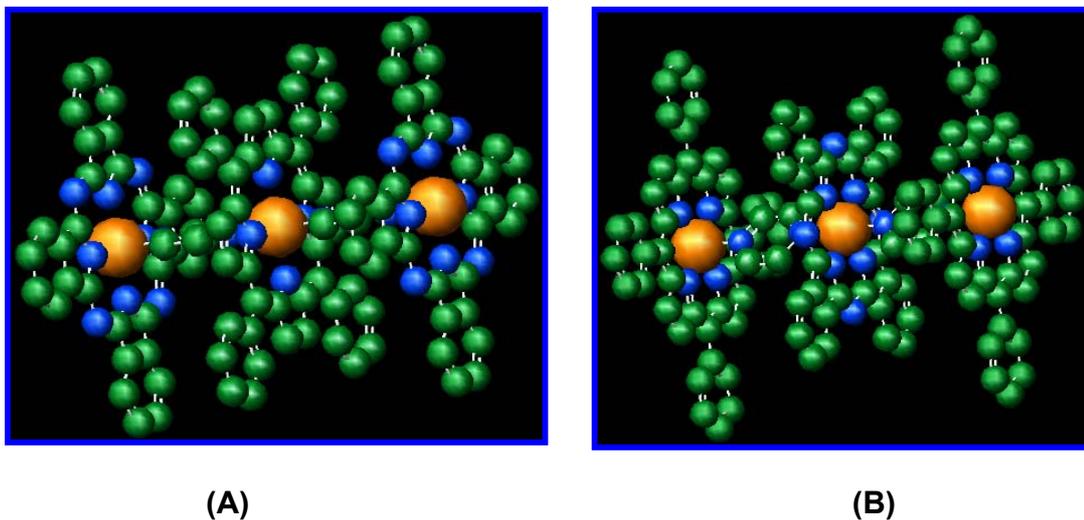


Figura 1-7. Sistemas mistos formados por ftalocianinas (MPc) e porfirinas (MTPP) metálicas, e ligante pirazina (pyz). (A) – MPc-pyz-MTPP-pyz-MPc; (B) – MTPP-pyz-MPc-pyz-MTPP.

Espera-se que a interação entre os anéis macrocíclicos provoque um aumento na conjugação do sistema, podendo gerar um aumento na condução de corrente. Para que esta interação seja mais efetiva estes macrociclos devem estar orientados “face a face” favorecendo a interação de suas densidades eletrônicas. A obtenção de tais sistemas é o objetivo a ser desenvolvido neste trabalho.

2). Objetivos

Os diversos trabalhos desenvolvidos com complexos mistos porfirina/ftalocianina com potencialidade para utilização como componentes em sistemas eletrônicos moleculares, enfocam prioritariamente o aumento da conjugação do sistema π . O aumento da extensão de um sistema π pode gerar vários problemas que vão desde a instabilidade química até a saturação da conjugação. Entretanto efeitos eletrônicos diversos podem ser gerados controlando-se a orientação dos anéis macrociclos π deslocalizados e os espaçadores.

Os objetivos gerais que estimularam este trabalho foram:

- Verificar a eficiência de uma rota sintética para obtenção de complexos mistos porfirina/ftalocianina de zinco e cobalto, de forma a propiciar uma base para formação de cadeias poliméricas destes complexos mistos.

Estes complexos mistos podem ser descritos como aqueles onde se tem somente três anéis macrociclos conectados MP(L)MPc(L)MP ou MPc(L)MP(L)MPc.

- Isolar, identificar e caracterizar, a cada etapa de síntese, os produtos e complexos intermediários obtidos, desde os macrociclos precursores até os complexos mistos.

Portanto, os objetivos específicos deste trabalho foram sintetizar as ftalocianinas de cobalto e zinco e caracterizar a tetrafenilporfirina de zinco, assim como as ftalocianinas de zinco e cobalto, e investigar a estabilidade térmica e propriedades ópticas destes compostos.

A conexão entre os anéis macrociclos, através da coordenação de ligantes axiais de forma a garantir a orientação dos anéis macrociclos, deveria ser realizada utilizando-se ligantes ambidentados planares. Estes ligantes deveriam favorecer a sobreposição das densidades eletrônicas e se possível contribuir com esta interação, possuindo, portanto um sistema π capaz de participar da interação entre os macrociclos. Assim, após a síntese dos macrociclos, procurou-se investigar a formação de adutos dos complexos macrociclos com o ligante ambidentado planar (MPL₂ ou MPcL₂). Especificamente, a pirazina foi utilizada como o ligante espaçador.

As propriedades do ligante axial, assim como o centro metálico, pode exercer influência sobre a comunicação eletrônica entre os anéis macrociclos, ou mesmo sobre a estrutura de bandas do produto final, implicando na modificação do comportamento eletrônico dos componentes formadores em relação ao sistema

misto. Assim, para este trabalho, considerou-se investigar duas séries de complexos mistos. A primeira série composta por um mesmo centro metálico, comum aos dois macrociclos, especificamente o zinco, poderia exercer pouca influência sobre as propriedades dos anéis macrociclos. Já a segunda série, se alterava o centro metálico de um dos componentes, esperando-se um efeito eletrônico diferenciado.

Nestas duas séries, duas seqüências de anéis macrociclos são possíveis podendo levar a diferentes propriedades, assim também se constituiu um objetivo deste trabalho investigar a formação e o comportamento das duas seqüências de macrociclos em cada uma das séries propostas.

Como técnicas principais de caracterização utilizou-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica na região do UV-visível / infravermelho próximo, análise térmica e elementar.

3). Procedimento Experimental

3.1). Reagentes Utilizados

Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação; exceto quando explicitado. Alguns foram secos em mufla quando necessário.

Tabela 3-1. Reagentes utilizados, fórmula e procedência.

Reagente	Fórmula	Procedência
1,2- dicianobenzeno (ftalonitrila)	$C_6H_4(CN)_2$	Aldrich
Acetato de zinco	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	Mallinckodt
Etanol	C_2H_5OH	Synth
Metanol	CH_3OH	OmniSolv
Acetona	C_3H_6O	Synth
Acetato de cobalto	$Co(C_2H_3O_2)_2$	Merck
Pirrol: previamente destilado antes da reação	C_4H_4NH	Acros Organics
Diclorometano	CH_2Cl_2	Merck
Sílica gel cromatográfica	SiO_2	Fluka
Acido acético	$C_2H_3O_2H$	Mallinckodt
1,4- diazina (pirazina)	$C_4H_4N_2$	Acros Organics
Benzaldeído	C_7H_6O	Aldrich
Óxido de alumínio cromatográfico	Al_2O_3	Synth
1,2- dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	Vetec
Clorofórmio	$CHCl_3$	OmniSolv
Tolueno	C_7H_8	Merck
Dimetilformamida	C_3H_7ON	Synth
Dimetilsulfóxido	C_2H_6SO	Vetec
Éter etílico	$C_4H_{10}O$	Synth
Acetato de etila	$C_4H_{10}O_2$	Ecibra
Tetracloroeto de carbono	CCl_4	Synth
1- propanol	C_3H_7OH	Synth
Brometo de potássio (grau espectroscópico)	KBr	Synth

3.2). Sínteses

A síntese de metalofalocianinas não substituídas foi desenvolvida utilizando-se o método proposto por Kirin e colaboradores³². Metalofalocianinas são sintetizadas por método de modelagem pelo íon metálico (*template*), onde os ligantes macrociclos são construídos a partir do centro metálico.

A síntese das porfirinas é descrita segundo vários autores sendo o principal método, descrito por Lindsey e colaboradores³³. Outro método para a síntese dos ligantes porfirínicos é descrito por Adler⁵⁴, sendo conhecido como método em ácido acético. Diferentemente das ftalocianinas, as porfirinas são sintetizadas a partir dos ligantes macrociclos, ocorrendo posteriormente a metalação. A metodologia empregada neste trabalho para a formação do complexo porfirina de zinco foi a descrita por Rothermund³⁴, pois esta leva a melhores rendimentos líquidos. Estes métodos de síntese são descritos no livro de Girolami⁷⁶.

3.2.1). Síntese da ftalocianina de zinco (ZnPc)

A ZnPc foi sintetizada através da mistura, em uma cápsula de porcelana, de 2,684 g (2.09×10^{-2} mol) de ftalonitrila e 1,09 g (5.72×10^{-3} mol) de acetato de zinco. Após a homogeneização, a mistura sólida foi colocada em um balão de fundo redondo com capacidade de 100mL e aquecida em banho de areia por 4 horas, a 290°C.

A purificação foi feita por adaptação do método de Kirin e colaboradores³². A metodologia de purificação desenvolvida por Kirin utiliza-se de cromatografia em coluna, utilizando solventes com capacidade coordenante. De forma a garantir que as posições de coordenação do centro metálico estivessem livres para a posterior utilização dos compostos, esta etapa da purificação foi eliminada.

Após o devido resfriamento da mistura reacional, lavou-se o sólido obtido com aproximadamente 100mL de etanol recolhendo um filtrado verde escuro, que foi reservado para posterior análise. O sólido restante foi então lavado com aproximadamente 200mL de metanol, cujo filtrado esverdeado também foi reservado para análise. Os resíduos obtidos são outras formas de ftalocianinas, entretanto, devido à presença de impurezas e a quantidade reduzida de material não são possíveis suas purificações.

Considerando que metalofalocianinas não substituídas são praticamente insolúveis, na maior parte dos solventes com elevada constante dielétrica, e que os

materiais de partida são solúveis em solventes como água, etanol e metanol, acrescentou-se à metodologia de purificação, a utilização destes solventes de forma a retirar o excesso de reagentes. Sendo assim, o composto foi novamente lavado com aproximadamente 200mL de água destilada, 150mL de etanol e 200mL de metanol, sendo os resíduos de etanol e metanol reservados juntos aos resíduos obtidos anteriormente.

De forma a garantir a pureza do produto obtido, primeiramente, realizou-se um teste de solubilidade para a ZnPc e para a ftalonitrila. Um sistema de extração por Soxhlet foi então utilizado, extraíndo-se a ftalonitrila restante com 100mL de acetona, pois a ftalonitrila mostrou-se bastante solúvel neste solvente e a ftalocianina metálica pouco solúvel. Realizou-se cerca de 12 ciclos de extração para os produtos. O final da purificação foi determinado quando não eram mais observadas extrações (coloração) do solvente utilizado. O solvente dos resíduos extraídos foi evaporado e os materiais reservados para análise. A ftalocianina permaneceu no papel de filtro e a solução extraída apresentava apenas impurezas. O produto obtido, de coloração azul escuro, foi seco em mufla, a 120°C e reservado. Os resíduos obtidos foram descartados.

A purificação foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, acompanhando o desaparecimento das bandas características da ftalonitrila e do acetato empregados na síntese.

3.2.2). Síntese da ftalocianina de cobalto (CoPc)

Para a síntese da CoPc, foram previamente misturadas em uma cápsula de porcelana 2.6577 g (2.07×10^{-2} mol) de ftalonitrila e 1.2560 g (5.72×10^{-3} mol) de acetato de cobalto (II) e adicionadas a um balão de fundo redondo de 100mL. A mistura reacional foi submetida ao aquecimento em banho de areia a 280°C por três horas.

A purificação foi realizada seguindo a mesma metodologia descrita para a ZnPc. O produto, após resfriamento, foi lavado com 200ml de etanol e 120mL de metanol, recolhendo os respectivos filtrados, separadamente. Para a remoção de acetato que ainda presente no produto de síntese lavou-se o produto novamente com 100mL de água destilada e 100mL de etanol. Assim como foi observado na purificação da ZnPc, os resíduos de filtrados obtidos são outras formas da ftalocianina, porém impuras e em quantidade escassa.

Para a remoção de ftalonitrila, utilizou-se o método de extração em Soxhlet, usando-se 80mL de acetona, solvente determinado anteriormente por resultados do teste de solubilidade, onde a CoPc se mostrou muito pouco solúvel. Fez-se 12 ciclos de extração; após este período substituiu-se o solvente por mais 80mL de acetona e manteve o sistema por mais 4 horas, até que não se observou mais extração; esta foi observada pela coloração da solução extraída. O produto obtido, de coloração azul escuro, foi seco em mufla, a 130°C e reservado. Os resíduos foram descartados.

As etapas de purificação foram acompanhadas por espectroscopia vibracional.

3.2.3). Síntese do (acetato)[(5,10,15,20-tetrafenil)porfirinatozinco(II)] (ZnTPP)

A ZnTPP purificada utilizada foi cedida pelo grupo de pesquisa da Prof^a. Dra. Margarida de Moraes do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos do DQ-UFSCar.

Inicialmente foi sintetizado o ligante (5,10,15,20-tetrafenil)-21H,23H porfirina conhecido como H₂TPP através da uma reação de condensação aldólica entre pirrol e benzaldeído em ácido acético. Em um balão de fundo redondo com capacidade para 250mL, foi adicionado 150mL de ácido acético glacial, pirrol, recentemente destilado, juntamente com benzaldeído, em quantidades equimolares em concentração de 0,27 mol L⁻¹. Em seguida aqueceu-se a mistura com uma manta de aquecimento até que iniciasse suave refluxo, e então este foi mantido por uma hora. Após esse tempo, cessou-se o aquecimento deixando a mistura resfriar até a temperatura ambiente e em seguida adicionou-se 50 mL de metanol. Resfriou-se o balão em banho de gelo. Os cristais de cor púrpuros formados, característicos da H₂TPP, foram filtrados a vácuo utilizando um pequeno funil de placa sinterizada. Lavaram-se os cristais com metanol gelado, a fim de retirar as impurezas formadas na reação, e finalmente deixou-se que os mesmos secassem a temperatura ambiente.

A síntese do complexo (acetato)[(5,10,15,20-tetrafenil)porfirinatozinco(II)] foi feita através da reação do ligante porfirínico H₂TPP, com acetato de zinco em ácido acético, segundo adaptações do procedimento descrito por Rothermund e colaboradores³⁴. Utilizou-se a proporção molar de 2:3 entre o ligante e o metal. A

purificação do composto ZnTPP foi feita em coluna de óxido de alumínio neutro usando metanol/diclorometano (1:1) como eluente.

Todas as etapas de síntese e caracterização foram feitas sob a mínima incidência luminosa, uma vez que os complexos porfirínicos se degradam quando expostos à luz.

3.2.4). Síntese dos adutos de ftalocianinas de zinco (ZnPc/pyz) e de cobalto (CoPc/pyz)

Os adutos formados pelas ftalocianinas de zinco e cobalto e a pirazina foram sintetizados pelo método descrito por Hanack e colaboradores³⁵.

Para a síntese do aduto ZnPc foi pesado 1,6284 g ($2,03 \times 10^{-2}$ mol) de pirazina, em atmosfera de nitrogênio, diretamente no balão reacional. Ainda em atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 0,2932 g ($5,09 \times 10^{-4}$ mol) de ZnPc, previamente pesado. O balão foi aquecido em banho de areia, por 24 horas, na temperatura média de 90°C.

A síntese do aduto CoPc foi realizada de maneira semelhante, adicionando-se a um balão de fundo redondo, 0,5559 g ($6,94 \times 10^{-3}$ mol) de pirazina, em atmosfera de nitrogênio e 0,0985 g ($1,72 \times 10^{-4}$ mol) de CoPc. A mistura foi aquecida em banho de areia a 90°C, por 24 horas.

Os sólidos obtidos apresentavam a coloração azul escuro, característica dos complexos precursores.

Na purificação dos adutos, a mistura reacional foi transferida do balão para um funil de placa sinterizada e lavada com aproximadamente 180mL de metanol, descartando o filtrado após análise. Os sólidos foram secos em capela sob fluxo de ar, a temperatura ambiente.

3.2.5). Síntese do aduto tetrafenilporfirina (ZnTPP/pyz)

O aduto formado pela ZnTPP e a pirazina foi sintetizado por dois métodos. O primeiro, doravante denominado método de Collmann²⁵ e colaboradores é descrito em literatura como método de síntese de adutos formados entre porfirinas e pirazina. O outro método utilizado é descrito para as ftalocianinas e pirazina e foi adaptado para as porfirinas, e será chamado de adaptação do método de Hanack e colaboradores³⁵.

3.2.5.1 Método de Collmann:

O método empregado nesta síntese foi descrito por Collman e colaboradores²⁵, para adutos formados entre a pirazina e octaetilporfirinas de ósmio, rutênio e ferro.

Pesou-se 0,007 g ($1,033 \times 10^{-5}$ mol) de ZnTPP e 0,573 g ($7,154 \times 10^{-3}$ mol) de pirazina (1:690) e adicionou a um balão contendo 20mL de etanol, deixando a mistura em refluxo, sob agitação, por seis horas. A mistura foi resfriada e o solvente evaporado em evaporador rotativo.

A purificação foi feita por cromatografia no modo preparativo, utilizando sílica como fase estacionária e ciclohexano e diclorometano (3:2) como eluente.

3.2.5.2 Adaptação do método de Hanack

O método de formação dos adutos entre ftalocianinas e pirazina por fusão é reportado em literatura por Hanack e colaboradores³⁵ e foi realizado em nosso laboratório com sucesso. Baseando-se neste método fez-se a adaptação do mesmo para a reação entre a tetrafenilporfirina de zinco e a pirazina.

A síntese foi realizada adicionando-se, a um balão de fundo redondo, 0,0154 g ($2,272 \times 10^{-5}$ mol) de ZnTPP e 0,6105 g ($7,622 \times 10^{-3}$ mol) de pirazina (1:335). A mistura foi colocada em banho de areia por 24 horas a temperatura de 90°C. Após resfriamento, a mistura foi retirada do balão dissolvendo-a em diclorometano. Placas cromatográficas com a amostra foram analisadas para estabelecer as condições de purificação. Vários eluentes foram testados comparando com os materiais de partida (ZnTPP e pirazina), porém não foi observado a presença de ZnTPP, apenas o excesso de pirazina e o produto da reação. Assim purificou-se a amostra em coluna de sílica gel 100; 0,040-0,063 mm; 200-400 mesh, usando diclorometano como eluente.

3.2.6). Síntese das Unidades Mistas

O método utilizado para a síntese das unidades mistas foi desenvolvido a partir de adaptações do método empregado por Hanack e colaboradores³⁵.

A um balão de fundo redondo, adicionou-se uma parte de aduto para duas partes de macrociclo em 20 mL de solvente dicloroetano. A mistura foi submetida à agitação em temperatura ambiente, protegido da luz, até que se observasse a formação de precipitado. As massas utilizadas estão descritas na tabela 3-2.

Tabela 3-2: Massas utilizadas na síntese das unidades mistas.

Síntese	Massa e nº mol do aduto	Massa e nº mol do macrociclo
Síntese 1	ZnTPP/pyz 0,0061 g (7,281 x 10 ⁻⁶ mol)	ZnPc 0,0094 g (1,511 x 10 ⁻⁵ mol)
Síntese 2	ZnPc/pyz 0,0099 g (1,338 x 10 ⁻⁵ mol)	ZnTPP 0,0176 g (2,597 x 10 ⁻⁵ mol)
Síntese 3	CoPc/pyz 0,0057 g (8,727 x 10 ⁻⁶ mol)	ZnTPP 0,0115 g (8,727 x 10 ⁻⁶ mol)
Síntese 4	ZnTPP/pyz 0,0062 g (8,737 x 10 ⁻⁶ mol)	CoPc 0,0096 g (1,470 x 10 ⁻⁵ mol)

Ao observar a formação de precipitados a mistura reacional foi centrifugada, separando precipitado e sobrenadante. O solvente da fração sobrenadante foi evaporado e o sólido precipitado foi seco, ambos a temperatura ambiente, na capela, sob fluxo de ar. A purificação das unidades mistas foi feita por lavagens com etanol, separando frações dos sólidos insolúveis das soluções resultantes. A figura 3-1 ilustra a rota empregada para a purificação das unidades.

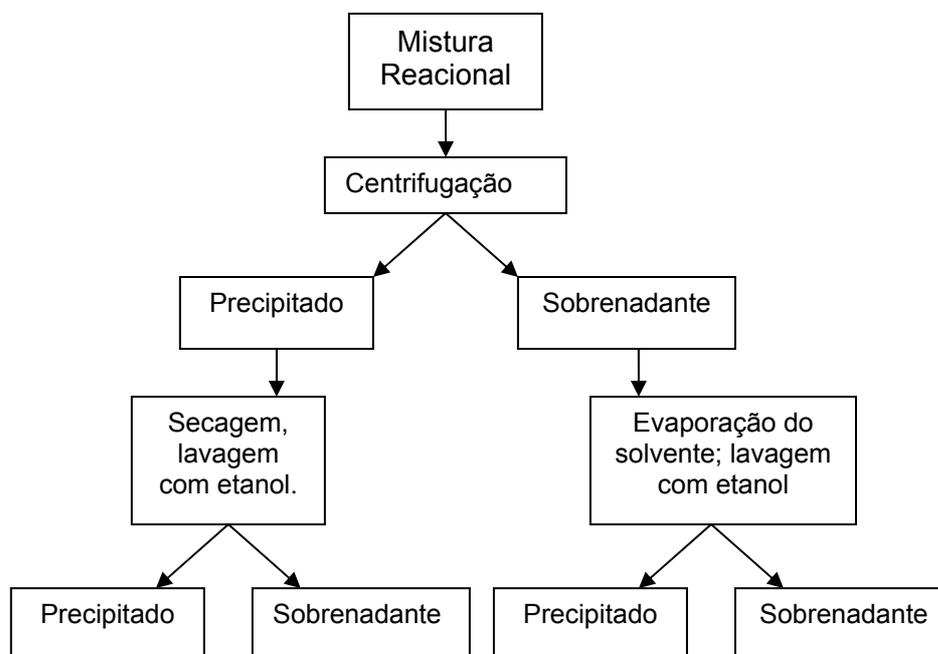


Figura 3-1: Esquema de purificação utilizado para as unidades mistas.

3.3). Caracterização.

Todas as etapas de purificação foram acompanhadas por espectroscopia eletrônica e vibracional.

Todos os produtos foram submetidos a testes de solubilidade. Foram utilizados aproximadamente 0.001g do composto em aproximadamente 3mL de solvente. Foram considerados solúveis os complexos que formaram uma solução com alteração na coloração do solvente, após agitação e a temperatura ambiente. Quando houve alteração da coloração da solução, embora ainda restasse sólido disperso na solução o complexo foi considerado parcialmente solúvel.

Os macrociclos e adutos foram caracterizados por análise termogravimétrica, e calorimetria exploratória diferencial, análise elementar, espectroscopia eletrônica e vibracional.

Todas as frações obtidas na síntese das unidades mistas foram analisadas por espectroscopia eletrônica e vibracional. Algumas frações foram analisadas por análise térmica e elementar.

3.3.1). Equipamentos utilizados.

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em equipamentos, marca *Bomem (Hartmann & Braun)*, modelo *MB-102* e *Nexus 470 FT-IR*, da *Thermo Nicolet*, sob atmosfera de nitrogênio, resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando-se KBr como referência, previamente seco em mufla.

A caracterização por espectroscopia eletrônica foi feita utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR, marca *Cary*, modelo *5G*, na região de 250 a 2000 nm. Para os espectros registrados em solução, foi utilizada cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,000 cm. Para espectros registrados no estado sólido utilizou-se pastilhas de KBr, com concentração 1:400 (amostra/KBr). Todos os espectros foram registrados após correção da linha base, com o solvente ou suporte utilizado. No preparo das soluções para os espectros eletrônicos, partiu-se de massas calculadas para concentrações $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. Entretanto, devido à baixa solubilidade destes compostos e as diferenças de solubilidade de acordo com o solvente utilizado, as soluções empregadas para o registro dos espectros eletrônicos não apresentam a concentração exata, exceto as soluções de ZnTPP e ZnTPP/pyz.

A análise elementar dos produtos foi realizada em equipamento analisador *EA 1108 CHNS-O* da *Fisons Instruments*, analisando o teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio.

As análises termogravimétricas (TGA) para os compostos foram realizadas em aparelho *TGA 2050 (Thermogravimetric analyzer)* da *TA Instruments* usando nitrogênio como gás de arraste, (fluxo de gás: 10mL/min–Balança e 90mL/min–Forno), razão de aquecimento 10°C/min, varredura de 25 a 900°C, porta-amostra de alumina, utilizando em média 2mg de amostra.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento DSC Q100, da *TA Instruments*. Utilizou-se gás nitrogênio, porta-amostra hermético de alumínio contendo em média, 1.80mg de amostra. Varredura de -50 a 350 ou 450°C (de acordo com o composto utilizado) e taxa de aquecimento de 10,00°C/min.

4). Resultados e Discussão

A síntese de complexos mistos de metaloftalocianinas e metaloporfirinas através de um ligante ambidentado, como a pirazina, não se encontra relatada na literatura consultada. Para o melhor entendimento do comportamento destes complexos mistos, neste trabalho, a síntese foi realizada etapa por etapa e acompanhada pela caracterização de cada complexo sintetizado. Os resultados foram apresentados, segundo cada etapa de síntese, primeiro a síntese e caracterização dos macrociclos, seguida da síntese e caracterização dos adutos formados com a pirazina e finalmente a síntese e as propriedades dos complexos mistos.

4.1). Síntese das Metaloftalocianinas

4.1.1). Métodos de Síntese e Purificação para as Metaloftalocianinas

A síntese das metaloftalocianinas geralmente apresenta baixo rendimento e larga quantidade de subprodutos além da possibilidade da presença de diferentes formas eletrocromicas. Dos métodos tradicionais de síntese das metaloftalocianinas, dois são os mais importantes, sendo que o mais antigo, descrito por Kirin e colaboradores³², sugere que 1,2-dicianobenzeno (ftalonitrila) e acetato metálico sejam aquecidos a 300°C; o outro método descrito por De Cian³⁶ baseia-se na reação da ftalonitrila com um sal metálico, em solução de um álcool de cadeia longa com a utilização de catalisadores.

Qualquer que seja o método sintético empregado, a síntese das ftalocianinas sempre apresenta grande formação de subprodutos, sendo necessário algum tipo de purificação. Dentre os métodos de purificação adotados para as ftalocianinas pode-se citar:

- Dissolução em ácido sulfúrico concentrado e posterior precipitação em água gelada ou gelo;
- Lavagem com vários solventes para remoção das impurezas;
- Sublimação;
- Extração com solventes com posterior evaporação do mesmo;

- Cromatografia em coluna, camada delgada ou cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Neste trabalho, foi adotado o método de síntese descrito por Kirin e colaboradores, adaptando o método de purificação descrito pelos autores. Os reagentes utilizados foram ftalonitrila e acetato metálico. A utilização do sal na forma acetato se deve à baixa capacidade coordenante do íon acetato, mantendo livres a quinta e sexta posição de coordenação do complexo formado.

O método de purificação descrito por Kirin baseia-se na dissolução do produto obtido com dimetilformamida (DMF), seguido por purificação por cromatografia em coluna, usando metanol como eluente. Alternativamente propôs-se como método de purificação lavagens sucessivas em etanol, metanol e água, seguido por extração em Soxhlet, utilizando acetona. Estes solventes foram escolhidos a partir dos resultados de solubilidade do complexo formado e dos reagentes iniciais.

Dois fatores influenciaram na mudança do método de purificação utilizado. O alto poder doador do DMF poderia favorecer a coordenação axial do solvente com o complexo formado e dificultar a formação posterior do aduto com a pirazina. Outro fator é a elevada solubilidade das ftalocianinas em DMF, causando perda de material durante a purificação do complexo.

Os resíduos obtidos a partir da lavagem com solventes, foram analisados e demonstraram a presença de outras formas de ftalocianinas. Entretanto, devido à baixa quantidade de material, qualquer método de purificação não foi viável para a caracterização destes complexos formados.

4.2). Caracterização das Ftalocianinas de Zinco e Cobalto

4.2.1). Solubilidade

As metaloftalocianinas não substituídas apresentam baixa solubilidade na maioria dos solventes usuais. Em solventes com pronunciado poder doador, a solubilidade das metaloftalocianinas aumenta consideravelmente devido às interações entre o solvente e o íon metálico coordenado.

Analisou-se a solubilidade das metaloftalocianinas em diversos solventes. Os resultados obtidos, os solventes empregados com suas respectivas constantes dielétricas e número doador e aceitador encontram-se na tabela 4-1.

Tabela 4-1. Solubilidade para as ftalocianinas de zinco e cobalto.

Solventes	ZnPc	CoPc	Constante	Número	Número Doador ⁷⁵
			Dielétrica 66	Aceitador 75, 65	
Água destilada	I	I	80,4	54,8	~33
DMSO	MS	MS	48	19,3	29,8
Acetonitrila	MS	MS	37,5	19,3	14,1
DMF	MS	MS	36,7	16,7	26,6
Metanol	PS	PS	32,6	41,3	
Etanol	I	I	24,3	37,1	19,0
Acetona	PS	PS	20,7	12,5	17,0
1-propanol	PS	S	20,1	33,5	
2-butanol	I	PS	15,8		
1,2-dicloroetano	PS	PS	10,4		<i>Referência</i>
Diclorometano	PS	PS	9,1	20,4	
Ácido acético	S	S	6,1	52,9	
Acetato de etila	PS	PS	6,0		17,1
Clorofórmio	PS	PS	4,8	23,1	
Éter etílico	S	I	4,3	3,9	19,2
Tolueno	PS	PS	2,4		
Tetracloroeto de carbono	I	I	2,2	8,6	
Hexano	I	I	1,9	<i>Referência</i>	

I = insolúvel; PS = pouco solúvel; S = solúvel; MS = muito solúvel.

Nesta tabela pode-se observar uma considerável solubilidade da ZnPc e CoPc em solventes coordenantes (DMF, DMSO e acetonitrila). Pode se observar também, que tanto ZnPc quanto CoPc, são solúveis nos solventes com constantes dielétricas intermediárias, sendo insolúveis nos solventes situados nos extremos da tabela. Entretanto a ZnPc apresenta maior solubilidade nos solventes mais “apolares”, ou seja, solventes com menores constantes dielétricas, sendo a solubilidade mais pronunciada em éter etílico e tolueno. Já a CoPc é mais solúvel em solventes mais “polares”, com constantes dielétricas mais elevadas, sendo mais solúvel em 1-propanol.

4.2.2). Análise Elementar

Na tabela 4-2 pode-se observar os resultados de análise elementar, obtidos para as duas metalofalocianinas. Os resultados experimentais estão de acordo com o cálculo teórico para uma composição contendo duas moléculas de água, demonstrando a ausência de impurezas.

Tabela 4-2. Resultados experimental e calculado, na análise elementar para a ZnPc e CoPc.

Amostra		%C	%N	%H
ZnPc.2H ₂ O	Calculado	64,5	18,8	3,0
	Resultado Experimental	63,4	17,5	3,0
CoPc.2H ₂ O	Calculado	65,3	19,0	3,0
	Resultado Experimental	64,9	18,6	3,0

4.2.3). Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Várias técnicas podem ser utilizadas para se obter informações acerca de estrutura das moléculas, níveis de energia e ligações químicas. Dentre as técnicas mais utilizadas está a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros vibracionais das ftalocianinas apresentam bandas características na região de 400 a 1700 cm⁻¹, sendo as mais marcantes em torno de 740, 1300, 1400 e 1500 cm⁻¹. A banda referente à vibração M-Pc aparece na região de 880 a 950 cm⁻¹, estando ausente no espectro da ftalocianina livre.

Na figura 4-1 é apresentado o espectro vibracional da ZnPc e da CoPc e as atribuições tentativas para os compostos ZnPc e CoPc, encontram-se resumidas na tabela 4-3.

O espectro da ftalocianina de zinco se caracteriza pelos modos vibracionais presentes no macrociclo. Neste espectro podem-se observar as bandas atribuídas aos modos vibracionais C-H em 727, 878, 1051, 1088, 1117, 1164 e 1285 cm⁻¹. As bandas em 727 e 878 cm⁻¹ são originadas a partir da deformação angular fora do plano da ligação C-H. Já as bandas em 1051, 1088, 1117, 1164 e 1285 cm⁻¹ podem ser atribuídas à deformação angular no plano da ligação C-H.

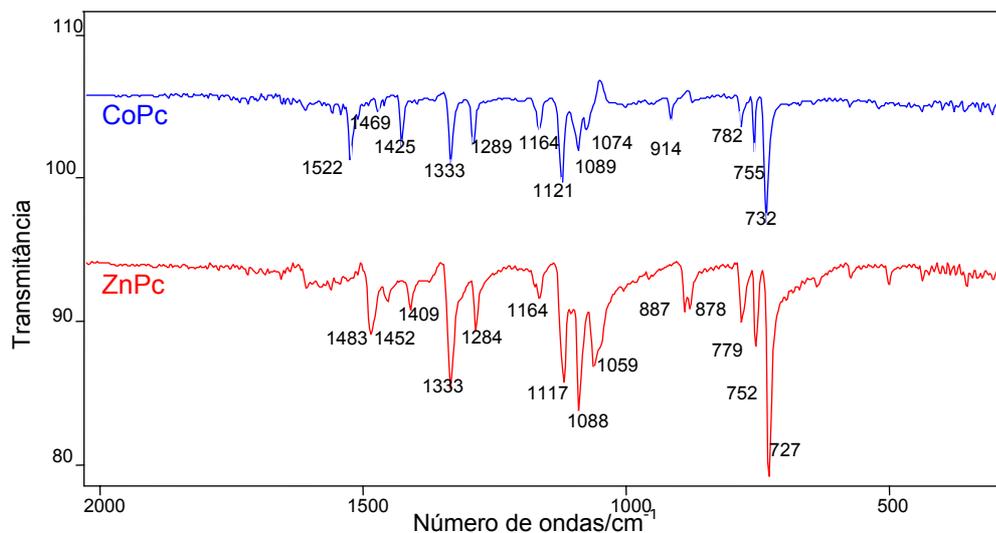


Figura 4-1. Espectros de absorção na região do infravermelho para a ZnPc e CoPc, na região de 300 a 2000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr (1:400).

Na região de 1300 a 1600 cm^{-1} pode-se observar as bandas referentes aos modos vibracionais C-C e C-N, presentes no anel ftalocianina. A banda observada em 1333 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo pirrol, enquanto as bandas em 1409, 1453 e 1483 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo isoindol. Ainda é observada uma banda em 780 cm^{-1} atribuída ao modo de “respiração” do anel benzênico e outra banda em 752 cm^{-1} atribuída à deformação do anel ftalocianina.

Os espectros vibracionais das metaloftalocianinas são caracterizados pela presença de uma banda na região de 800 a 950 cm^{-1} , ausente no espectro da ftalocianina livre. No espectro da ZnPc, esta banda encontra-se em 887 cm^{-1} .

O espectro da ftalocianina de cobalto apresenta-se semelhante ao espectro da ZnPc. Neste espectro pode-se observar os modos vibracionais C-H: a banda em 732 cm^{-1} atribuída à deformação angular fora do plano, e as bandas em 1074, 1089, 1121, 1164 e 1289 cm^{-1} atribuídas à deformação angular no plano da ligação C-H.

Na região de 1300 a 1600 cm^{-1} pode-se observar as bandas referentes aos modos vibracionais das ligações C-C e C-N, presentes no anel ftalocianina. Esta região mostra as diferenças mais marcantes entre os dois espectros, pois a mudança do centro metálico provoca diferenças entre a ligação metal-macro ciclo, resultando no deslocamento da posição dos modos vibracionais do macro ciclo mais próximos do centro metálico. No espectro da CoPc são observadas as bandas em 1425, 1469 e 1522 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento do grupo isoindol.

As bandas em 1425, 1469 e 1522 cm^{-1} , além da banda de deformação do grupo C–H em 1074 cm^{-1} , representam as principais diferenças entre os dois espectros. Estas diferenças serão discutidas na seção 4.2.6 (*Correlação entre as técnicas utilizadas*).

Tabela 4-3. Atribuição tentativa as bandas observadas no espectro vibracional para a ZnPc e CoPc³⁹. (região de 350 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).

Atribuição tentativa	Bandas observadas (cm^{-1})	
	ZnPc	CoPc
Def. ang. C–H fora do plano	727(100)	732(100)
Anel Pc	752(39)	755(45)
“Respiração” Benzeno	780(29)	782(27)
Def. ang. C–H fora do plano	878(23)	
Deformação M–Pc	887(24)	914(22)
Def. ang. C–H no plano	1051(30)	1074(37)
Def. ang. C–H no plano	1088(66)	1089(50)
Def. C–H	1117(52)	1121(71)
Def. C–H	1164(18)	1164(28)
Def. C–H	1285(28)	1289(40)
Estiramento pirrol	1333(55)	1333(58)
Estiramento isoindol	1409(19)	1425(43)
Estiramento isoindol	1456(14)	1469(15)
Estiramento isoindol	1483(33)	1522(52)

4.2.4). Espectroscopia Eletrônica

As metalofalocianinas apresentam várias absorções características na região do ultravioleta e visível devido a sua alta densidade eletrônica, conferida pela conjugação de 18 elétrons π do anel macrociclo.

As metalofalocianinas, pertencentes ao grupo pontual D_{4h} , apresentam em seu espectro eletrônico bandas características referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrociclo. A primeira destas bandas, presente na região de 300 a 400 nm e

referente às transições de um nível $4a_{2u} \rightarrow 7e_g$, é conhecida como banda B. A segunda banda é mais intensa e apresenta-se na região de 600 a 700 nm, sendo referente às transições $2a_{1u} \rightarrow 7e_g$, conhecida como banda Q, sendo esta absorção responsável pela cor intensa destes compostos.

Ao comparar as metalofalocianinas utilizadas neste trabalho observa-se um ligeiro deslocamento na posição das bandas; este deslocamento está associado ao efeito da substituição do centro metálico.

Além de bandas na região do visível as metalofalocianinas também apresentam bandas na região do infravermelho próximo, associadas às transições por transferências de carga entre o ligante e o metal (transferências de carga metal→ligante: MLTC; ou transferência de carga ligante→metal: LMTC)⁴⁹. Entretanto, esta região do espectro eletrônico das ftalocianinas é pouco explorada na literatura. O estudo desta região do espectro torna-se difícil devido à presença de sobretons (*overtones*) das vibrações C–H da maioria dos solventes orgânicos empregados no preparo de soluções para o registro dos espectros. A presença de bandas associadas a outras transições pode dificultar a análise das possíveis bandas de transferência de carga entre o centro metálico e o macrociclo no presente trabalho.

As figuras 4-2 e 4-3 apresentam os espectros eletrônicos da solução de ZnPc, em diversos solventes e no estado sólido, respectivamente. Para alguns solventes em que as ftalocianinas de zinco e cobalto são insolúveis, utilizou-se agitação em ultrassom para o preparo das soluções.

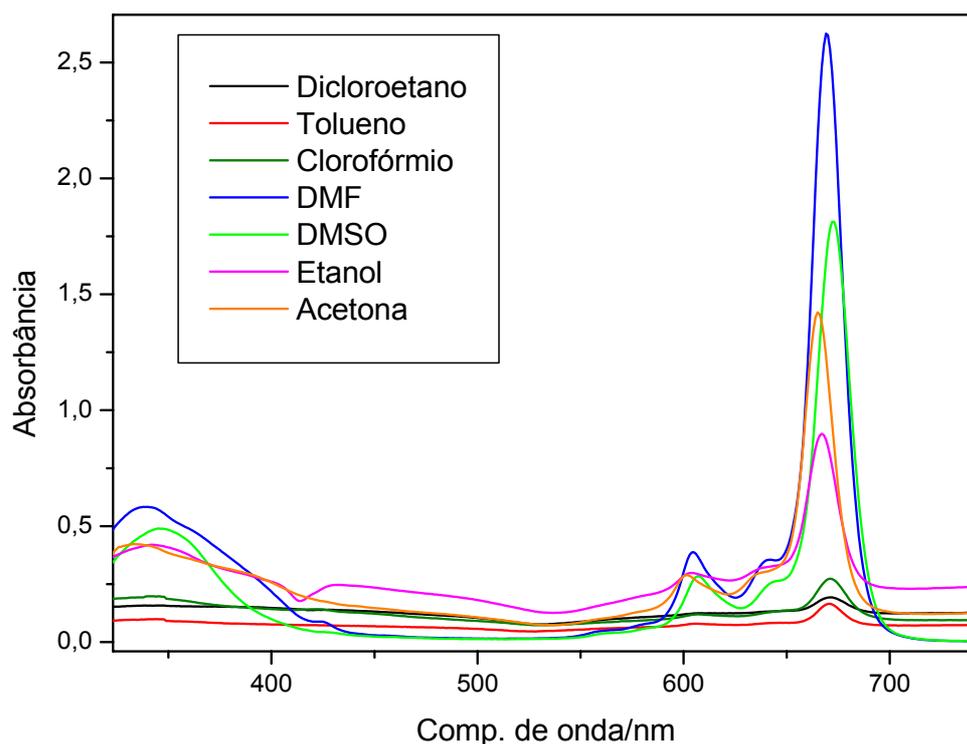


Figura 4-2. Espectros eletrônicos da ZnPc, em diferentes solventes, na região de 300 a 800nm.

Nos espectros apresentados na figura 4-2 pode-se observar a presença da banda Q da ftalocianina de zinco, em torno de 670 nm e a banda B em torno de 340 nm. Também são observadas duas bandas em 605 e 647 nm, referentes aos níveis vibrônicos da transição associada à banda Q. As posições exatas das bandas para cada solvente estão descritas na tabela 4-4. A diferença de intensidade de absorção observada na figura deve-se somente a diferença de solubilidade do complexo nos solventes empregados.

Tabela 4-4. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da ZnPc, em diferentes solventes.

Solvente	Bandas Observadas (nm)	
Etanol	343	667
Acetona	333	665
Propanol	342	668
Dicloroetano	341	671
Tolueno	342	670
Clorofórmio	343	671
DMF	339	669
DMSO	346	672
Estado sólido	637, 690	

Comparando os dados apresentados na tabela 4-4 pode-se observar que, no espectro eletrônico da ZnPc, usando acetona como solvente, ocorre um pequeno deslocamento nas bandas B e Q do macrociclo, para a região de maior energia. Nos demais solventes, a posição das bandas B e Q permanece aproximadamente em 341 e 669 nm, respectivamente.

Na região de 750 a 1700 nm não foi observada nenhuma absorção para a ZnPc nos diferentes solventes utilizados.

Registrou-se o espectro eletrônico para os macrociclos, no estado sólido, em pastilhas de KBr. Esta análise foi realizada na tentativa de observar o comportamento eletrônico do complexo, na região do infravermelho próximo sem interferência do solvente. Entretanto, não foi possível uma análise detalhada do comportamento eletrônico, devido às baixas intensidades das bandas na região do infravermelho próximo, que acabaram sendo ocultas pelas outras absorções do espectro. Entretanto, esta análise revelou o tipo de agregados presentes no empacotamento das amostras.

A figura 4-3 apresenta o espectro eletrônico da ZnPc em pastilha de KBr. Neste espectro, pode-se observar a presença de bandas em 637 e 690nm, referentes à banda Q da ZnPc. Este deslocamento da banda em 690nm é atribuído à proximidade dos anéis ftalocianinas, quando empacotados em sólido, que provoca a sobreposição das densidades eletrônicas do complexo. Este deslocamento é indicativo da formação de agregados J, no sólido formado.

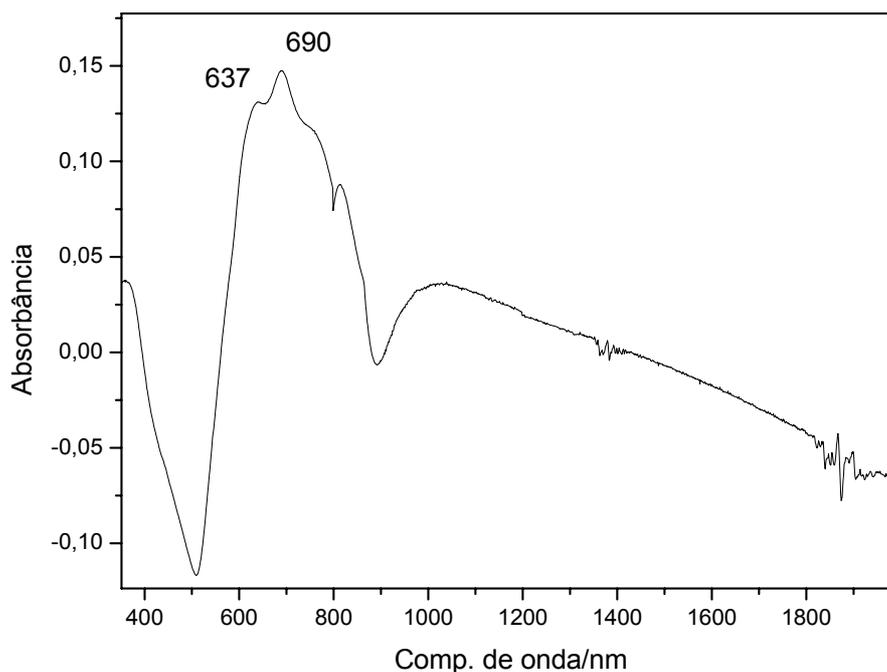


Figura 4-3. Espectro eletrônico para a ZnPc, em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.

O espectro eletrônico da CoPc é muito semelhante ao da ZnPc, assim como de muitas metalofteralocianinas. Como foi dito anteriormente, observa-se apenas um ligeiro deslocamento na posição das bandas B e Q. Nas figuras 4-4 e 4-5 pode-se observar o espectro eletrônico para a CoPc em solução utilizando-se diversos solventes e a tabela 4-5 apresenta as posições das bandas B e Q.

Pode-se observar na figura 4-4 a presença da banda B em 325 nm e a banda Q em 661 nm, cujo deslocamento, em relação a ZnPc pode ser atribuída ao efeito do íon metálico. A banda em 596 nm pode ser atribuída a um nível vibrônico da banda Q.

Observa-se um pequeno deslocamento na posição da banda Q nos diferentes solventes utilizados. No espectro registrado utilizando-se DMSO a posição da banda Q encontra-se deslocada para a região de maior energia (656 nm) do espectro, enquanto no espectro registrado em etanol a banda encontra-se deslocada para região de menor energia (666 nm). Para os demais solventes utilizados, a banda Q permanece em posições intermediárias a estes dois extremos. Este deslocamento pode estar associado à alta constante dielétrica destes solventes, DMF e DMSO, e a diferença entre a capacidade coordenante, existente entre eles.

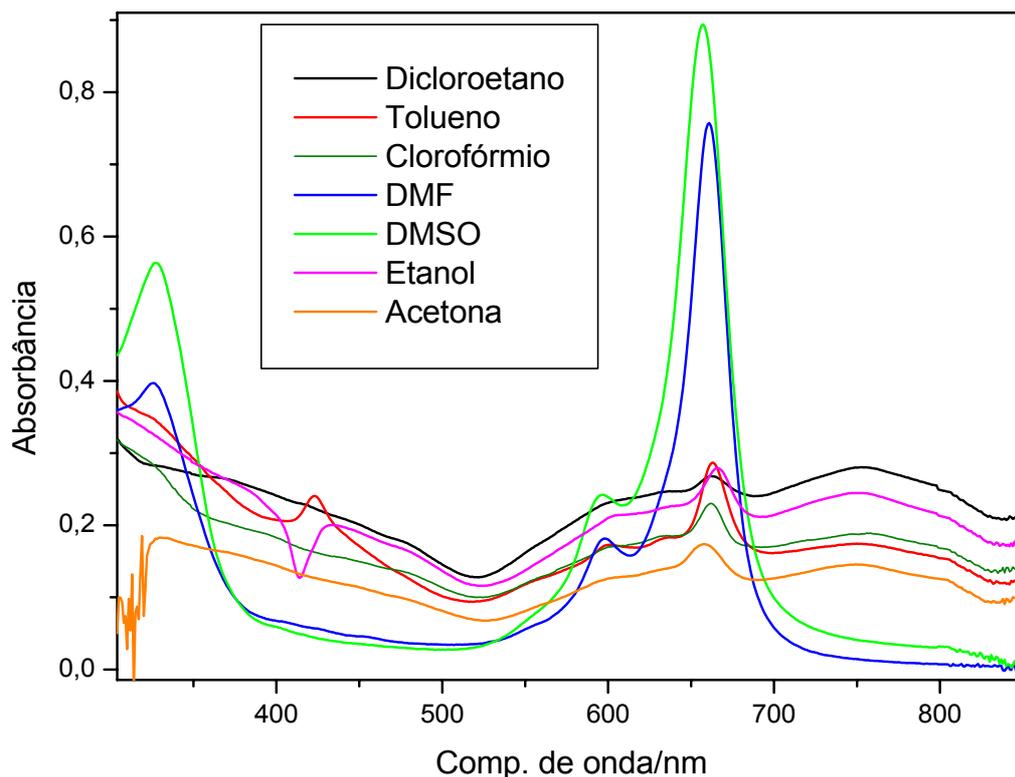


Figura 4-4. Espectro eletrônico para a CoPc, em diferentes solventes, na região de 300 a 900nm.

Uma banda em torno de 750 nm nos espectros registrados em etanol, acetona, dicloroetano, tolueno e clorofórmio, pode ser observada, estando ausente apenas nos solventes com alto poder coordenante, DMF e DMSO. Lever¹ atribuiu uma banda nesta mesma região, à forma oxidada das ftalocianinas. Isto poderia indicar que na ftalocianina de cobalto, o centro metálico poderia estar favorecendo a oxidação parcial do anel ftalocianina, levando o anel a sua forma oxidada $[Pc]^{-1}$. O espectro da CoPc, registrado em solventes coordenantes, como DMF e DMSO não apresentam esta banda em 750nm e este fato, poderia ser um indicativo de que, com a coordenação do solvente, ocorre a supressão do processo. Entretanto, Mizuguchi e colaboradores⁶⁷ trabalhando com cristais de MgPc, explicaram as características espectrais destes cristais com base no acoplamento éxciton. Segundo estes pesquisadores, o acoplamento éxciton é definido pela interação de ressonância no estado excitado em sistemas fracamente ligados. Assim, o momento dipolo de transição aparece sob excitação da luz e a interação de ressonância surge devido a dipolos de transição em moléculas translacionalmente equivalentes ou inequivalentes, deslocando o nível de energia do estado excitado para maior ou menor energia (dependendo da orientação relativa do momento dipolo de transição)

ou induzindo a separação de bandas conhecida como separação de *Davydov*. O deslocamento do nível de energia ocorrerá em moléculas translacionalmente equivalentes enquanto a separação de *Davydov* em moléculas translacionalmente inequivalentes.

Desta forma, analisando-se os espectros apresentados na figura 4-4, em termos da linha base, para os espectros eletrônicos nos solventes etanol, acetona, dicloroetano, tolueno e clorofórmio pode-se sugerir a formação de uma solução não homogênea nas análises espectroscópicas para estes solventes, ou seja, uma dispersão da CoPc. A formação desta dispersão mantém o empacotamento das ftalocianinas causando o deslocamento da banda Q da ftalocianina, sendo então observada em torno de 750nm. Como parte da CoPc pode se solubilizar nestes solventes, também é observada a banda Q da ftalocianina em torno de 660nm.

A tabela 4-5 apresenta a posição das bandas observadas no espectro da CoPc em vários solventes. Pode-se observar que a banda B da CoPc não é visivelmente observadas em alguns solventes. Isso pode ser atribuído à intensidade reduzida da banda B deste complexo, associado a baixa concentração da solução.

Tabela 4-5. Posição das bandas absorção no espectro eletrônico da CoPc, em diferentes solventes.

Solventes	Bandas observadas /nm		
	Banda B	Banda Q	Banda Q
Etanol		666	749
Acetona		657	749
Propanol		662	752
Dicloroetano		662	753
Tolueno	325	663	750
Clorofórmio	324	662	753
DMF	325	660	
DMSO	327	656	
Estado sólido		618, 682	

No espectro eletrônico para a CoPc no estado sólido (figura 4-5) pode-se observar uma banda referente à banda Q, em 682 e outra banda em 618nm. O

deslocamento observado na banda Q é indicativo da formação de agregados J. As diferenças observadas no formato das bandas, comparando-as ao espectro da ZnPc (figura 4-3) pode ser devido a diferentes tipos de empacotamentos no sólido obtido.

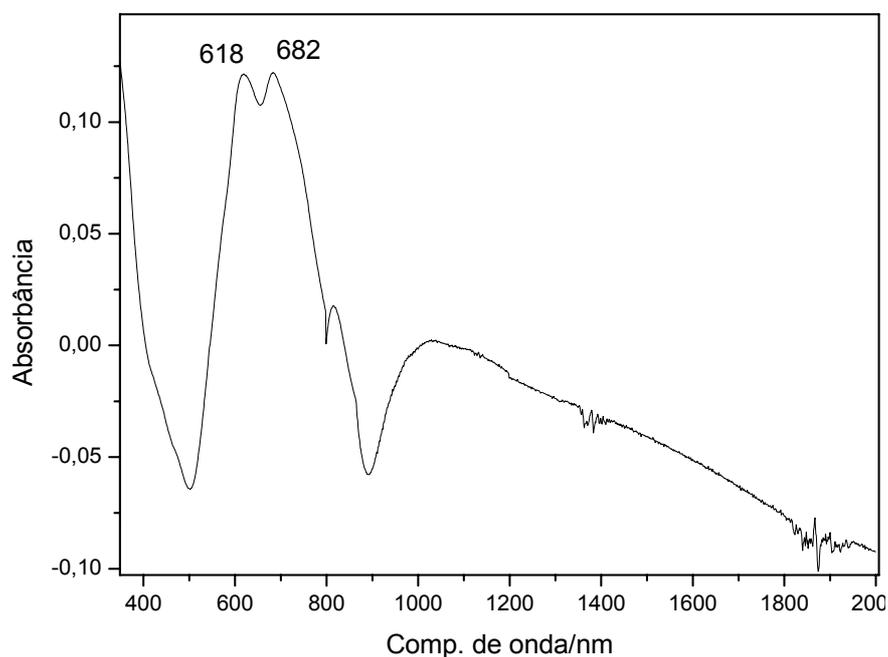


Figura 4-5. Espectro eletrônico para a CoPc em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.

4.2.5). Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial

Apesar de encontrar-se na literatura menção a alta estabilidade térmica das metalofteralocianinas e metaloporfirinas, poucos trabalhos relatam o comportamento destes compostos com o aumento da temperatura.

A técnica de termogravimetria (TG) foi utilizada para determinar a estabilidade térmica e estimar qualitativamente a composição dos compostos formados e a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para observar as reações que podem estar ocorrendo com o aumento de temperatura.

A figura 4-6 apresenta a curva TG e a primeira derivada desta curva, para a ZnPc e a tabela 4-6 apresenta os valores de todas as perdas de massa observadas na curva, os cálculos realizados e as devidas atribuições.

Pela curva TG apresentada na figura 4-6 pode-se observar a alta estabilidade térmica apresentada pela ftalocianina de zinco, pois a perda de massa referente ao

anel macrocíclico, inicia-se a temperaturas superiores a 472°C, sendo o máximo desta perda observado pela primeira derivada em 606°C.

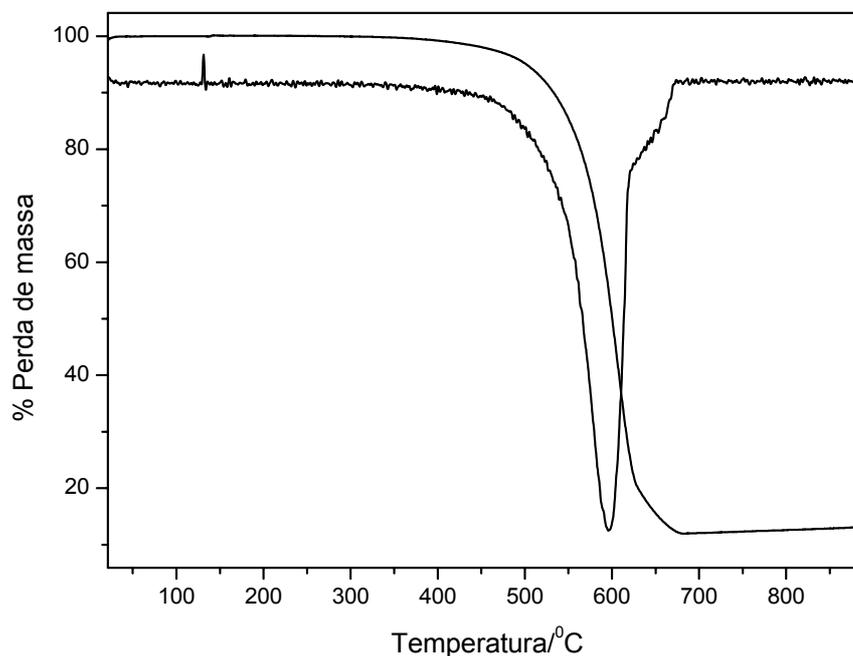


Figura 4-6. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a ZnPc, na região de 25 a 900°C.

Tabela 4-6. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnPc.

Faixa de Temperatura/°C	Perda de massa observada/%	Perda de massa calculada/%	Atribuição
192–472	2,97		
472–628	77,03		Perda do material orgânico. C ₃₂ H ₁₆ N ₈
628–687	8,67	89,34	
688	12,08	12,18	Resíduo Zn ₃ N ₂

Realizou-se análise calorimétrica diferencial para a ZnPc, entretanto, não foi possível observar nenhum evento endotérmico ou exotérmico na curva DSC para a ZnPc na faixa de temperatura analisada.

A figura 4-7 apresenta a curva TG e a primeira derivada desta curva, para a CoPc e a tabela 4-7 apresenta os valores de todas as perdas de massa observadas nesta curva, os cálculos realizados e as devidas atribuições.

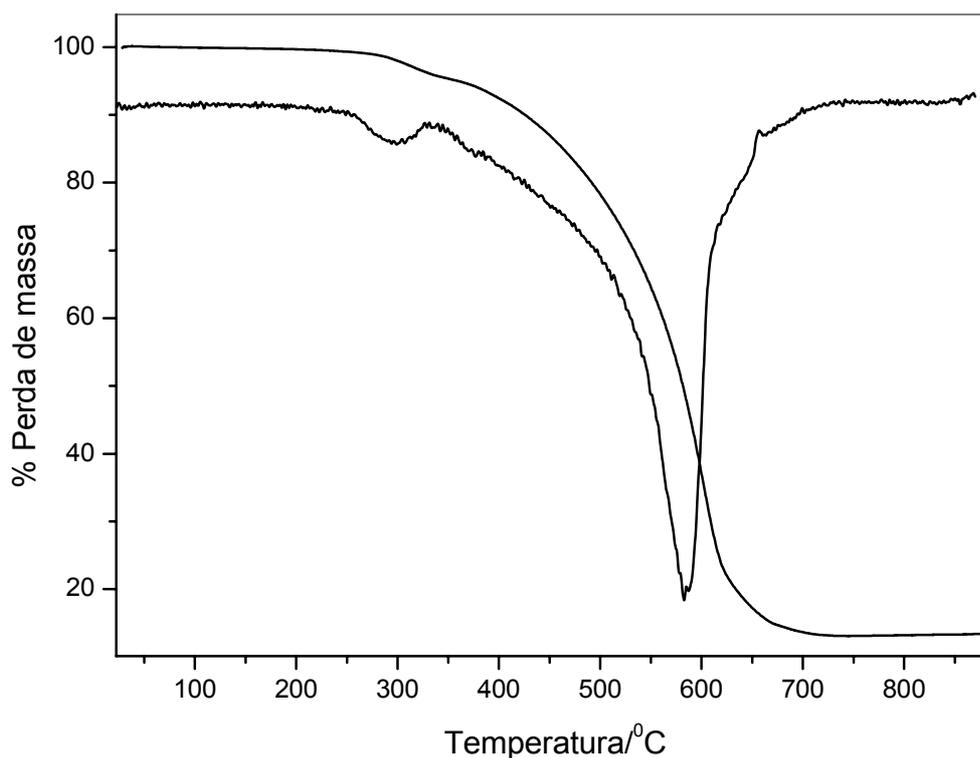


Figura 4-7. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a CoPc, na região de 25 a 900°C.

A CoPc apresenta alta estabilidade térmica como mostra a sua curva TG (figura 4-7), entretanto o complexo de cobalto é menos estável que o complexo de zinco. A perda do material orgânico é observada a 350°C, onde o complexo perde todo o material orgânico do macrociclo, sendo o máximo observado pela primeira derivada em 601°C. Também é observada pela curva TG uma perda de 4% entre 28 e 350°C (máx. 313°C). Esta perda também é observada na curva da ZnPc, porém em temperaturas mais elevadas.

Tabela 4-7. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da CoPc.

Faixa de Temperatura/°C	Perda observada/%	Perda calculada/%	Atribuição
28 – 351	4,68		
351–704	81,84	84,57	Perda do material orgânico. C ₃₂ H ₁₆ N ₈
704	13,57	12,15	Resíduo CoO

A figura 4-8 e a tabela 4-8 apresentam os eventos observados na curva DSC para a CoPc. Diferentemente da ZnPc, pode-se ser observado alguns eventos térmicos nesta faixa de temperatura. Observa-se um evento endotérmico a 72°C atribuído à perda de água, embora não tenha sido claramente observado na curva TG. O evento a 314°C pode estar relacionado à perda de massa observada na curva TG entre 28 e 350°C, sendo mais pronunciada entre 300 e 350°C. Segundo Caminiti e colaboradores⁶⁸ no intervalo entre 185 a 270°C pode-se observar a transição de fase da forma α para forma β da ftalocianina de cobalto. Desta forma o evento observado a 255°C pode estar relacionado a esta transição de fases, tão freqüente em ftalocianinas.

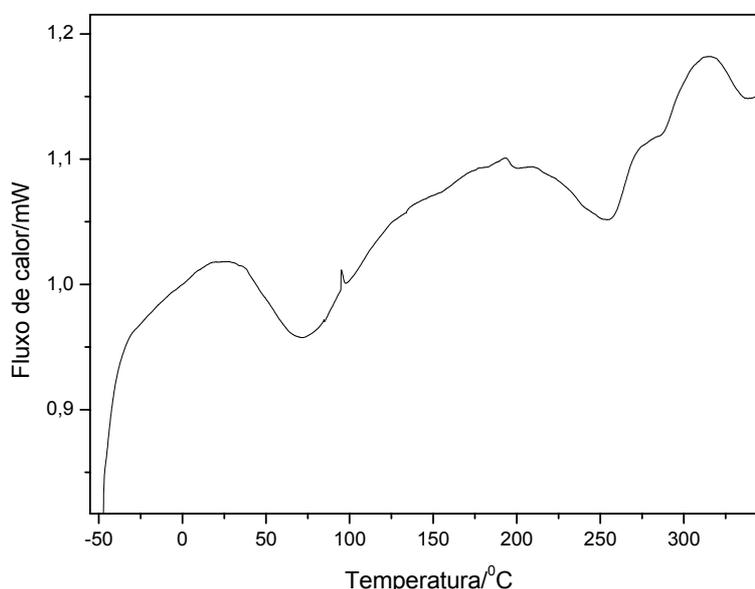


Figura 4-8. Curva DSC para a CoPc na região de - 50 a 350°C. (Exotérmico ↑)

Tabela 4-8. Eventos observados na curva DSC para a CoPc.

Temperatura / °C	Evento	Atribuição
72	Endotérmico	Desidratação
255	Endotérmico	Transição de fase
314	Exotérmico	

4.2.6). Correlação entre as Técnicas de Espectroscopia Eletrônica, Vibracional e Análise Térmica.

As técnicas de espectroscopia eletrônica, vibracional e análise térmica revelam informações interessantes acerca das diferenças entre as interações existentes entre o macrociclo ftalocianina e o centro metálico.

No sistema M–Pc as ligações existentes entre o metal e o ligante são ligações σ , entre os nitrogênios centrais e o centro metálico. Entretanto, o macrociclo ftalocianina apresenta orbitais π antiligante vazios. A utilização de metais com elétrons d disponíveis permite a retrodoação de densidade eletrônica do metal para o macrociclo.

Nos espectros vibracionais da ZnPc e CoPc (figura 4-1) as bandas na região de 1300 a 1600 cm^{-1} fornecem maiores informações acerca da ligação entre o metal e o macrociclo, sendo atribuídas aos grupos isoindol do macrociclo, refletindo a ligação diferenciada entre o centro metálico e o macrociclo. O complexo de zinco apresenta as bandas atribuídas ao estiramento isoindol deslocadas para a região de menor energia (1409, 1456 e 1483 cm^{-1}) enquanto o complexo de cobalto apresenta estas bandas deslocadas para região de maior energia (1425, 1469 e 1522 cm^{-1}). Pode-se sugerir que a ligação entre o zinco e os nitrogênios do grupo isoindol seja mais curta devido a retrodoação de densidade eletrônica do zinco para o macrociclo. Essa diminuição deverá ser refletida nas outras ligações existentes no macrociclo.

Analisando de uma forma bem simplificada, os átomos mais próximos do centro metálico são $-\text{C}=\text{N}-\text{Zn}$; o encurtamento da ligação $\text{Zn}-\text{N}$ afetará a ligação $\text{C}=\text{N}$, do grupo isoindol, provocando um alongamento do comprimento desta ligação. Assim, a frequência desta vibração deverá diminuir deslocando esta banda para região de menor número de ondas. Este deslocamento é observado no espectro vibracional da ftalocianina de zinco quando comparada à posição das bandas no espectro vibracional da ftalocianina de cobalto.

Sendo o grupo isoindol um sistema conjugado, o efeito provocado sobre uma vibração deverá se refletir em toda a conjugação do anel, afetando inclusive, os modos vibracionais $\text{C}-\text{H}$ do anel benzeno. De fato, observa-se este efeito sobre o vibração da ligação $\text{C}-\text{H}$ (a banda em 1051 e 1074 cm^{-1} para ZnPc e CoPc, respectivamente).

Ao analisar a técnica de espectroscopia vibracional no parágrafo anterior, encontram-se evidências de que as ligações no complexo de zinco seriam mais

fortes. Levando-se em conta estas evidências seria esperado um aumento na estabilidade térmica do complexo, aumentando sua temperatura de decomposição. As curvas termogravimétricas para os dois complexos sugerem também, uma maior estabilidade para o complexo de zinco. A perda do macrociclo (material orgânico) inicia-se a 351°C para a CoPc enquanto a 472°C para a ZnPc, ou seja, uma diferença considerável de 121°C. Entretanto, há outros fatores que interferem na estabilidade térmica do macrociclo, como por exemplo o tamanho do íon metálico, que pode ajustar-se melhor a cavidade do anel macrociclo aumentando a estabilidade térmica do macrociclo.

4.3). Síntese da Tetrafenilporfirina de Zinco

Várias metodologias foram descritas para a síntese das porfirinas desde que Rothermund⁴⁰ propôs a primeira síntese em 1936. A maioria destas metodologias baseia-se inicialmente na síntese do ligante porfirínico com posterior metalação do macrociclo. A síntese da porfirina apresenta um baixo rendimento e isso leva a buscas incessantes por novas rotas sintéticas que aumentem o rendimento da reação. Um dos métodos disponíveis para esta síntese é descrito por Adler⁵⁴, utilizando como solvente o ácido acético e levando a melhores rendimentos.

Neste trabalho adotou-se o método descrito por Adler, doravante denominado método em ácido acético, para a síntese do ligante porfirínico, e para a metalação utilizou-se o método descrito por Rothermund³⁴. Durante a reação, a formação dos produtos é acompanhada retirando alíquotas, e analisando-as por espectroscopia eletrônica, onde é possível observar o surgimento das bandas características do macrociclo, e do complexo, durante a metalação.

A purificação das porfirinas é realizada por cromatografia em coluna, pois, a solubilidade deste composto, semelhante aos reagentes de partida, inviabiliza a utilização do método de extração por solvente. As principais impurezas presentes na mistura reacional da síntese da porfirina são os clorins, florins e polipirrilmetanos. Durante a percolação do composto na coluna, é possível observar a eluição destas três fases distintas. A primeira de cor púrpura se encontra o produto. A segunda de cor esverdeada apresenta as espécies clorins e florins e a última de coloração enegrecida é composta por polipirrilmetanos.

4.4). Caracterização da tetrafenilporfirina de zinco

4.4.1). Solubilidade

A tetrafenilporfirina de zinco apresenta considerável solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, diferente do observado para as metalofalocianinas. Os resultados de solubilidade são apresentados na tabela 4-9.

Pode-se observar que a ZnTPP apresenta-se solúvel na maioria dos solventes empregados. Nos solventes coordenantes, como foi dito anteriormente, a solubilidade aumenta devido às interações entre o solvente e o centro metálico.

Tabela 4-9. Solubilidade para a Tetrafenilporfirina de zinco.

Solvente	ZnTPP	Constante Dielétrica ⁶⁶	Número Aceitador ^{75, 65}	Número Doador ⁷⁵
Água	I	80,4	54,8	~33
DMSO	MS	48	19,3	29,8
Acetonitrila	S	37,5	19,3	14,1
DMF	MS	36,7	16,7	26,6
Metanol	S	32,6	41,3	
Etanol	S	24,3	37,1	19,0
Acetona	S	20,7	12,5	17,0
1,2-dicloroetano	S	10,1		<i>Referência</i>
Diclorometano	MS	9,1	20,4	
Clorofórmio	S	4,8	23,1	
Tolueno	S	2,38		

I = insolúvel; PS = pouco solúvel; S = solúvel; MS = muito solúvel.

4.4.2). Análise Elementar

A análise elementar fornece resultados acerca da composição dos compostos formados. Estes resultados são interpretados a partir de cálculos da percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os compostos associados a diferentes formulações, considerando-se os solventes, materiais de partida, ou outros reagentes que podem estar presentes no sólido obtido.

Os resultados de análise elementar para a ZnTPP estão descritos na tabela 4-10. O resultado experimental indica a presença de metanol na fórmula do complexo, sem a presença de impurezas.

Tabela 4-10. Resultados obtidos por análise elementar para a ZnTPP.

	% C	% N	% H
ZnTPP (MeOH) calculado	76,08	7,89	4,55
Resultado Experimental	76,00	7,72	4,66

4.4.3). Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é um importante aliado na caracterização dos grupos funcionais presentes em uma molécula. Entretanto, a atribuição dos espectros infravermelho da tetrafenilporfirina são dificultados porque as vibrações do grupo fenil se misturam às vibrações do anel central porfina.

O espectro vibracional da tetrafenilporfirina de zinco (ZnTPP) é apresentado na figura 4-9 e a tabela 4-11 apresenta as posições das bandas observadas, as intensidades relativas e atribuições tentativas. Analisando este espectro pode-se observar as bandas atribuídas aos modos vibracionais como, por exemplo: os modos de deformação angular para os grupos C–H em 716, 761, 797, 991 e 1072 cm^{-1} . Também se observam as bandas atribuídas aos modos de estiramento dos diversos grupos C–C presentes no anel macrociclo em 1001, 1072, 1205, 1339 e 1441 cm^{-1} , e ainda os grupos C=N e C=C em 1485, 1525, 1591 e 1639 cm^{-1} . A banda atribuída ao modo vibracional da ligação Zn–N é encontrada a baixas freqüências (aproximadamente 270 cm^{-1}) e não foi apresentada neste espectro.

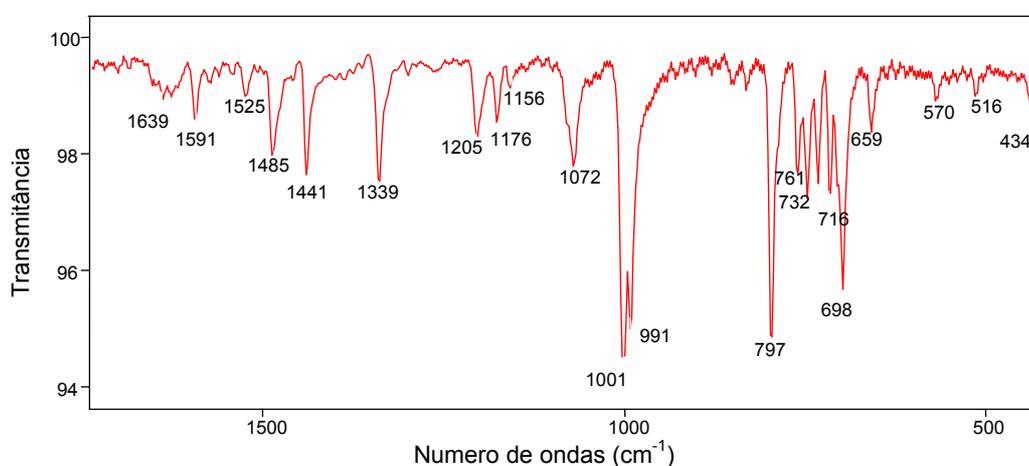


Figura 4-9. Espectro vibracional para a ZnTPP, na região de 400 a 2000 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

Tabela 4-11. Posição das bandas de absorção na região do infravermelho da ZnTPP e a atribuição tentativa^{41,42,56,57}. (região de 350 a 2000 cm⁻¹, referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).

Bandas Observadas(cm⁻¹)	Atribuição Tentativa
434 (21)	Deformação anel porfina
716 (45)	Def. ang. C-H _{pirrol} fora plano
732 (42)	Deformação pirrol
761 (39)	Def. ang. C-H _{fenil} fora plano
797 (91)	Deformação pirrol / C _β -H
991 (90)	Def. ang. C-H _{fenil} fora plano
1001 (100)	Estiramento C-C no plano
1072 (41)	C _{meso} - C _{fenil} e Def. ang. C-H no plano
1205 (28)	C-C _{fenil}
1339 (45)	Estiramento C _α -C _{meso}
1441 (39)	Deformação C-C _{fenil}
1485 (35)	C=N _{pirrol}
1525 (15)	Estiramento C _α -C _{meso}
1591 (29)	Estiramento (-C=C-) _{pirrol}
1639 (15)	Estiramento (-C=C-) _{fenil}

4.4.4). Espectroscopia Eletrônica

As porfirinas são moléculas intensamente coloridas com espectros de absorção típicos. Os espectros eletrônicos das metaloporfirinas e metaloporfirinas, pertencentes aos grupos pontuais D_{2h} e D_{4h}, respectivamente, normalmente são formados por algumas bandas características: as bandas Q são duas bandas na região do visível (de 500 a 600nm) para a porfirina metálica e quatro bandas nesta mesma região para o ligante livre, referentes às transições de um nível a_{2u} → e_g, para simetria D_{4h}. A banda B ou Soret apresenta-se na região de 380 a 450 nm com elevada intensidade (ε ≈ 10⁵ L.cm⁻¹.mol⁻¹) atribuída às transições de um nível a_{1u} → e_g. Ainda são observadas algumas bandas de intensidade reduzida na região 325 nm e 215 nm chamadas bandas N e M, respectivamente e ainda uma outra banda chamada banda L na região entre as bandas N e M. Assim como para as

metaloftalocianinas, as bandas observadas no espectro eletrônico das metaloporfirinas são dominadas pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrociclo.

As figuras 4-10 e 4-11 apresentam respectivamente os espectros eletrônicos para a solução de ZnTPP em diversos solventes e no estado sólido. A figura 4-10 apresenta as bandas na região do visível onde se pode observar a banda Soret, em torno de 420 nm e as duas bandas Q em torno de 550 e 590 nm. No espectro em anexo a figura 4-10, onde só é possível observar a presença de duas bandas Q, uma na região de 550 e outra em 590 nm é característico de metaloporfirinas com simetria D_{4h} . As posições das bandas Q e Soret (apresentadas nas figuras 4-10) encontram-se descritos na tabela 4-12.

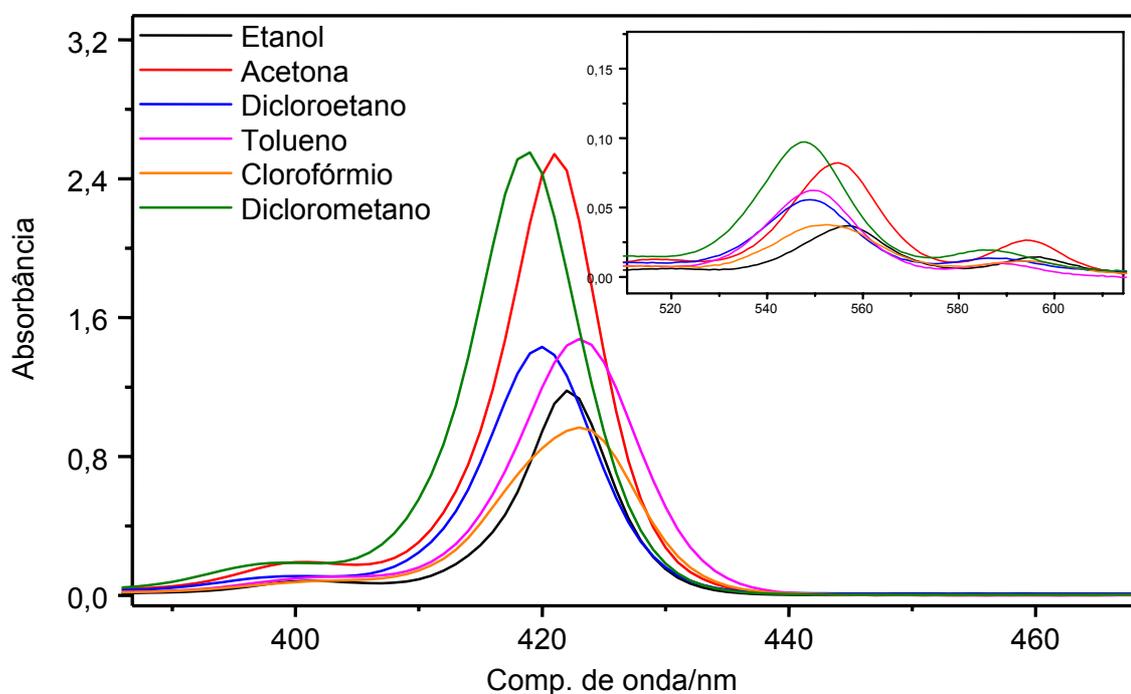


Figura 4-10. Espectros eletrônicos para a ZnTPP em diversos solventes, na região de 370 a 470 nm, e em 500 a 620 nm.

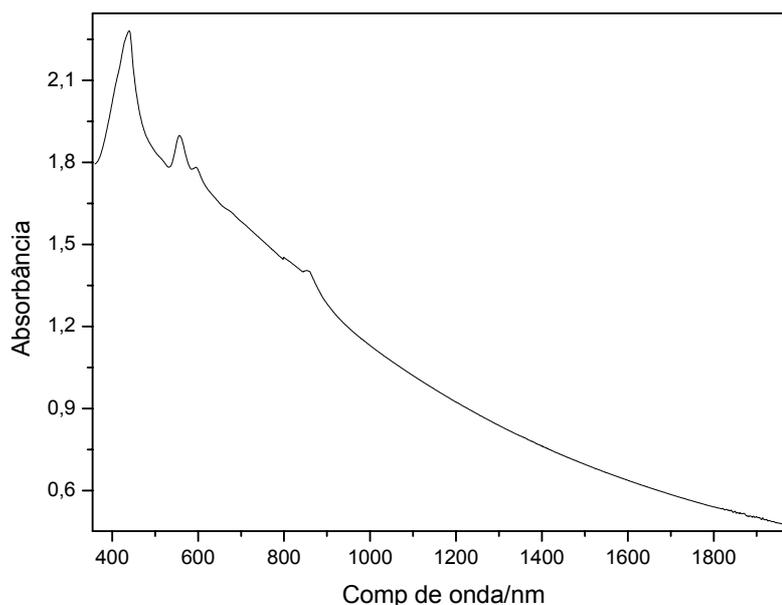


Figura 4-11. Espectro eletrônico pra a ZnTPP, no estado sólido, na região de 400 a 2000nm. (referência KBr).

Tabela 4-12. Posição das bandas de absorção observadas no espectro eletrônico da ZnTPP, em diferentes solventes.

Solventes	Bandas Observadas / nm		
Etanol	422	556	596
Acetona	421	555	595
Diclorometano	418	548	587
Dicloroetano	419	549	588
Tolueno	423	549	588
Clorofórmio	422	551	594
Estado Sólido	439	557	595

A figura 4-11 apresenta o espectro eletrônico para a ZnTPP no estado sólido. Pode-se observar neste espectro a presença das bandas Q e Soret da porfirina em 439, 557 e 595nm. Não são observados deslocamentos na posição das bandas Q da porfirina, entretanto é observado um deslocamento significativo de aproximadamente 18nm na banda Soret, concordante com a formação dos agregados J.

4.4.5). Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial

Os resultados de análise térmica por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a ZnTPP são apresentados nas figura 4-12 e 4-13. A tetrafenilporfirina de zinco apresenta alta estabilidade térmica como pode ser observado através da curva TG e a primeira derivada. As perdas de massa são observadas a temperaturas acima de 117°C, entretanto a perda de massa significativa, atribuída a perda do material orgânico do macrociclo apenas é observada acima de 350°C (máx. 464°C).

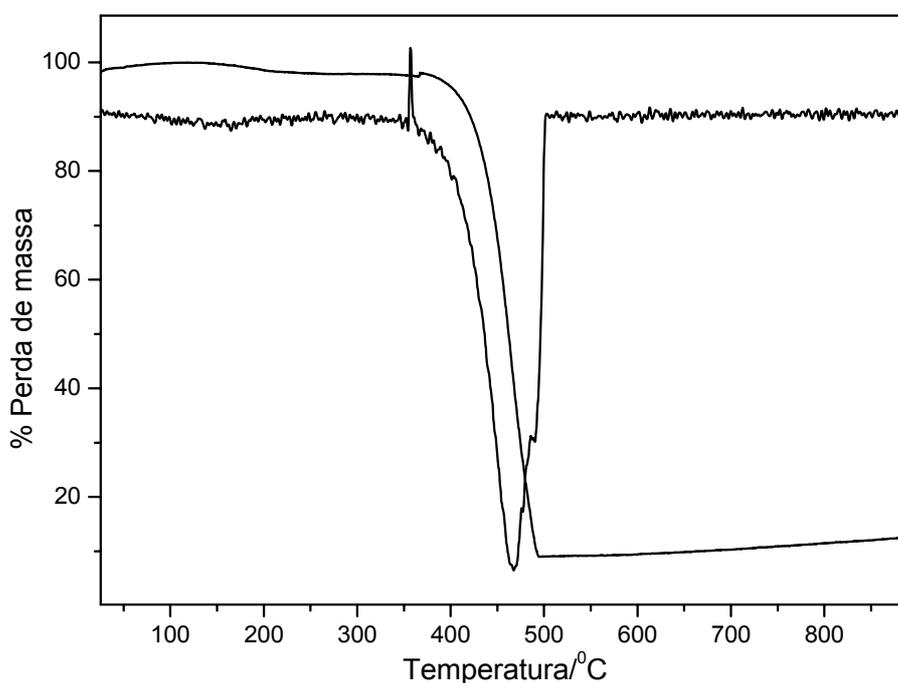


Figura 4-12. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a ZnTPP, na região de 25 a 900°C.

A tabela 4-13 resume as faixas de temperatura, os cálculos teóricos e as atribuições para as perdas de massas observadas na curva TG da ZnTPP. Analisando os dados apresentados nesta tabela pode-se observar no início da curva termogravimétrica a perda de massa atribuída ao solvente metanol, utilizado na síntese e purificação. Além desta perda de massa pode-se observar a perda do material macrociclo a partir de 360°C. Os cálculos teóricos sugerem que o resíduo formado seja de nitreto de zinco.

Tabela 4-13. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnTPP.

Faixa de Temperatura / °C	Perda de massa Experimental (%)	Perda de massa Calculada (%)	Atribuição
117 – 362	2,55	4,50	Perda do solvente (metanol).
362 – 494	90,96	86,28	Material orgânico (C ₄₄ H ₂₈ N ₄)
494 – 888	-3,66		Rearranjo do resíduo.
888	12,95	10,53	Resíduo Zn ₃ N ₂

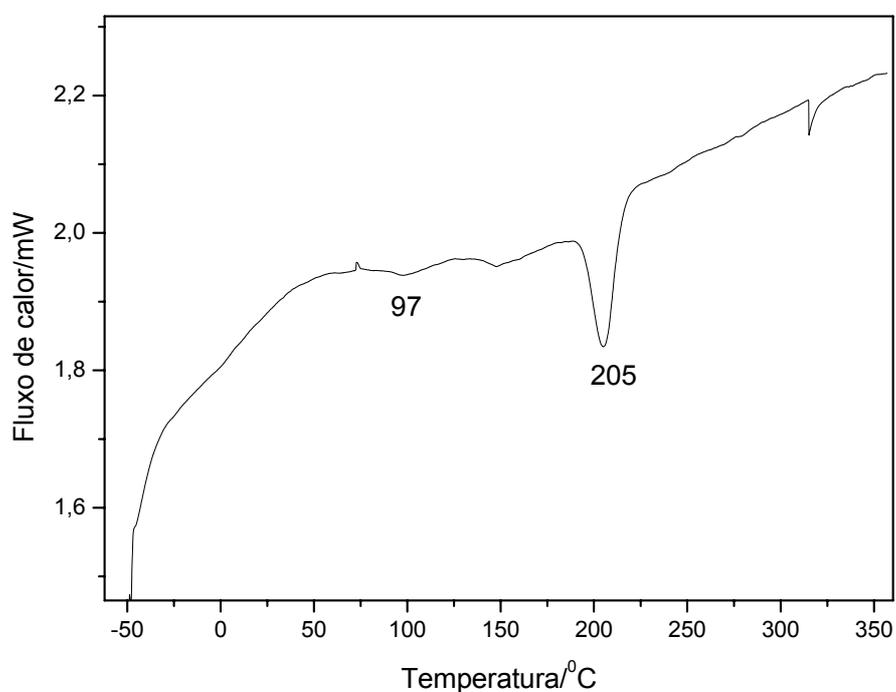


Figura 4-13. Curva DSC para a ZnTPP na região de – 50 a 350°C.

A análise por DSC para a ZnTPP (figura 4-13) mostra eventos térmicos a 97, 205 e 314°C. analisando os dados desta curva pode-se sugerir algumas atribuições. O evento observado a 97°C pode ser atribuído a “dessolvatação” de metanol. Também pode ser observado um evento a 205 °C, sendo atribuído a transição de fase.

Tabela 4-14. Eventos observados na curva DSC para a ZnTPP, (temperatura, tipo de evento e atribuição).

Temperatura / °C	Evento	Atribuição
97	Endotérmico	Dessolvatação
205	Endotérmico	Transição de fase

4.5). Síntese dos Adutos de Ftalocianinas e Pirazina

A síntese dos adutos [Pc-M-L₂], descrita em literatura, em sua maioria baseiam-se no procedimento descrito por Hanack e colaboradores³⁵ na década de 80. Este método fundamenta-se na fusão da pirazina na presença do complexo ftalocianina de ferro, cobalto, rutênio e ósmio. O método é favorecido graças ao baixo ponto de fusão da pirazina e a elevada estabilidade térmica das ftalocianinas. O produto obtido apresenta a coloração azul semelhante ao complexo de partida.

O método de purificação descrito por Hanack sugere que a mistura reacional seja lavada com metanol. Este procedimento foi empregado, lavando o sólido em funil de placa sinterizada. O filtrado verde foi recolhido e analisado, revelando-se como outro complexo contendo o anel ftalocianina.

4.6). Caracterização dos Adutos de Metaloftalocianinas e Pirazina

4.6.1). Solubilidade

A solubilidade para os adutos formados entre as ftalocianinas e pirazina foi determinada de modo a conhecer as características dos compostos formados e quais solventes seriam mais adequados para posteriores sínteses e análises.

Os solventes coordenantes, que poderiam efetuar a troca do ligante pirazina foram descartados de forma a evitar resultados imprecisos. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 4-15.

Tabela 4-15. Solubilidade para os adutos da ZnPc e CoPc formados com a pirazina (pyz).

Solventes	ZnPc/pyz	CoPc/pyz	Constante	Número	Número Doador ⁷⁵
			Dielétrica 66	Aceitador 75, 65	
Água	I	I	80,4	54,8	~33
Etanol	S	I	24,3	37,1	19,0
Acetona	MS	PS	20,7	12,5	17,0
Dicloroetano	S	PS	10,1		<i>Referência</i>
Diclorometano	S	PS	9,1		
Clorofórmio	S	PS	4,8	23,1	
Tolueno	S	PS	2,38		
Éter Etilico	S	I	4,3	3,9	19,2

I = insolúvel; PS = pouco solúvel; S = solúvel; MS = muito solúvel.

Os resultados de solubilidade para os adutos formados apresentam-se bastante distintos quando comparados as duas ftalocianinas (ZnPc e CoPc). O aduto CoPc/pyz apresentou uma diminuição de solubilidade comparada a CoPc nos solventes apresentados na tabela 4-15, apresentando apenas uma ligeira solubilidade em clorofórmio. O aduto ZnPc/pyz, entretanto, apresentou um aumento surpreendente de solubilidade em relação a ZnPc, sendo mais pronunciado para o solvente acetona, além de tornar a coloração azul da solução intensa e brilhante.

4.6.2). Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Uma das técnicas empregadas na caracterização dos adutos de ftalocianinas e a pirazina foi a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A análise por esta técnica foi dificultada devido à similaridade entre os modos vibracionais presentes na ftalocianina e no ligante pirazina. Esta similaridade pode provocar o encobrimento de bandas do ligante axial, tornando o espectro semelhante ao do macrociclo de partida. Entretanto, através da análise de intensidade relativa de cada banda pode-se verificar mudanças no ambiente químico da amostra, revelando informações qualitativas acerca da ligação entre a pirazina e o complexo.

O espectro vibracional da ZnPc e do aduto formado com a pirazina (ZnPc/pyz) é apresentado na figura 4-14, e a tabela 4-16 apresenta as posições das bandas de

absorção da ZnPc e ZnPc/pyz, assim como as intensidade relativas. Não se observa o surgimento de novas bandas, entretanto pode-se observar variação na intensidade relativa das bandas. Vários trabalhos descritos em literatura^{20,21,23}, para polímeros de pirazina e porfirinas ou ftalocianinas, relatam a presença da pirazina terminal, por uma banda observada em torno de 1580 cm^{-1} . Neste trabalho não foi observado o surgimento desta banda, mas observa-se o aumento da intensidade relativa das bandas em 1608 e 1487 cm^{-1} . Este fato pode indicar que o modo vibracional atribuído a pirazina esteja sendo encoberto pelas bandas da ZnPc, sendo observado apenas um aumento na intensidade das bandas.

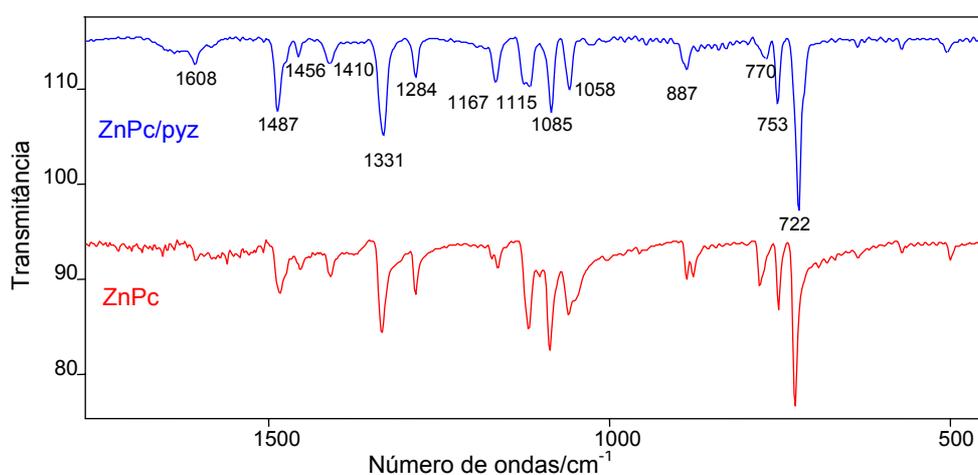


Figura 4-14. Espectros vibracionais para a ZnPc e ZnPc/pyz na região de 1700 a 450 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

Diferentemente do que foi observado para a ZnPc/pyz, o espectro da CoPc/pyz apresenta o surgimento de duas novas bandas em 1023 e 1407 cm^{-1} (figura 4-15 e tabela 4-16). Estas novas bandas podem ser atribuídas aos modos vibracionais da pirazina sendo a banda em 1023 cm^{-1} atribuída a deformação no plano do grupo C-H e a banda em 1407 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo C=N, do ligante pirazina. Além do surgimento destas novas bandas, também se pode observar as variações na intensidade relativa das bandas do macrociclo.

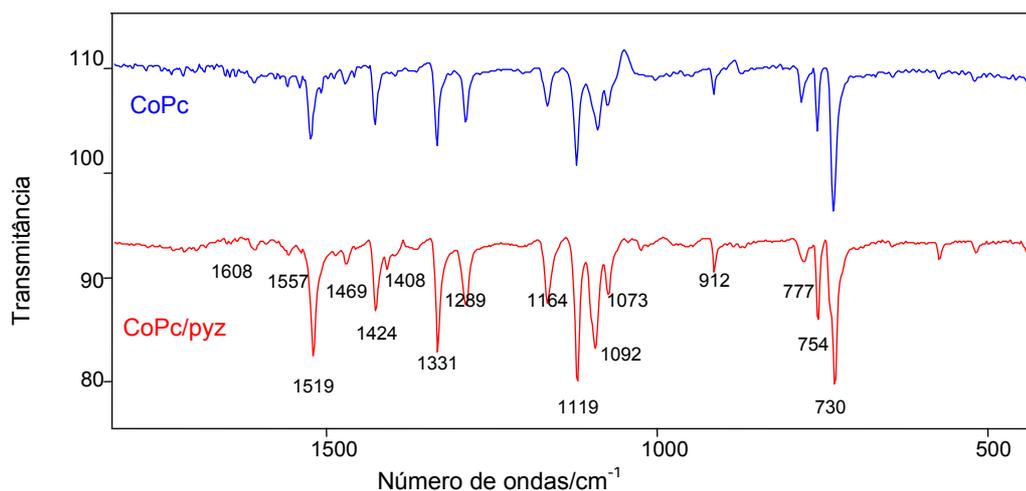


Figura 4-15. Espectros vibracionais para a CoPc e CoPc/pyz, na região de 1700 a 450 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

Analisando-se os dados da tabela 4-16 pode-se observar que no espectro vibracional do aduto ZnPc/pyz variação na intensidade relativa das bandas em 780, 1088, 1117, 1167 e 1483 cm^{-1} . Enquanto para o espectro vibracional da CoPc/pyz, a variação na intensidade relativa nas bandas em 754, 777, 1092, 1119, 1164, 1331 e 1519 cm^{-1} . A região do espectro vibracional em que são observadas variações na intensidade relativa das bandas é muito semelhante nos dois espectro (CoPc/pyz e ZnPc/pyz).

Tabela 4-16. Atribuição tentativa as bandas observadas no espectro vibracional para a ZnPc, ZnPc/pyz, CoPc e CoPc/pyz^{21,23,35,39}. (região de 350 a 2000 cm⁻¹, referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).

Atribuição tentativa.	Bandas Observadas / cm ⁻¹			
	ZnPc	ZnPc/pyz	CoPc	CoPc/pyz
Def. ang. C–H fora do plano	727(100)	722 (100)	732(100)	730(100)
Anel Pc	752(39)	753(38)	755(45)	754(56)
“Respiração” Benzeno	780(29)	770(14)	782(27)	777(17)
Def. ang. C–H fora do plano	878(23)			
Deformação M–Pc	887(24)	887(19)	914(22)	912(24)
Def. ang. C–H no plano (pyz)				1023(10)
Def. ang. C–H no plano	1051(30)	1058(30)	1074(37)	1073(39)
Def. ang. C–H no plano	1088(66)	1085(44)	1089(50)	1092(76)
Def. C–H	1117(52)	1115(29)	1121(71)	1119(98)
Def. C–H	1164(18)	1167(26)	1164(28)	1164(46)
Def. C–H	1285(28)	1284(23)	1289(40)	1289(47)
Estiramento pirrol	1333(55)	1331(57)	1333(58)	1331(78)
Estiramento C–N (pyz)				1407(20)
Estiramento isoindol	1409(19)	1410(15)	1425(43)	1424(47)
Estiramento isoindol	1456(14)	1456(11)	1469(15)	1469(19)
Estiramento isoindol	1483(33)	1487(43)	1522(52)	1519(82)
Estiramento C=N (pyz)				1557(13)

4.6.3). Espectroscopia Eletrônica

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo foi utilizada para investigar o efeito da coordenação com a pirazina na estrutura eletrônica da ftalocianina. Para isto foi registrado o espectro eletrônico para os adutos ZnPc/pyz e CoPc/pyz, em diversos solventes.

Nos espectros para a ZnPc/pyz (figura 4-16) pode-se observar as bandas B e Q da ftalocianina na região de 341 e 668 nm, respectivamente. Além destas bandas pode-se observar também os níveis vibrônicos em torno de 603 e 639 nm.

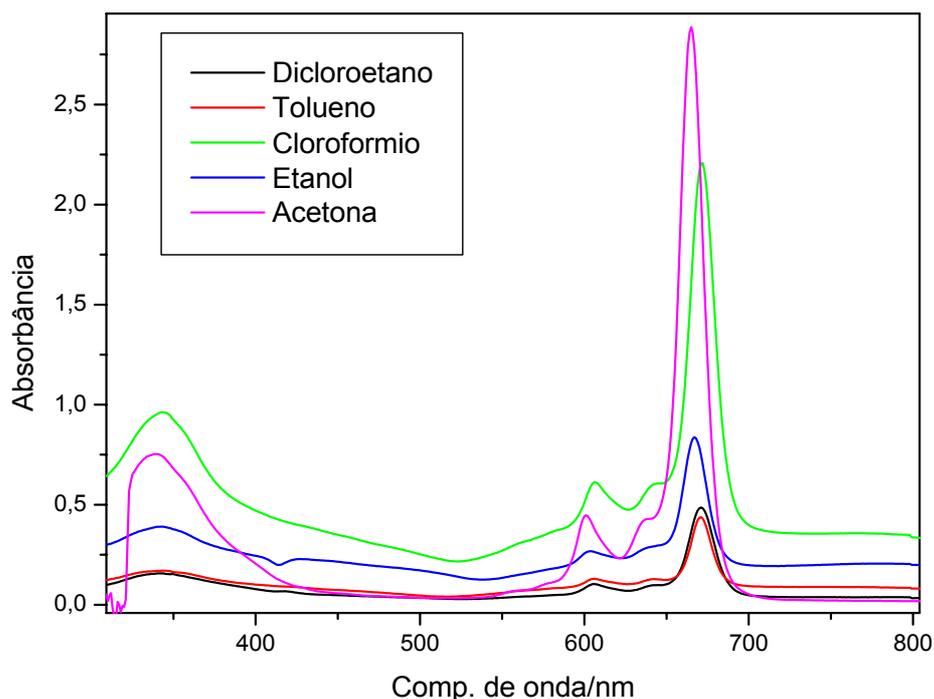


Figura 4-16. Espectros eletrônicos para a ZnPc/pyz, em diversos solventes, na região de 290 a 1600nm.

Na tabela 4-17 são apresentadas as posições das bandas B e Q, observadas no espectro eletrônico da ZnPc e da ZnPc/pyz. Não são observados deslocamentos na posição das bandas após a formação do aduto o que pode indicar que não houve mudança de simetria no aduto, somente as bandas referentes aos níveis vibrônicos foram afetadas pela coordenação do ligante axial.

Kobel e colaboradores¹¹ observaram que o espectro eletrônico dos adutos ftalocianinas e pirazina são dominados pela presença da intensa banda Q e da banda B do macrociclo. Porém uma fraca absorção em torno de 450nm é observada, sendo atribuída à presença da pirazina. Nos espectros em etanol e clorofórmio pode-se observar um pequeno ombro nesta região do espectro.

A figura 4-17 apresenta o espectro eletrônico para a ZnPc/pyz no estado sólido. São observadas duas bandas em 637 e 691 nm, ou seja, em posições muito semelhantes às bandas da ZnPc antes da reação com a pirazina. Entretanto, este espectro mostra uma melhor definição, com as bandas menos alargadas que o espectro da ZnPc, apresentado na figura 4-3. O deslocamento observado na posição da banda Q é atribuída a formação de agregados J. A diferença entretanto no formato do espectro pode ser atribuída a diferença de empacotamento, alterado devido a presença da pirazina.

Tabela 4-17. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da ZnPc e ZnPc/pyz.

Solvente	ZnPc/pyz (nm)		ZnPc (nm)	
Etanol	341	667	343	667
Acetona	338	664	333	665
Dicloroetano	341	670	341	671
Tolueno	343	670	342	670
Clorofórmio	343	671	343	671
Estado Sólido	-	637, 691	-	637, 690

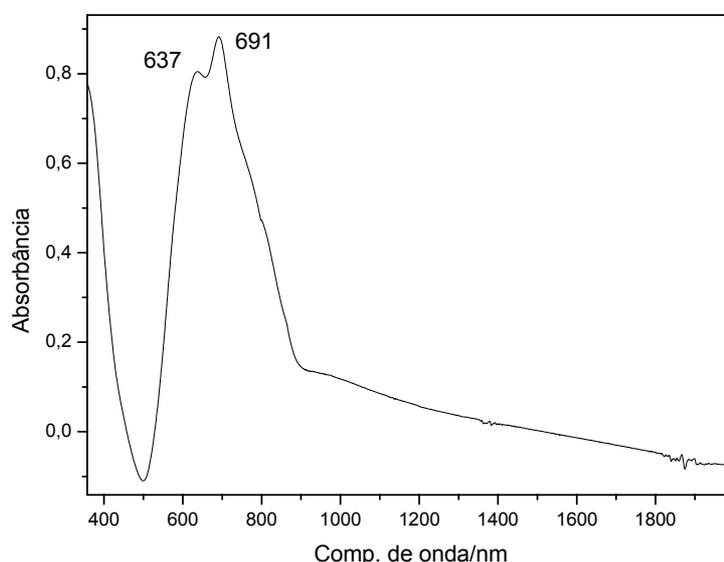


Figura 4-17. Espectro eletrônico para a ZnPc/pyz em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000 nm.

Os espectros eletrônicos para a CoPc/pyz (figura 4-18) mostram a banda Q em torno de 660 nm. A observação da banda B, entretanto, é dificultada devido à presença de uma banda larga em torno de 400 nm. Nenhum deslocamento significativo na posição das bandas foi observado.

Pode-se observar na tabela 4-18 a presença de uma banda na região de 730 à 790nm. Esta banda pode ser atribuída a presença de partículas sólidas em solução. Observa-se ainda a presença de uma banda na região de 400nm, esta banda pode ser atribuída à banda B do macrociclo oxidado ou ainda, a bandas da pirazina, descrita por Kobel¹¹. Não foram observados, entretanto, bandas na região do infravermelho próximo para a CoPc/pyz.

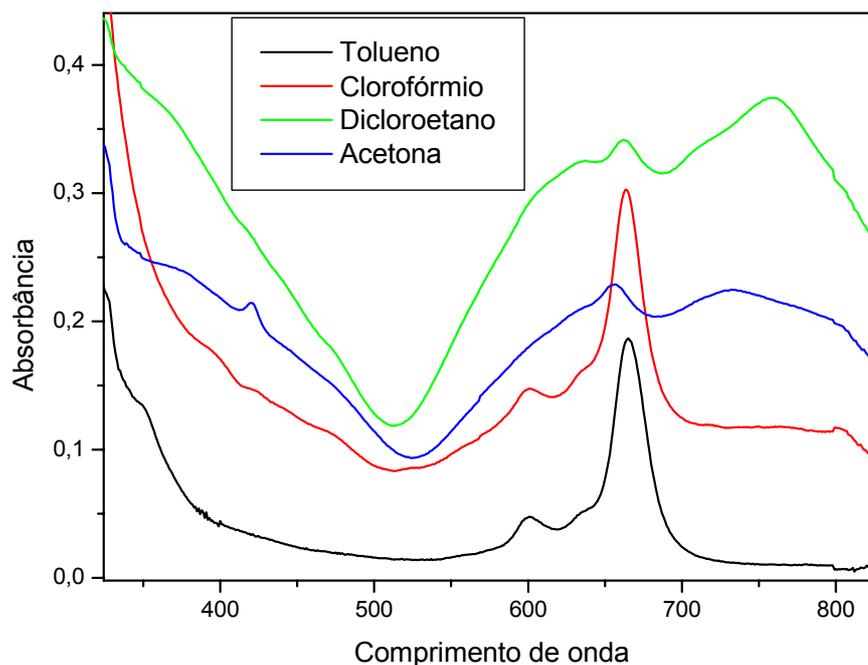


Figura 4-18. Espectros eletrônicos para a CoPc/pyz, em diversos solventes, na região de 340 a 1600nm.

Tabela 4-18. Posição das bandas de absorção no espectro eletrônico da CoPc e CoPc/pyz, em diversos solventes e no estado sólido na região de 250 a 2000nm.

Solvente	CoPc/pyz(nm)			CoPc(nm)	
Acetona	325	656	733	657	749
Dicloroetano	326	661	759	662	753
Tolueno	326	664	-	325	665
Clorofórmio	323	661	-	324	663
Estado Sólido	-	617, 688	-	618, 682	

A figura 4-19 apresenta o espectro eletrônico para a CoPc/pyz, no estado sólido. Este espectro revela a formação de agregados J, porém não são observadas alterações no perfil do espectro. Isso pode indicar que a presença da pirazina não afeta o empacotamento dos anéis ftalocianinas, no sólido formado, para a CoPc/pyz.

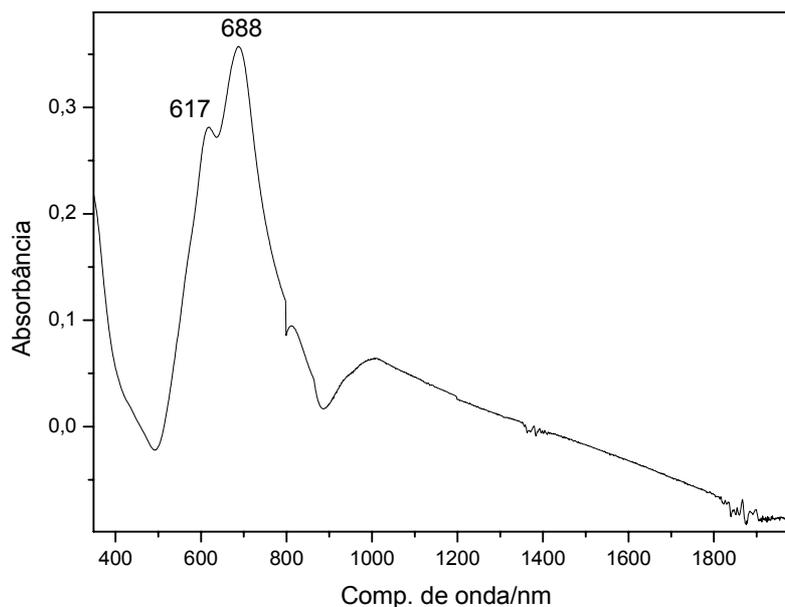


Figura 4-19. Espectro eletrônico para a CoPc/pyz, em pastilhas de KBr, na região de 350 a 2000nm.

4.6.4). Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.

As técnicas de análise térmica, principalmente a termogravimetria, podem fornecer informações acerca da coordenação da pirazina com o macrociclo ftalocianina. Baseado na perda de massa observada na curva termogravimétrica pode-se estimar a composição dos adutos, MPc/pyz, e ainda obter informações acerca da estabilidade térmica desta ligação (M-pyz). Os eventos observados na curva DSC dos adutos formados com a pirazina podem fornecer informações acerca dos processos envolvidos, endotérmicos ou exotérmicos, podendo-se atribuir o tipo de perda observada para o ligante axial, se é uma decomposição ou apenas um evento de “dessolvatação” do ligante pirazina.

Analisando a curva termogravimétrica e a primeira derivada, da ZnPc/pyz na figura 4-20, e os dados apresentados na tabela 4-19 pode-se observar uma perda de massa entre 34 e 193°C, gerando uma perda de 4,27% em massa (máx. 52 e 76°C). Esta perda de massa pode ser atribuída à perda de uma molécula de pirazina para cada duas moléculas de metaloftalocianinas. Após este evento, a curva passa a se comportar de maneira semelhante à curva da ZnPc, perdendo todo o material orgânico entre 470 e 630°C (máx. 596°C). O resíduo de 10,97%, formado a 630°C,

sofre rearranjos, representando a 887°C, 13,30% da massa do composto. Cálculos teóricos sugerem que este resíduo seja de nitreto de zinco.

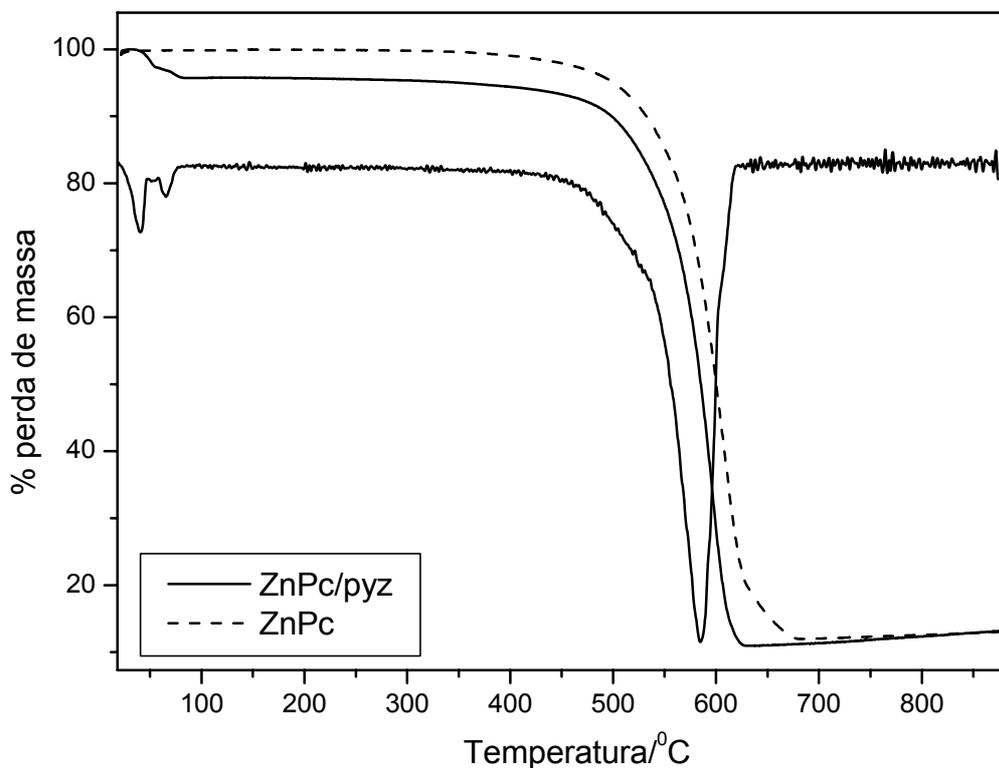


Figura 4-20. Curvas termogravimétricas (e primeira derivada da curva ZnPc/pyz) para o aduto ZnPc/pyz e ZnPc, na região de 25 a 900°C.

Tabela 4-19. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto ZnPc/pyz.

Faixa de Temperatura/°C	% Perda Observada	% Perda Calculada	Atribuição
34 – 193	4,27	6,46	Perda de 1pirazina / 2ZnPc
193 – 472	3,53		
472 – 637	81,22	82,65	Perda de C ₃₂ H ₁₆ N ₈
637 – 887	-2,32		Rearranjo do resíduo
887	13,30	14,28	Resíduo Zn ₃ N ₂

A figura 4-21 apresenta a curva DSC para a ZnPc e o aduto ZnPc/pyz. Antes da reação com a pirazina não eram observados eventos térmicos na curva DSC da ZnPc na faixa de temperatura analisada. Entretanto, a curva DSC do aduto ZnPc/pyz apresenta dois eventos endotérmicos a 69 e 117°C e um evento exotérmico a

282°C. Os eventos endotérmicos observados estão relacionados a presença do ligante pirazina e podem ser atribuídos a perda do ligante pirazina. Pelo tipo de evento (endotérmico) não é possível atribuir esta perda à decomposição do ligante ou apenas uma sublimação do mesmo. O evento observado a 282°C pode estar relacionado à perda de massa na curva TG, entre 190 e 470°C.

Embora os resultados sugiram estas atribuições, principalmente a relação pirazina/ZnPc, deve-se considerar que pode estar havendo fragmentação do ligante com possível perda deste em temperaturas mais elevadas, sendo as perdas iniciais observadas na curva TG apenas parciais.

A tabela 4-20 apresenta um resumo dos eventos observados na curva DSC para o aduto ZnPc/pyz e algumas atribuições.

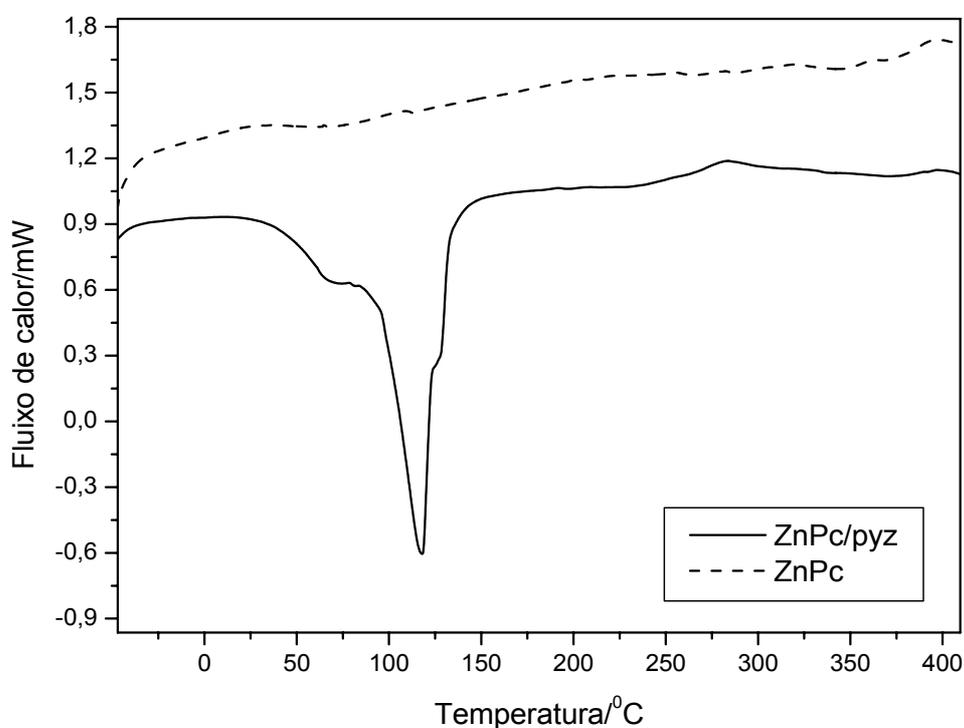


Figura 4-21. Curvas DSC para a ZnPc e ZnPc/pyz, na região de -50 a 450°C.

Tabela 4-20. Eventos observados na curvas DSC para o aduto ZnPc/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).

Temperatura/°C	Evento	Atribuição
69	Endotérmico	Perda da pirazina
117	Endotérmico	
282	Exotérmico	

A curva TG para o aduto CoPc/pyz mostra uma perda de 12,39% no início da curva atribuída à perda de um ligante pirazina (máx. 184°C) (figura 4-22). Após esta perda a curva se comporta de maneira semelhante à curva TG para a CoPc. O resíduo formado a 646°C sofre rearranjo, ganhando e perdendo massa, de 650 a 850°C (máx. 601°C), representando a 887°C, 14,36% da massa utilizada. Os cálculos teóricos sugerem que o resíduo formado seja de nitreto de cobalto, diferente do resíduo observado para a CoPc.

A tabela 4-21 apresenta estes valores de perda de massa observados na curva TG, além das faixas de temperatura, os cálculos realizados e as atribuições.

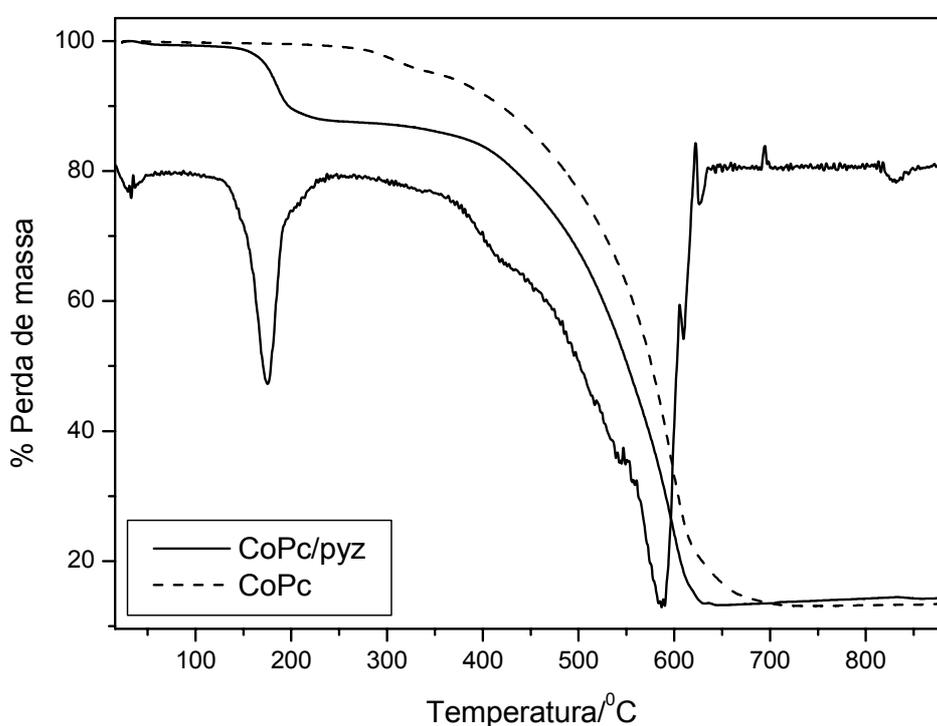


Figura 4-22. Curvas termogravimétricas (e primeira derivada da curva CoPc/pyz) para a CoPc e o aduto CoPc/pyz, na região de 25 a 900°C.

Tabela 4-21. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto CoPc/pyz.

Faixa de Temperatura/°C	Perda de massa Observada (%)	Perda de massa Calculada (%)	Atribuição
39 – 255	12,39	12,26	Perda de um ligante pirazina
255 – 352	1,49		
352 – 646	72,71	78,40	Perda de C ₃₂ H ₁₆ N ₈
646 – 887	0,96		Rearranjo do resíduo
887	14,36	10,52	Resíduo Co ₃ N ₂

Comparando as curvas DSC apresentadas na figura 4-23 pode-se observar o deslocamento em temperatura de alguns eventos térmicos (70 → 43°C e 253 → 304°C) quando comparado ao complexo CoPc, além do surgimento de um novo pico atribuído à perda do ligante pirazina, em 178°C. Embora estes eventos que sofrem deslocamentos sejam atribuídos ao complexo CoPc, a presença do ligante pirazina exerce algum efeito na energia necessária para que estes eventos sejam desencadeados. A tabela 4-22 resume a classificação destes eventos.

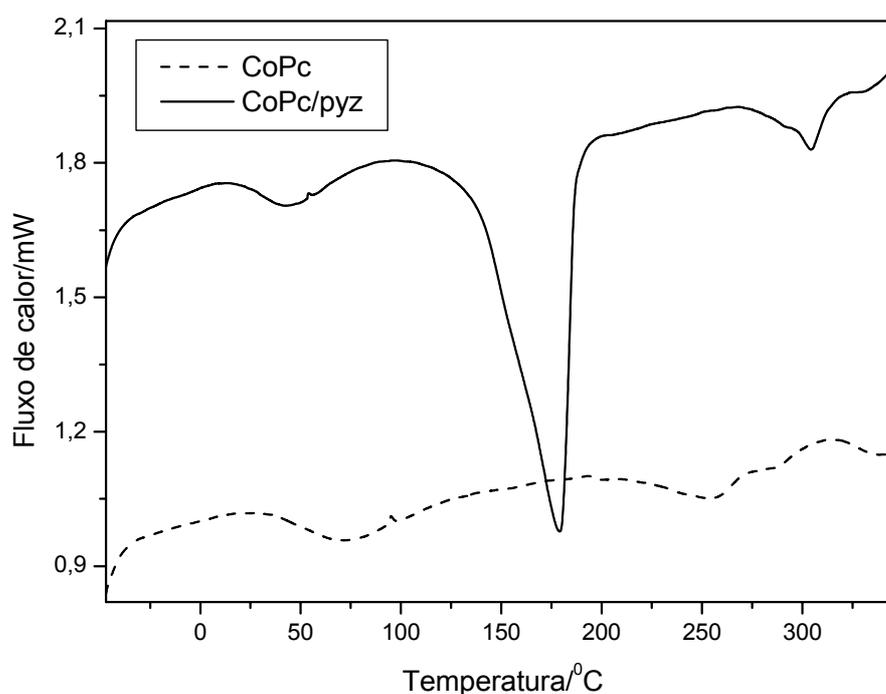


Figura 4-23. Curvas DSC para a CoPc e CoPc/pyz, na região de -50 a 350°C.

Tabela 4-22. Eventos observados na curvas DSC para o aduto CoPc/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).

Temperatura/°C	Evento	Atribuição
43	Endotérmico	Dessolvatação
178	Endotérmico	Perda do ligante pirazina
304	Endotérmico	Transição de fase

4.7). Síntese dos Adutos da Tetrafenilporfirina e Pirazina

A síntese dos adutos de metaloporfirinas e pirazina encontra-se descrita em literatura com diversas adaptações, mas seguindo uma mesma metodologia geral. Esta síntese é sempre realizada em solução utilizando-se solventes como diclorometano²⁵, etanol²³. Entretanto, esta metodologia aplicada no presente trabalho levou a um baixo rendimento. Na determinação da pureza do produto de reação foram feitas placas cromatográficas, onde foi possível observar a presença de material de partida ZnTPP, aduto ZnTPP/pyz e pirazina.

Na tentativa de obter melhores resultados, adaptou-se o método de síntese de adutos entre pirazina e metaloftalocianinas para a tetrafenilporfirina de zinco. O método descrito em literatura para síntese dos adutos de metaloftalocianinas considera que um excesso de pirazina deveria ser fundido sobre a metaloftalocianina formando o aduto [(MPc)L₂]. Este método foi utilizado, porém utilizando o complexo porfirina. Após esta síntese, realizaram-se testes por cromatografia em camada delgada para determinar a pureza do produto de reação. Testaram-se vários solventes como eluentas, entretanto não foi observado nas placas cromatográficas a presença de ZnTPP, apenas o excesso de pirazina adicionado e o produto de reação.

A pirazina e a tetrafenilporfirina apresentam solubilidades semelhantes, o que impede que a purificação seja feita por lavagens sucessivas em solventes. O método utilizado para separar o aduto ZnTPP/pyz do excesso de pirazina foi cromatografia em coluna utilizando sílica gel.

As análises a seguir são realizadas com o aduto ZnTPP/pyz, obtido pela adaptação do método de Hanack, pois este levou a melhores rendimentos.

4.8). Caracterização dos Adutos da Tetrafenilporfirina e Pirazina

4.8.1). Solubilidade

A ZnTPP apresenta elevada solubilidade na maioria dos solventes orgânicos utilizados. O aduto ZnTPP/pyz não apresentou diferença de solubilidade quando comparado ao compostos de origem.

4.8.2). Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Assim como foi observado para a ftalocianina de zinco, foram observadas poucas mudanças no espectro vibracional da ZnTPP/pyz. A figura 4-24 mostra o espectro vibracional para o aduto ZnTPP/pyz, onde não foram observadas novas bandas atribuídas aos modos vibracionais da pirazina. Entretanto, pode-se observar variação nas intensidades relativa das bandas, principalmente nas bandas em torno de 1590, 1170 cm^{-1} e na região de 700 a 800 cm^{-1} (tabela 4-23).

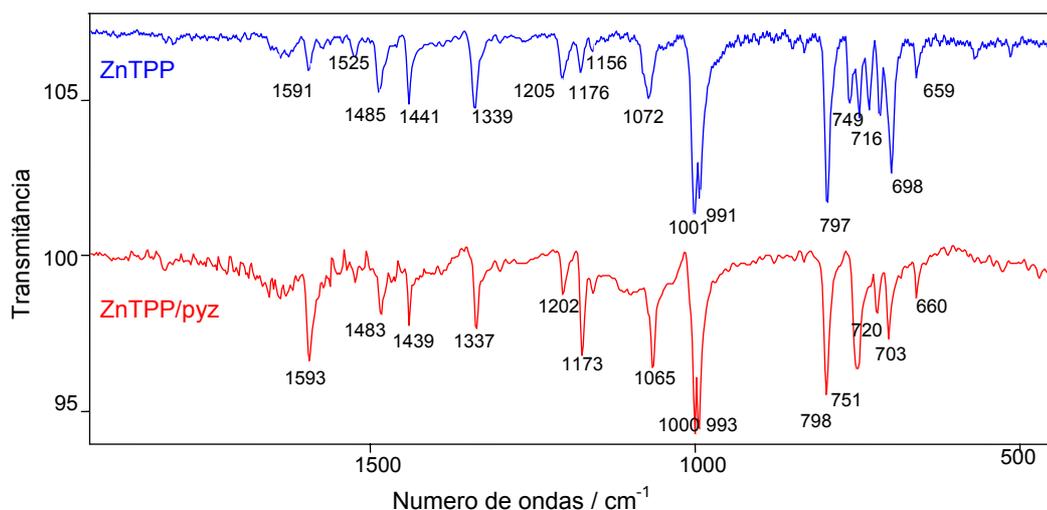


Figura 4-24. Espectros vibracionais para o aduto ZnTPP/pyz e ZnTPP, na região de 1700 a 450 cm^{-1} , referência KBr.

Analisando os dados apresentados na tabela 4-23 pode-se observar a variação na intensidade relativa das bandas observadas a 1593, 1172, 1065, 798, 751, 720 e 703 cm^{-1} . O aumento da intensidade relativa em torno de 1590 cm^{-1} pode ser devido a contribuição do modo vibracional do estiramento C=N da pirazina. Da mesma forma, as bandas em 1172 e 1065 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-C e as bandas em 798, 751 e 720 cm^{-1} , atribuídas aos modos de deformação angular no plano e

fora do plano da ligação C-H, podem ter contribuição em intensidade dos modos vibracionais do anel pirazina.

Tabela 4-23. Posição das bandas de absorção no espectro vibracional da ZnTPP e aduto ZnTPP/pyz e atribuição tentativa^{21,23,41,42}. (região de 450 a 2000 cm⁻¹, referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em porcentagem).

Atribuição Tentativa	ZnTPP (cm ⁻¹)	ZnTPP/pyz (cm ⁻¹)
Estiramento (-C=C-) _{fenil}	1639 (15)	1632 (12)
Estiramento (-C=C-) _{pirrol}	1591 (29)	1593 (65)
Estiramento C _α -C _{meso}	1525 (15)	1522 (19)
C=N _{pirrol}	1485 (35)	1483 (40)
Deformação C-C _{fenil}	1441 (39)	1439 (43)
Estiramento C _α -C _{meso}	1339 (45)	1337 (46)
C-C _{fenil}	1205 (28)	1202 (24)
	1176 (20)	1172 (55)
	1156 (14)	1157 (24)
C _{meso} - C _{fenil} / Def. Ang. C-H no plano	1072 (41)	1065 (64)
Estiramento C-C no plano	1001 (100)	1000 (100)
Def. Ang. C-H _{fenil} fora plano	991 (90)	993 (98)
Deformação pirrol / C _β -H	797 (91)	798 (80)
Def. Ang. C-H _{fenil} fora plano	761 (39)	751 (73)
Deformação pirrol	732 (42)	
Def. Ang. C-H _{pirrol} fora plano	716 (45)	720 (37)
	698 (72)	703 (53)
	659 (28)	660 (31)

4.8.3). Espectroscopia Eletrônica

Na figura 4-25 é apresentado os espectros UV-visível na região de 350 a 700nm, para o aduto ZnTPP/pyz onde é possível observar a banda Soret na região de 420nm e a região das bandas Q (anexo), em torno de 550 e 590nm em diversos

solventes. A tabela 4-24 apresenta os valores das posições das bandas observadas no espectro eletrônico para o aduto ZnTPP/pyz e para o macrociclo ZnTPP.

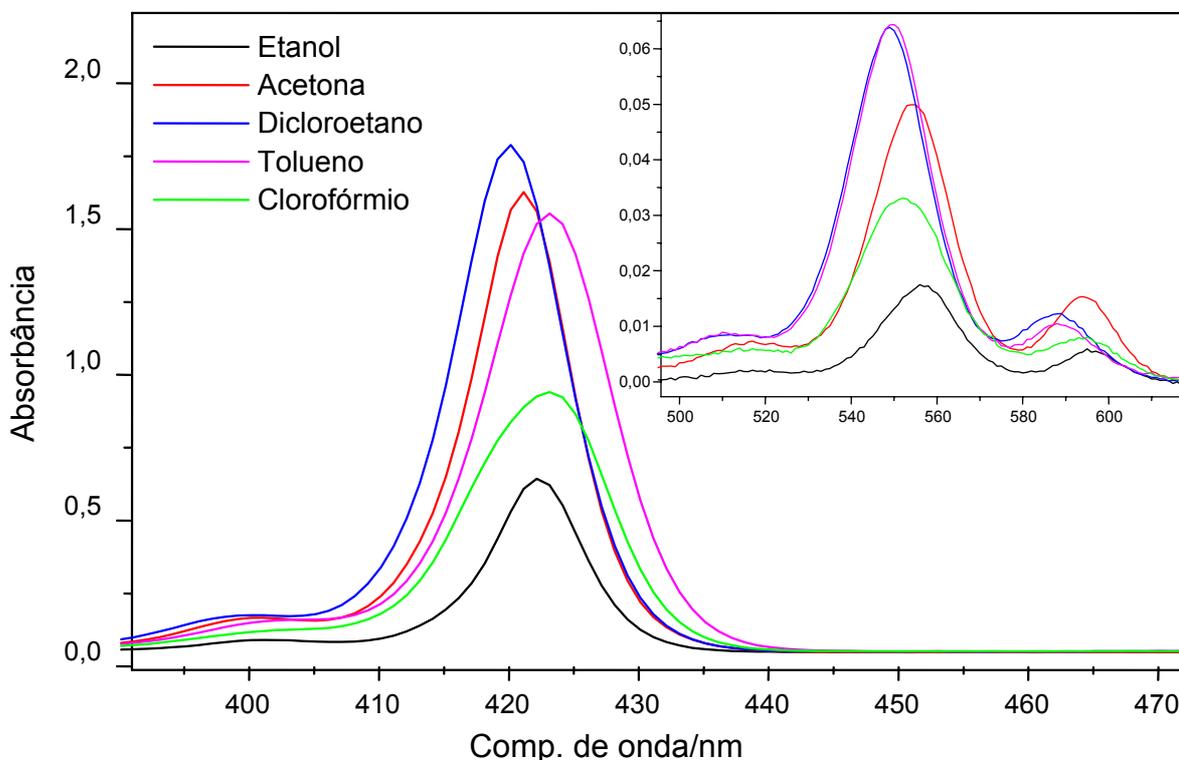


Figura 4-25. Espectro eletrônico para o aduto ZnTPP/pyz em diversos solventes, na região de 390 a 470 nm, e em 500 a 620 nm.

Tabela 4-24. Posição das bandas de absorção nos espectros eletrônicos da ZnTPP e ZnTPP/pyz.

Solvente Utilizado	Bandas Observadas / nm					
	ZnTPP			ZnTPP/pyz		
Etanol	422	556	596	422	556	595
Acetona	421	555	595	420	554	594
Diclorometano	418	548	587	418	547	585
Dicloroetano	419	549	588	419	548	588
Tolueno	423	549	588	423	549	587
Clorofórmio	422	551	594	422	552	594
Estado sólido	439	557	595	437	556	596

Comparando a posição das bandas na tabela 4-24 não se observam deslocamentos na posição das bandas Q e Soret na formação do aduto. O comportamento eletrônico das metaloporfirinas geralmente é muito mais sensível a substituições, devido à influência do ligante axial na distribuição eletrônica do anel macrociclo quando comparados às metalofalocianinas, principalmente em relação à banda Soret. Entretanto, não se observou nenhum deslocamento na posição das bandas nesta região. Provavelmente, a formação do aduto não leva a mudança significativa na simetria do complexo ou este comportamento pode estar associado à labilidade deste complexo em solução. Na região do infravermelho próximo não foi também observada a presença de bandas.

A figura 4-26 apresenta o espectro eletrônico para o aduto no estado sólido. Neste espectro são observados a presença das bandas da ZnTPP/pyz em 437, 556 e 596nm. O deslocamento da posição da banda Soret indica também neste caso a formação de agregados tipo J.

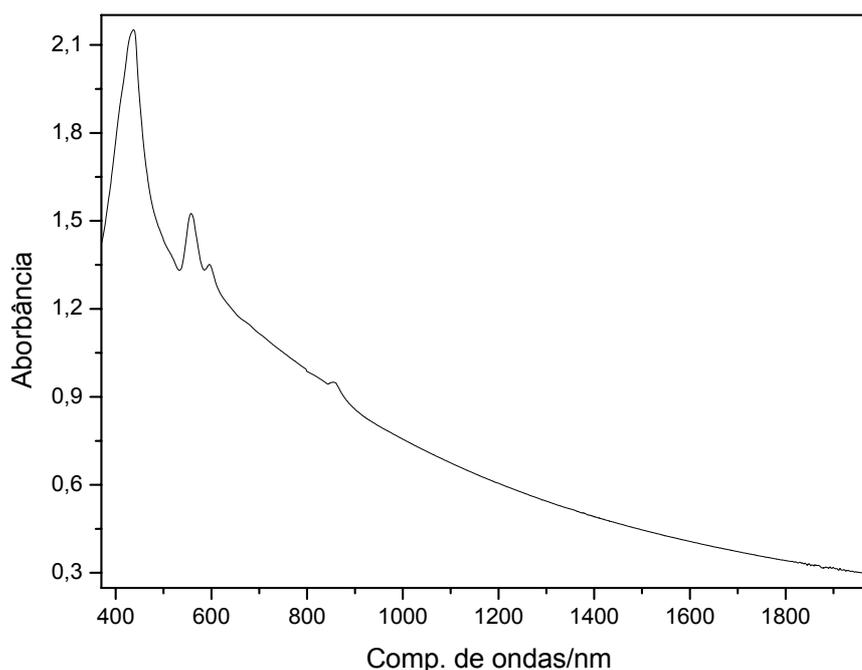


Figura 4-26. Espectro eletrônico para o aduto ZnTPP/pyz, no estado sólido, na região de 400 a 2000nm. (referência KBr).

4.8.4). Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.

Na figura 4-27 apresenta-se a curva TG para a ZnTPP e o aduto ZnTPP/pyz. Pode-se observar no início da curva do aduto, na região de 117 a 362°C, uma perda

de massa de 5,25%, (máx. 186°C) que pode ser atribuída à perda de uma molécula de pirazina para cada duas moléculas de porfirina. Embora os cálculos teóricos para esta perda conduzam a este resultado, devemos considerar que devido à elevação de temperatura, várias reações podem estar ocorrendo e a estequiometria atribuída pode não refletir a estequiometria verdadeira.

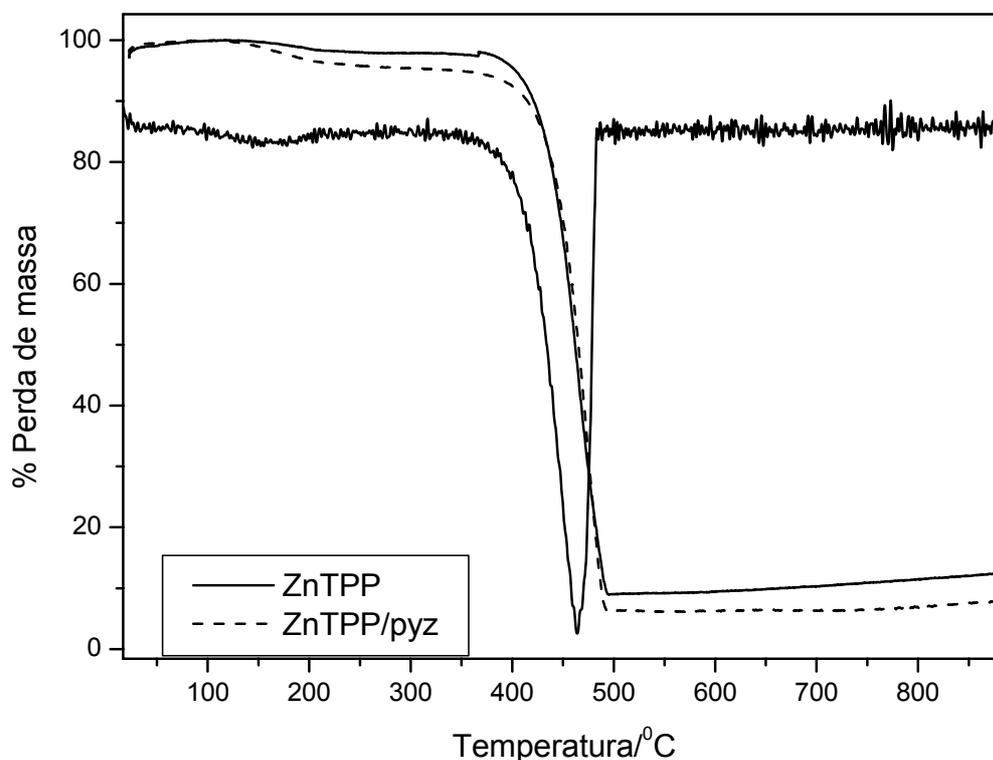


Figura 4-27. Curvas termogravimétricas (e primeira derivada) para a ZnTPP e para o aduto ZnTPP/pyz, na região de 25 a 900°C.

A tabela 4-25 apresenta as perdas de massa associadas à curva termogravimétrica da ZnTPP/pyz, como perdas de massa observadas, cálculos teóricos, faixa de temperatura e atribuição tentativa, para todos os eventos observados na curva TG. Nesta tabela observa-se que a perda de massa do material orgânico do macrociclo ocorre entre 360 e 560°C em uma faixa de temperatura mais ampla do que o observado para a ZnTPP (máx. 480°C). O resíduo formado a 560°C sofre rearranjos, representando a 888°C, 8,07% da massa utilizada.

Tabela 4-25. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica do aduto ZnTPP/pyz.

Faixa de temperatura /°C	Perda de massa observada(%)	Perda de massa calculada(%)	Atribuição
117 – 362	5,25	5,58	Perda de 1pirazina / 2ZnTPP
362 – 558	90,25	85,32	Material orgânico (C ₄₄ H ₂₈ N ₄)
558 – 887	-1,84		Rearranjo do resíduo
888	8,07	10,41	Zn ₃ N ₂

A curva calorimétrica do aduto ZnTPP/pyz é apresentada na figura 4-28. Na tabela 4-26 são apresentados os eventos observados, os tipos de eventos (exotérmicos ou endotérmicos) e algumas atribuições. O evento observado a 208°C é atribuído à transição de fase, como foi observado na curva DSC da ZnTPP também é observado na curva DSC é a perda do ligante pirazina. Diferente do que foi observado para as metalofalocianinas, a perda do ligante pirazina para o ZnTPP/Pyz mostrou-se como um evento exotérmico. Eventos de decomposição podem ser tanto endotérmicos como exotérmicos enquanto eventos de sublimação são necessariamente endotérmicos⁴³. Isso pode indicar que a pirazina ligada axialmente a porfirina esteja se decompondo e não apenas sublimando como pode estar ocorrendo para os adutos das metalofalocianinas. Esta consideração pode justificar a perda do ligante pirazina em uma região mais ampla do que a observada para os adutos de falocianinas, nas curvas termogravimétricas.

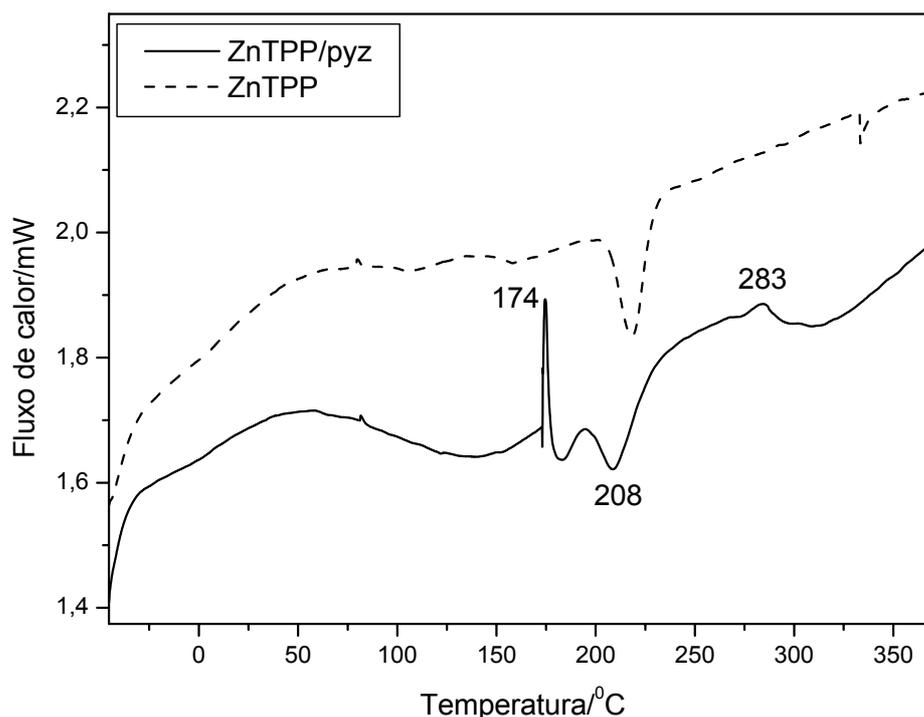


Figura 4-28. Curvas DSC para o aduto ZnTPP/pyz, na região de -50 a 370°C .

Tabela 4-26. Eventos observados na curva DSC para o aduto ZnTPP/pyz, (temperatura, tipo de evento e atribuição).

Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$	Evento	Atribuição
174	Exotérmico	Perda do ligante pirazina
208	Endotérmico	Transição de fase
283	Exotérmico	

4.8.5). Análise Elementar.

Foram realizados análises do teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o aduto ZnTPP. Os resultados de análise elementar, assim como os cálculos realizados estão descritos na tabela 4-27. Estes resultados sugerem que a tetrafenilporfirina de zinco esteja coordenada a apenas uma molécula de pirazina, permanecendo com uma molécula de metanol em sua estrutura. Entretanto, os resultados de análise elementar obtidos não foram conclusivos.

Tabela 4-27. Resultados obtidos e calculados, na análise elementar para o aduto ZnTPP/pyz.

Composto	% C	% N	% H
ZnTPP/pyz/MeOH	74,4	10,6	4,6
Resultado Experimental	74,1	7,9	5,0

4.9). Síntese dos Complexos Mistos.

Como foi dito anteriormente, pouco há em literatura a respeito de complexos mistos de ftalocianinas e porfirinas. Assim o método sintético empregado foi utilizado a partir de adaptações de métodos descritos em literatura para outros compostos mistos.

Dicloroetano foi escolhido como solvente segundo alguns critérios: os complexos precursores apresentam boa solubilidade neste solvente; o ponto de ebulição é relativamente alto, comparado a outros solventes como diclorometano, éter etílico, etc, e a baixa capacidade coordenante da molécula 1,2-dicloroetano.

Encontra-se descrito em literatura^{21,22,35} que apenas a agitação, a temperatura ambiente, polímeros entre a pirazina e porfirinas ou ftalocianinas de ferro, rutênio e ósmio podem ser formados. Assim, a síntese das unidades mistas foi realizada nestas condições, à temperatura ambiente, sob agitação constante.

A formação dos complexos mistos, supostamente deve levar a uma diminuição de solubilidade assim o tempo de reação foi estabelecido baseando-se na formação de precipitado. Entretanto, a reação foi mantida, após um tempo longo, esperando que houvesse formação máxima de precipitado; o tempo médio de reação foi de nove dias.

Em quatro diferentes composições sintéticas, foram obtidas 16 frações. Cada uma destas frações foi analisada, descartando-se as frações que apresentavam as características de apenas um dos precursores.

4.10). Caracterização dos Complexos Mistos.

4.10.1). ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.

A síntese do complexo misto ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP resultou em duas frações com composições semelhantes como podemos observar pelos resultados da

análise elementar apresentados na tabela 4-28. Os valores calculados e experimentais encontram-se em boa concordância demonstrando que as duas frações possuem a mesma composição.

Tabela 4-28. Resultados da análise elementar para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.

		% C	% N	% H
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1	Experimental	73,01	13,34	3,65
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2	Experimental	72,91	13,56	3,66
	Calculado	73,55	13,41	3,86

Entretanto, apesar da mesma composição indicada pela análise elementar, as frações apresentam comportamentos distintos. As duas frações foram obtidas a partir do sobrenadante da mistura reacional, sendo que a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 mostra-se solúvel em etanol enquanto a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2 solúvel em diclorometano.

Adicionalmente, o comportamento eletrônico das duas frações também difere. Na figura 4-29 podemos observar o espectro eletrônico para as duas frações. Os espectros apresentaram deslocamentos na posição da banda Soret do anel porfirínico e na banda B e Q do anel ftalocianina. As bandas de absorção do anel ftalocianina além de sofrerem deslocamentos, mostraram diferenças quanto a intensidade relativa das bandas principalmente para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1.

As mudanças na intensidade relativa das bandas do anel ftalocianina em relação ao anel porfirina pode ser indicativo da presença de uma unidade CoPc para duas unidades ZnTTP, associado ao alto coeficiente de absorção das transições do anel porfirina. Outro fator a ser considerado, reside no fato de que o processo de transferência eletrônica pode ser refletido na força do oscilador como observado por Than-Thi e colaboradores²⁶.

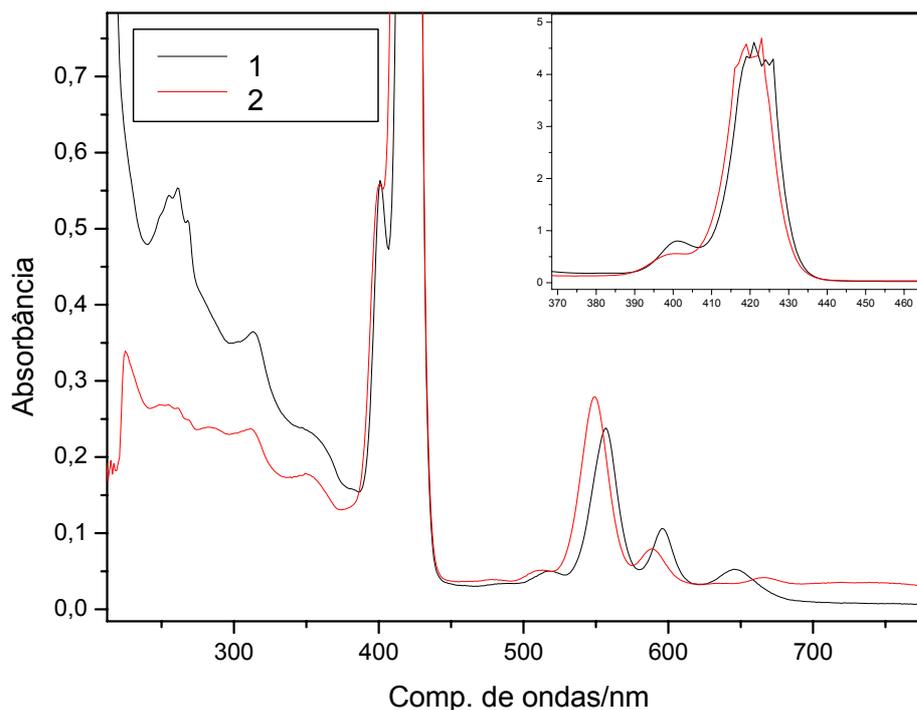


Figura 4-29. Espectros eletrônicos para ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.1 (1) e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.2 (2) na região de 250 a 800nm, em solução de etanol e diclorometano, respectivamente.

Tabela 4-29. Posição das bandas observadas nos espectros eletrônicos da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP, CoPc/pyz e ZnTPP.

	Bandas Observadas / nm						
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.1*	261	312	347	422	557	595	645
CoPc/pyz*			333				661
ZnTPP*				422	556	596	
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.2#	261	310	350	420	548	588	665
CoPc/pyz #			326				661
ZnTPP #				419	549	588	

* Soluções em etanol.

Soluções em dicloroetano

Na tabela 4-29 podemos observar as posições das bandas de absorção para os dois complexos mistos. Não se observou deslocamento significativo na posição das bandas de absorção do anel porfirina, entretanto a banda Q do anel ftalocianina mostrou um deslocamento de 16nm para região de menor comprimento de onda

(*blue shift*) para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.1 e de 4nm para a região de maior comprimento de onda (*red shift*) para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP.2. São observadas, entretanto, na região do ultravioleta do espectro a presença de novas bandas como em torno de 261 e 310nm. O espectro apresenta uma banda em torno de 350nm que pode estar associada a banda B do complexo ftalocianina, ou ainda a uma transição específica do complexos misto formado.

No espectro vibracional da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 pode-se observar bandas atribuídas ao anel porfirina e ao aduto CoPc/pyz, embora seja observada uma predominância das bandas atribuídas a ZnTPP. Já o espectro da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2 observa-se bandas atribuídas ao aduto CoPc/pyz e à ZnTPP, aproximadamente na mesma intensidade. Estes espectros são apresentados na figura 4-30.

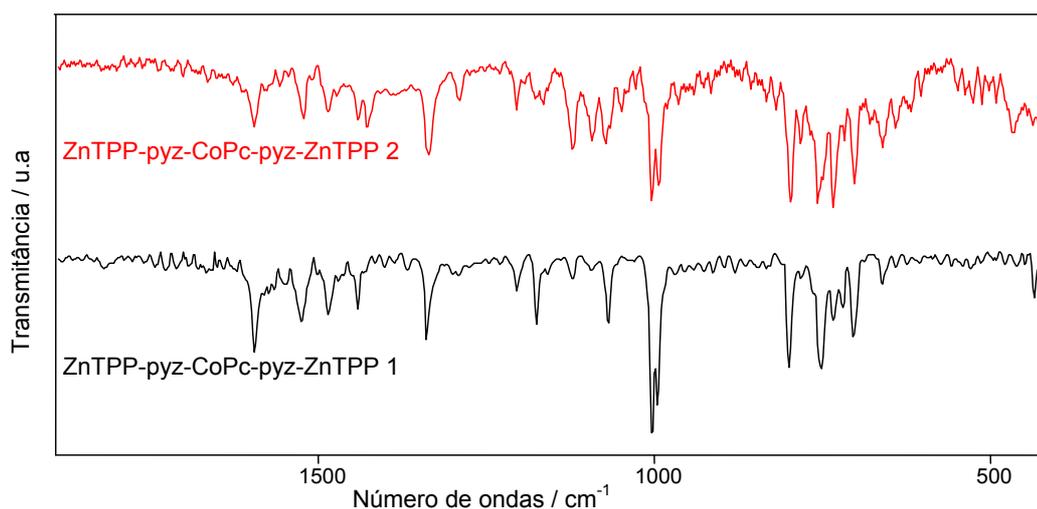


Figura 4-30. Espectros vibracionais para ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 e 2, na região de 2000 a 450 cm^{-1} , referência KBr.

Tabela 4-30. Posição das bandas absorção observadas nos espectros vibracionais do aduto CoPc/pyz e ZnTPP e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).

Bandas observadas/ cm^{-1}				Atribuição Tentativa
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1	ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2	CoPc/pyz	ZnTPP	
1594(55)	1596(47)		1591(29)	Estiramento($-\text{C}=\text{C}-$) _{pirrol}
1525(38)	1522(41)	1522(52)	1525(15)	Estir. Isoindol(Pc) / Estir. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$ (TPP)
1486(34)	1487(36)		1485(35)	$\text{C}=\text{N}$ _{pirrol}
1441(32)	1442(42)		1441(39)	Def. $\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$
1430(7)	1428(46)	1425(43)		Estir. isoindol
1400(8)	1405(15)	1407(20)		
1339(48)	1335(64)	1333(58)		Estir. pirrol
1291(13)	1290(29)	1289(40)	1339(45)	Def. $\text{C}-\text{H}(\text{Pc})$ / Estir. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$
1206(21)	1205(35)		1205(28)	$\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$ (TPP)
1176(40)	1178(27)		1072 (41)	$\text{C}_{\text{meso}}-\text{C}_{\text{fenil}}$ e Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ no plano
1159(12)	1167(67)	1164(28)		Def. $\text{C}-\text{H}$
	1122(61)	1121(71)		Def. $\text{C}-\text{H}$
1094(10)	1093(55)	1089(50)		Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ no plano
1068(39)	1073(57)	1074(37)	1072(41)	Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ no plano
1027(5)	1025(20)	1023(10)		
1005(100)	1004(96)		1001(100)	Estir. $\text{C}-\text{C}$ no plano
996(85)	995(86)		991(90)	Def ang $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ fora plano
	915(23)	914(22)		Def. $\text{M}-\text{Pc}$
799(64)	798(97)		797(91)	Def. pirrol / $\text{C}_\beta-\text{H}$
782(14)	785(57)	777(17)		“Respiração” Benzeno
751(67)	756(98)	755(45)	761(39)	Anel Pc / Def. Ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ fora plano(TPP)
734(38)	734(100)	732(100)	732 (42)	Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ fora do plano(Pc) / Def. pirrol(TPP)
721(31)			716(45)	Def ang $\text{C}-\text{H}_{\text{pirrol}}$ fora plano
706(47)	702(84)		698(80)	

No espectro vibracional observam-se bandas características dos dois macrociclos, apresentadas na tabela 4-30. A única diferença entre os espectros infravermelhos para as duas frações refere-se à intensidade relativa das bandas de absorção.

As diferenças de comportamento entre as duas frações de composição semelhante pode ser devida à possibilidade da existência de isômeros conformacionais com a orientação relativa dos anéis macrociclos diferenciada em relação ao ligante em ponte.

Para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2 investigou-se a estabilidade térmica do complexo que pode ser observada na figura 4-31 através da curva termogravimétrica. Perdas de massa em três eventos podem ser observados, o primeiro, no início da curva corresponde a uma perda de massa 7.59%, se estendendo entre 120 e 375°C, sendo o evento de perda de massa mais pronunciado ocorre entre 120 e 179°C (máx. 164°C). A 375°C inicia-se a perda de massa dos macrociclos, observa-se na curva TG uma perda de massa pronunciada entre 375 e 481°C (máx. 471°C), onde ocorre a decomposição do anel porfirina e ftalocianina. Esta perda de massa estende-se até 538°C (máx. 527°C), devido a contribuição do anel ftalocianina que em sua curva TG (figura 4-22) apresenta o evento atribuído a perda do ligante macrocíclico de forma mais extensa que a ZnTPP.

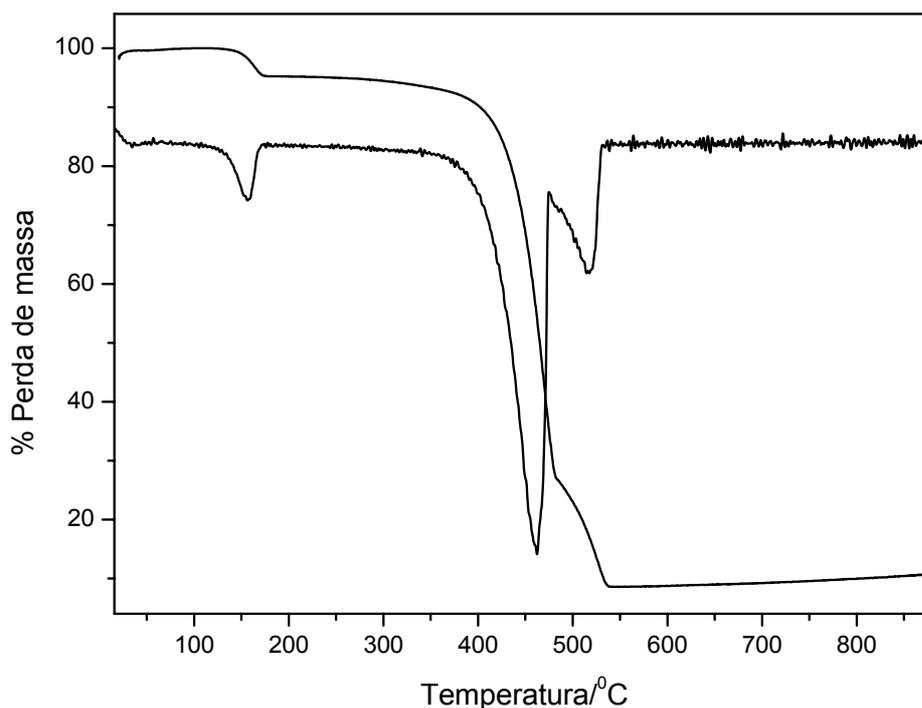


Figura 4-31. Curva termogravimétrica para a ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2, na região de 25 a 900°C.

Tabela 4-31. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2.

ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP*			
Faixa de temperatura /°C.	% perda de massa observada	% perda de massa calculada	Atribuição
120 – 179	4,75	7,67	Perda de duas pirazina C ₈ H ₈ N ₄
179 – 375	2,84		
375 – 538	83,74	83,15	Perda de C ₁₂₀ H ₇₂ N ₁₆
538 – 886	-2,21		Rearranjo do resíduo
886	10,86	10,44	Resíduo Zn ₃ N ₂ e Co ₃ N ₂

* ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP: [C₁₂₈H₈₀N₂₀Zn₂Co]

As perdas de massa observadas encontram-se em boa concordância com os valores calculados, indicando processos onde, primeiramente ocorre a perda do ligante pirazina, seguido da decomposição dos anéis macrociclos.

4.10.2). CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc.

A síntese da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc foi realizada utilizando-se o complexo CoPc e o aduto ZnTPP/pyz, em uma razão de 2:1. Para este complexo misto também foram isoladas mais de uma fração. A tabela 4-32 apresenta os resultados de análise elementar para as frações obtidas na síntese da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc. As duas frações apresentaram resultados de análise elementar muito semelhantes entre si. Os resultados experimental e teórico indicam a formação de um complexo misto com a composição de dois anéis ftalocianina e um anel porfirina.

Tabela 4-32. Resultados de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtidos pela análise elementar das frações de CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc e cálculos teóricos realizados.

		% C	% N	% H
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc.1	Experimental	70,34	16,01	3,52
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2	Experimental	70,32	16,10	3,54
	Calculado	70,17	16,84	3,45

O comportamento eletrônico das duas frações apresentou, entretanto algumas diferenças. A figura 4-32 apresenta os espectros eletrônicos para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 e 2. Nestes espectros, praticamente não são observadas a banda Q do anel ftalocianina, devido a sua reduzida intensidade. Apenas com elevada ampliação da área (anexo na figura) é possível a visualização desta banda.

No espectro da unidade CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 observa-se ainda uma banda de baixa intensidade, em 751nm (não mostrada na figura 4-32). Esta banda como foi dito anteriormente, pode ser associada a forma oxidada do anel ftalocianina. Segundo Baungarten e colaboradores⁴⁴ a ZnTPP em sua forma reduzida também apresenta uma transição eletrônica em torno de 720 nm. Assim esta absorção pode ser um indicativo de transferência eletrônica do anel ftalocianina para o anel porfirínico.

No espectro da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 não são observadas novas bandas na região de 750 nm, entretanto observa um grande deslocamento na posição da banda Q da ftalocianina.

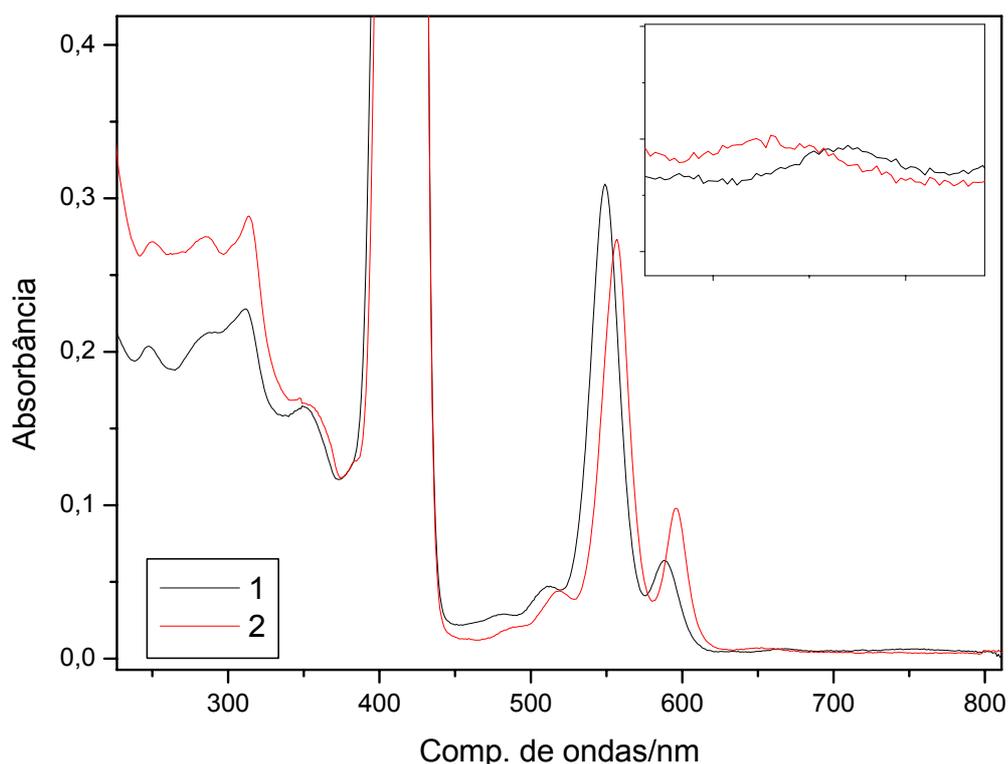


Figura 4-32. Espectros eletrônicos para CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 (1) e 2 (2) da unidade 4, na região de 250 a 800nm, em solução de diclorometano e etanol, respectivamente. (Anexo–bandas Q da CoPc).

O comportamento eletrônico diferenciado das duas frações de composição semelhante pode ser um indicativo de diferentes orientações dos anéis macrocíclos.

Tabela 4-33. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc, CoPc e ZnTPP/pyz.

	Bandas Observadas / nm							
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1*	247	290	311	349	420	548	587	667
ZnTPP/pyz*					418	547	585	
CoPc*			327					661
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2#	250	285	313	356	421	556	595	652
ZnTPP/pyz#					422	556	595	
CoPc#								666

* Soluções em diclorometano.

Soluções em etanol.

Analisando os dados apresentados na tabela 4-33 pode-se observar que as duas frações obtidas apresentam em seus espectros eletrônicos bandas de absorção das principais transições dos dois complexos precursores, ZnTPP/pyz e CoPc. Para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 são observadas as bandas associadas ao anel porfirina em 420, 548 e 587nm, apresentando um deslocamento de 1 a 2nm para a região vermelho do espectro (*red shift*). As bandas geralmente associadas ao anel ftalocianina são observadas a 667nm, também sofrendo um deslocamento de 6nm, para o vermelho. Para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 as bandas do anel porfirina são observadas a 421, 556 e 595nm; observa-se apenas um ligeiro deslocamento de 1nm, para a banda Soret do anel porfirina, para menor comprimento de onda. Já o anel ftalocianina apresenta um deslocamento na posição da banda Q de 14nm para menor comprimento de onda. Também pode ser observada a presença de várias bandas de absorção na região de alta energia, em torno de 250, 290, 310 e 350nm.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 e 2 são apresentados na figura 4-33. No espectro da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 pode-se observar bandas atribuídas dois complexos CoPc e ZnTPP/pyz. As intensidades relativas das bandas dos dois complexos também parecem ser correspondentes, ou seja, as bandas associadas ao anel ftalocianina possuem maior intensidade em relação às bandas associadas ao anel porfirina. Entretanto, no espectro vibracional da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 observa-se predominância das bandas características da ZnTPP. As bandas da CoPc apresentam-se com intensidade muito reduzida.

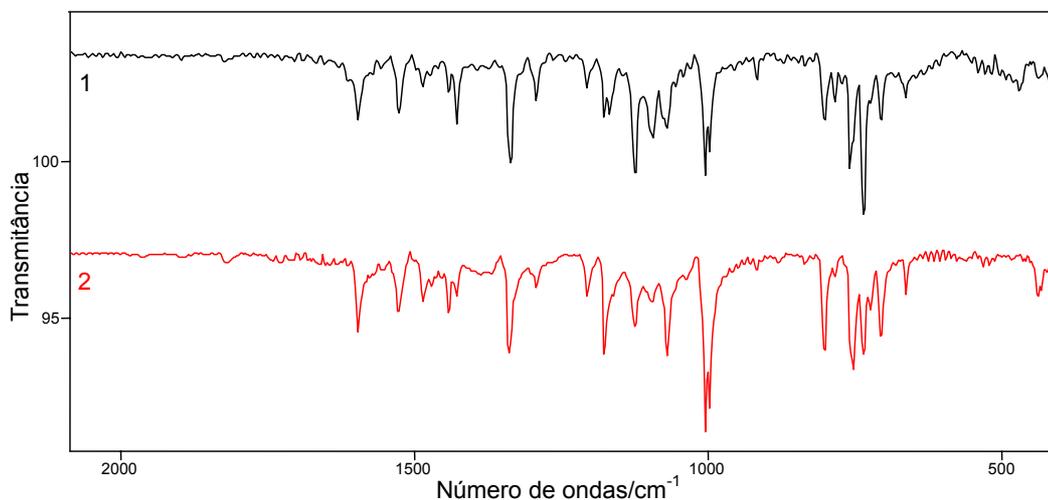


Figura 4-33. Espectros vibracionais para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 (1) e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 (2), na região de 2000 a 450 cm⁻¹, referência KBr.

Tabela 4-34. Posição das bandas de absorção no espectro infravermelho da CoPc e aduto ZnTPP/pyz e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc (região de 450 a 2000 cm⁻¹, referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em percentagem).

Bandas observadas / cm ⁻¹				Atribuição tentativa
CoPc-pyz- ZnTPP-pyz- CoPc 1	CoPc-pyz- ZnTPP-pyz-CoPc 2	CoPc	ZnTPP /pyz	
1595(42)	1594(45)		1593(65)	Estir. (–C=C–) _{pirrol}
1522(37)	1523(33)	1522(52)	1522(19)	Estir. isoindol e Estir. C _α – C _{meso}
1485(21)	1482(28)		1483(40)	C=N _{pirrol}
	1469(19)	1469(15)		Estir. isoindol
1441(24)	1440(34)		1439(43)	Def. C–C _{fenil}
1427(44)	1426(25)	1425(43)		Estir. isoindol
1335(68)	1337(56)	1333(58)	1337(46)	Estir. pirrol e Estir. C _α – C _{meso}
1289(30)	1289(19)	1289(40)		Def. C–H
1203(22)	1202(25)		1202(24)	C–C _{fenil}
1174(40)	1173(56)		1172(55)	
1165(38)		1164(28)		Def. C–H
1121(75)	1121(42)	1121(71)		Def. C–H
1090(53)	1092(28)	1089(50)		Def. ang. C–H no plano
1066(47)	1065(58)		1065(64)	C _{meso} – C _{fenil} / Def. ang. C–H no plano
1002(76)	1001(100)		1000(100)	Estiramento C–C no plano
995(61)	995(87)		993(98)	Def. ang. C–H _{fenil} fora plano
914(17)	916(10)	914(22)		Def. M–Pc
797(41)	798(55)		798(80)	
781(30)		782(27)		“Respiração” Benzeno(Pc) e Def. pirrol / C _β –H(TPP)
755(72)	750(65)	755(45)	751(73)	Anel Pc
733(100)	732(57)	732(100)		Def. ang. C–H fora do plano e Def. ang. C–H _{fenil} fora plano
702(42)	703(47)		703 (53)	
660(28)	659(24)		660(31)	

As frações da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc apresentaram espectros vibracionais semelhantes, com diferenças na intensidade relativa de algumas bandas, principalmente na região de 1400 a 1600 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais mais próximos do centro metálico, como mostra os dados apresentados na tabela 4-34.

A avaliação do comportamento térmico da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc foi verificado através de análise termogravimétrica. A figura 4-34 apresenta a curva TG para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2. Pode-se observar um evento no início da curva TG que ocorre de forma estendida, de 83 a 413°C (máx. 175 e 280°C), onde o composto perde 17,14% de massa. A 413°C inicia-se a perda de material orgânico dos macrociclos, se estendendo até 529°C sendo o evento mais pronunciado entre 413 e 489°C, (máx. 480 e 513°C) com uma perda de 70,89% em massa.

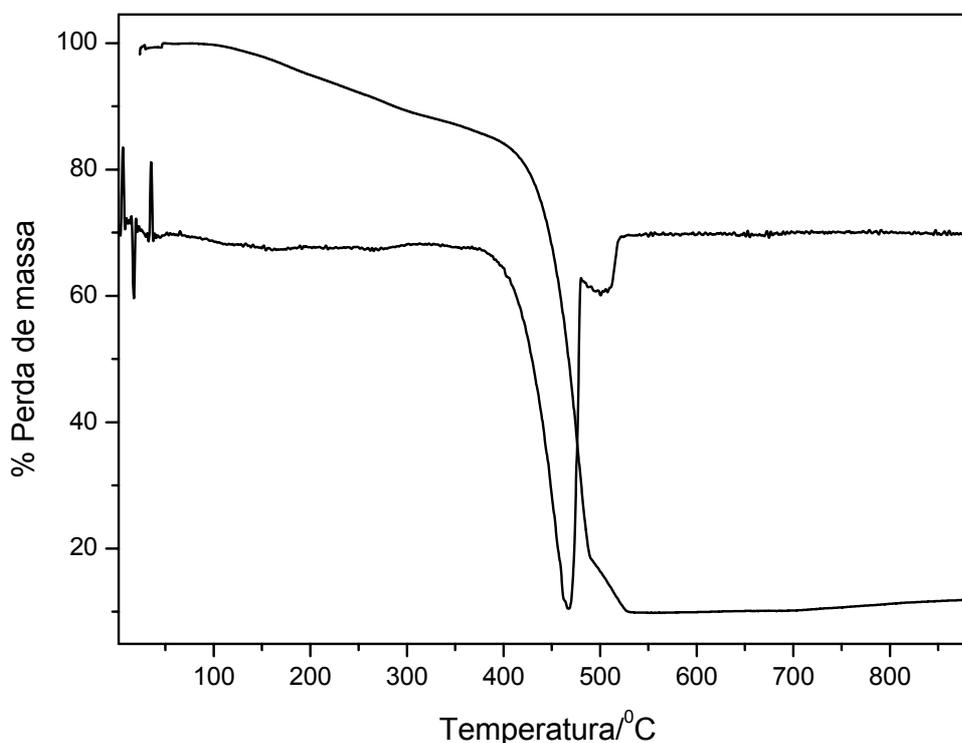


Figura 4-34. Curva termogravimétrica (e primeira derivada) para a CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 , na região de 25 a 900°C.

Os valores de perda de massa, observados na curva TG, assim como as temperaturas de perda de massa e os cálculos realizados estão descritos na tabela 4-35. Analisando os dados apresentados nesta tabela pode-se atribuir algumas perdas de massa observadas na curva TG da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2. A

perda de massa observada no início da curva pode ser atribuída à perda de duas moléculas de pirazina. Embora os cálculos realizados apresentem uma considerável variação, deve-se considerar a curva obtida para esta fração que não apresentou eventos bem definidos. Entre 370 e 530°C é observada a perda de massa do material orgânico dos macrociclos. A CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2 o início desta perda a 413°C, apresenta-se a uma temperatura muito mais elevada do que a temperatura de decomposição dos macrociclos isolados (tabela 4-7 e 4-25, CoPc e ZnTPP/pyz, respectivamente). Porém esta curva não apresenta eventos bem definidos, o que dificulta qualquer consideração sobre o início e final dos eventos observados.

Tabela 4-35. Perda de massa observada e calculada e atribuições para a curva termogravimétrica da CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2.

CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc			
Faixa de temperatura /°C.	% perda de massa observada	% perda de massa calculada	Atribuição
83 – 313	10,76	7,67	Perda de duas pirazina C ₈ H ₈ N ₄
313 – 413	6,38		
413 – 529	70,89	70,03	Perda de C ₁₀₈ H ₆₀ N ₂₀
529 – 887	-2,00		Rearranjo do resíduo
887	11,92	10,69	Resíduo Zn ₃ N ₂ e Co ₃ N ₂

CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc: [C₁₁₆H₆₈N₂₄ZnCo₂]

4.10.3). ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc.

Na síntese do complexo misto ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc foram obtidas 4 frações, com comportamentos espectroscópicos distintos, proveniente da precipitação e do sobrenadante da mistura reacional. Todas as quatro frações apresentaram um comportamento diferenciado com relação aos complexos precursores, e podem ser complexos mistos com composições e arranjos distintos.

Dentre as quatro frações, serão apresentados os resultados daquela que mostrou características mais próximas do produto desejado.

A ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc foi obtida pela purificação do precipitado da mistura reacional, sendo insolúvel em etanol e dicloroetano, e ligeiramente solúvel em diclorometano.

A análise elementar tem sido uma importante ferramenta analítica para a determinação da composição de diversos compostos, entretanto a complexidade dos produtos formados neste trabalho, principalmente para os complexos de zinco, leva a resultados um pouco diferentes do esperado. A tabela 4-36 apresenta os resultados de análise elementar para uma das frações obtidas da síntese da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc e os cálculos teóricos para as composições desta unidade. Apesar das diferenças apresentadas entre as proporções teórica e experimental estes resultados foram os que mais se aproximaram da composição esperada.

Tabela 4-36. Resultados da análise elementar para ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc.

ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc	% C	% N	% H
Calculado	69,71	16,82	3,43
Experimental	68,80	15,88	3,30

No espectro vibracional da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc não são observadas diferenças marcantes entre este e seus precursores. A figura 4-35 apresenta o espectro vibracional da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc como também os espectros da ZnPc e ZnTPP/pyz para comparação. Nestes espectros não se observa nem o deslocamento nem o surgimento de novas bandas, apresentando-se como a soma dos espectros da ZnTPP/pyz e ZnPc. Entretanto, observando-se os valores de intensidade relativa na tabela 4-35, pode se observar que os modos vibracionais relativos ao anel porfirínico apresentam maior intensidade relativa em relação aos modos vibracionais do anel ftalocianina.

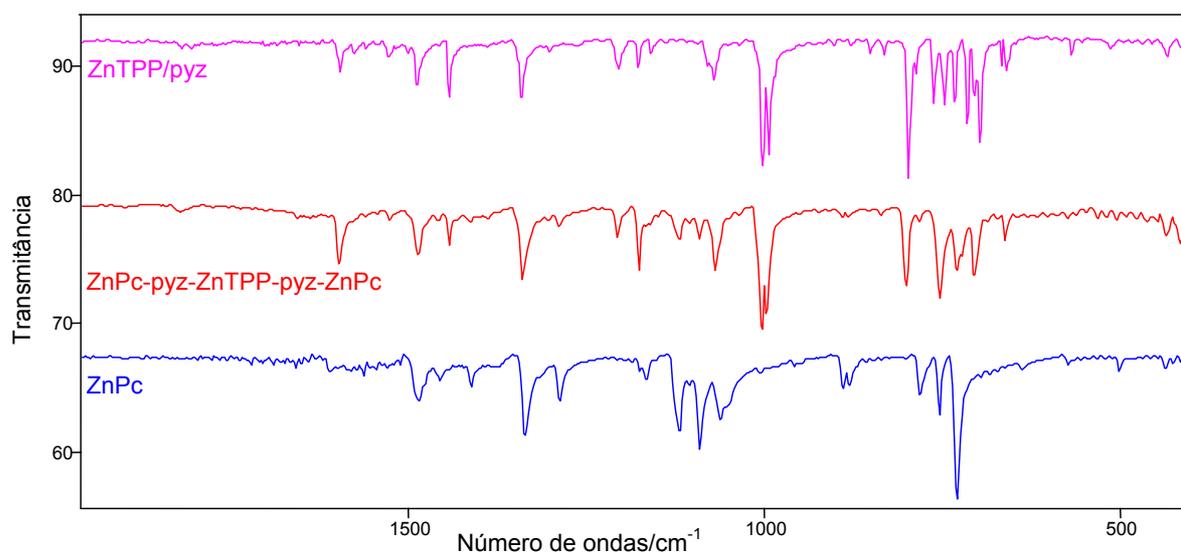


Figura 4-35. Espectros vibracionais da unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, ZnTPP/pyz e ZnPc na região de 2000 a 450 cm⁻¹, referência KBr.

Tabela 4-37. Posição das bandas observadas no espectro vibracional do aduto ZnTPP/pyz e ZnPc e da unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em porcentagem).

Bandas observadas / cm^{-1}			Atribuição tentativa
ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc	ZnPc	ZnTPP/pyz	
1594(46)		1593 (65)	Estir. ($-\text{C}=\text{C}-$) _{pirrol}
1523(11)		1522 (19)	Estir. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$
1484(40)	1483(33)	1483 (40)	Est. Isoindol(Pc) / $\text{C}=\text{N}$ _{pirrol} (TPP)
	1456(14)		Estir. isoindol
1439(32)		1439 (43)	Def. $\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$
1410(12)	1409(19)		Estir. isoindol
1336(59)	1333(55)	1337 (46)	Est. pirrol(Pc)/est. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$ (TPP)
1285(16)	1285(28)		Def. $\text{C}-\text{H}$
1203(25)		1202 (24)	$\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$
1174(52)		1172 (55)	
1156(16)	1164(18)	1157 (24)	Def. $\text{C}-\text{H}$
1117(27)	1117(52)		Def. $\text{C}-\text{H}$
1090(26)	1088(66)		Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ _{no plano}
1067(52)		1065 (64)	$\text{C}_{\text{meso}}-\text{C}_{\text{fenil}}$ / Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ _{no plano}
1000(100)		1000 (100)	Estir. $\text{C}-\text{C}$ _{no plano}
994(87)		993 (98)	Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ _{fora plano}
889(9)	887(24)		Def. $\text{M}-\text{Pc}$
879(9)	878(23)		Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ _{fora do plano}
797(64)		798 (80)	Def. pirrol / $\text{C}_\beta-\text{H}$
781(12)	780(29)		“Respiração” Benzeno
752(74)	752(39)	751 (73)	Anel Pc / Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ _{fora plano} (TPP)
727(52)	727(100)	720 (37)	Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ _{fora do plano} (Pc)/ Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{pirrol}}$ _{fora plano} (TPP)
701(56)		703 (53)	
659(27)		660 (31)	

O espectro eletrônico para a ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc é apresentado na figura 4-36. Neste espectro pode-se observar a presença das bandas do anel ftalocianina em 349 e 671nm, e do anel porfirina em 419, 549 e 588nm. Observa-se também o surgimento de novas bandas a 283 e 312nm. Estas novas bandas podem estar associadas a uma fraca interação entre os anéis macrociclos. Não foi observado deslocamento considerável na posição das bandas características dos dois macrociclos. Somente um deslocamento para a região azul do espectro de 8nm (*Blue Shift*) para a banda B do anel ftalocianina, e um ligeiro deslocamento de 1 a 3 nm (*Blue Shift*) para as bandas associadas ao anel porfirínico. Estas ligeiras mudanças no espectro eletrônico pode ser um indicativo de que a estrutura formada pela unidade nesta composição não favorece uma intensa comunicação eletrônica entre os anéis macrociclos.

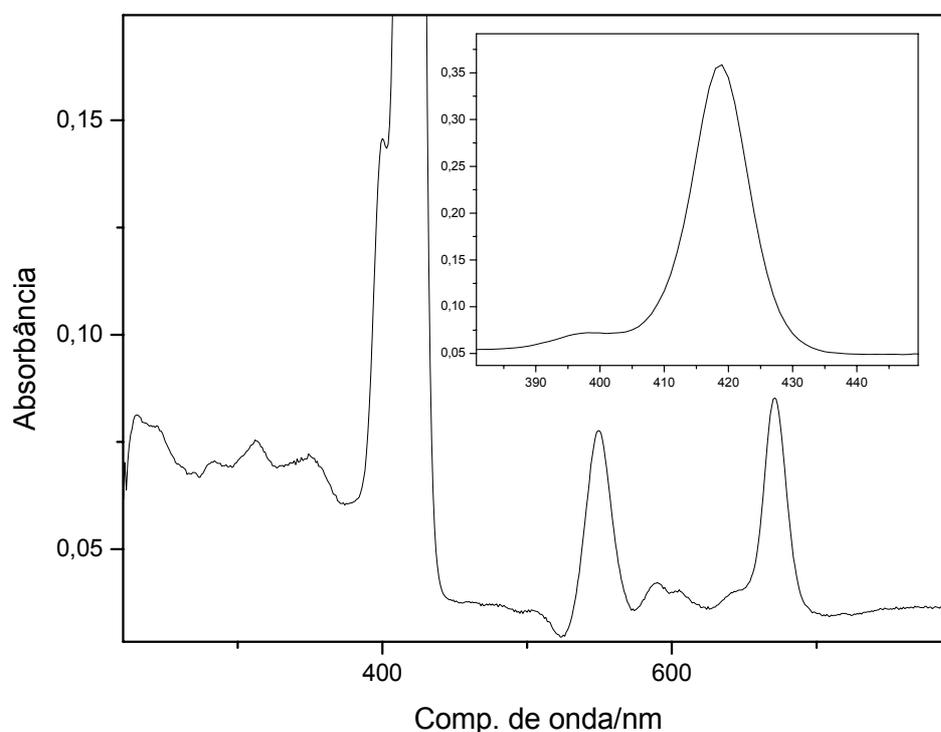


Figura 4-36. Espectro eletrônico para a ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, na região de 250 a 800nm, em solução de diclorometano.

Tabela 4-38. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, ZnPc e ZnTPP/pyz.

Bandas Observadas / nm							
ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc *	283	312	349	419	549	588	671
ZnTPP/pyz*				418	547	585	
ZnPc*			341				670

* Solução em diclorometano.

Observou-se que tanto o espectro eletrônico quanto o espectro vibracional da ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc apresentaram-se como a soma dos espectros dos dois complexos precursores. Estes resultados diferem do esperado, entretanto, Than-Thi e colaboradores⁴⁵ observaram que para sistemas mistos ZnPctBu–O–ZnTPP, os espectros eletrônicos dos complexos mistos formados não apresentavam deslocamentos na posição das bandas de absorção em relação aos espectros dos macrociclos isolados mas apenas um ligeiro decréscimo da intensidade da banda Soret da ZnTPP. Os resultados obtidos podem estar associados a uma estrutura simétrica dos anéis macrociclos de forma a não favorecer a transferência eletrônica entre os dos anéis.

4.10.4). ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP.

A ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP foi isolada a partir do sobrenadante de síntese, mostrando-se solúvel em etanol. Diferentemente da unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc o espectro eletrônico da ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP (figura 4-37 e tabela 4-39) apresentou um comportamento diferenciado na região do visível. Pode-se observar as bandas associadas aos dois complexos precursores; as bandas da ZnTPP em 422, 557 e 595nm e as bandas da ZnPc em 342 e 666nm. Neste sistema também não se observou um deslocamento significativo na posição das bandas associadas aos macrociclos, somente um pequeno deslocamento nas bandas Q da ZnPc e ZnTPP de 1nm com intensificação da banda B da ZnPc. Contudo, observa-se o surgimento de uma banda entre as bandas Q da ZnTPP, em 577nm, conferindo à região de 550 a 600nm um formato alargado. Uma observação interessante neste espectro vem do aumento de intensidade e deslocamento da banda em 625 nm. Nas metaloftalocianinas as bandas nesta região aparecem como um ombro (605 e 647nm no caso da ZnPc) e são atribuídas ao modo vibrônico Q₀₁ do anel

ftalocianina, entretanto, como podemos notar pela figura a intensidade desta banda em relação ao modo Q_{00} do anel, mostra-se bem significativa. Conjugado ao aumento significativo de intensidade e pronunciado deslocamento da banda em 625 nm tem-se o surgimento de uma banda em 577 nm. Estas transições podem estar associadas a inserção de novos níveis eletrônicos no complexo misto formado, ou ainda ao desdobramento dos níveis duplamente degenerados nos anéis macrociclos.

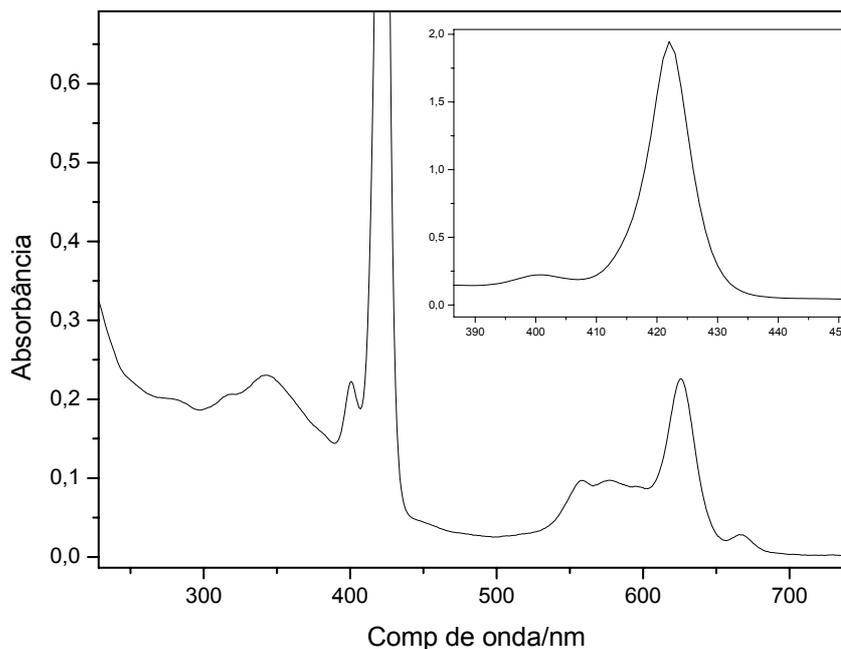


Figura 4-37. Espectro eletrônico para a ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, na região de 250 a 800nm, em solução de etanol.(Anexo – Banda Soret da ZnTPP)

Tabela 4-39. Posição das bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos da ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP , ZnPc/pyz e ZnTPP.

	Bandas Observadas / nm							
ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP *	318	342	422	557	577	595	625	668
ZnPc/pyz*		341						667
ZnTPP*			422	556		596		

*soluções em etanol.

O espectro na região do infravermelho (figura 4-38 e tabela 4-40) mostrou-se muito semelhante ao espectro da ZnTPP, com ligeiras mudanças apenas na região

de 700 a 800 cm^{-1} . Analisando os dados da tabela 4-40 não se observa deslocamentos nas posições das bandas quando comparadas aos macrociclos precursores, tampouco o surgimento de novas bandas entretanto, neste caso também foram observadas mudanças nas intensidades relativas das bandas indicativo de mudança do ambiente químico.

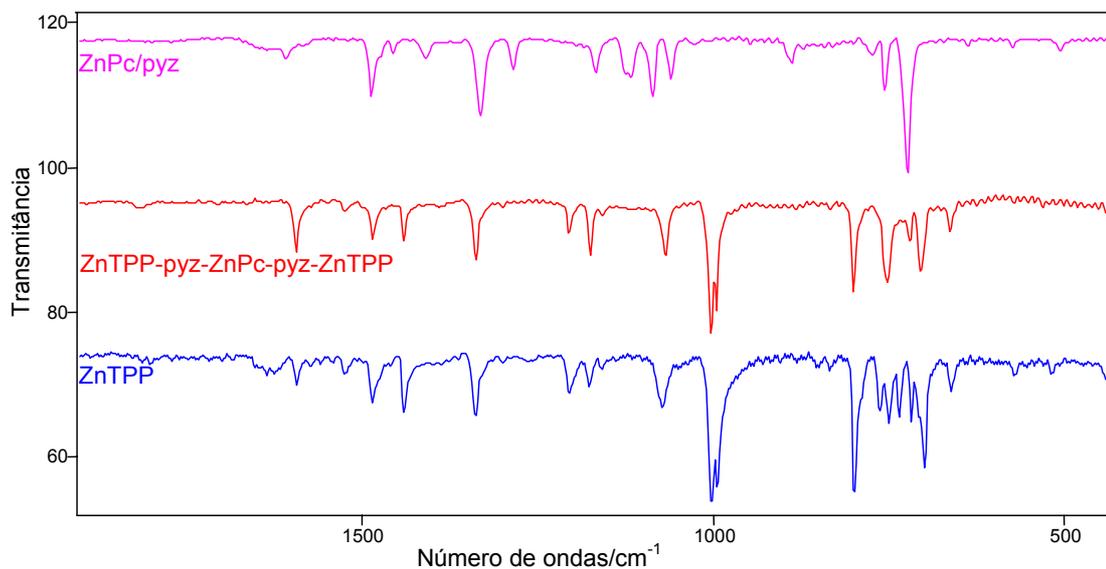


Figura 4-38. Espectros de absorção na região do infravermelho da unidade ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, ZnPc e ZnTPP na região de 2000 a 450 cm^{-1} , referência KBr.

Tabela 4-40. Posição das bandas observadas no espectro vibracional do aduto ZnPc/pyz e ZnTPP e da unidade ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP (região de 450 a 2000 cm^{-1} , referência KBr. Os números entre parênteses representam as intensidades relativas das bandas, dadas em porcentagem).

Bandas observadas/ cm^{-1}			Atribuição Tentativa
ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP	ZnTPP	ZnPc/pyz	
1594(42)	1591(29)		Estir. ($-\text{C}=\text{C}-$) _{pirrol}
1525(10)	1525(15)		Estir. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$
1484(30)	1485(35)	1487(43)	Estir. isoindol e $\text{C}=\text{N}$ _{pirrol}
1440(32)	1441(39)		Def. $\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$
1410(12)		1410(15)	Estir. isoindol
1339(47)	1339(45)	1331(57)	Estir. pirrol e Estir. $\text{C}_\alpha-\text{C}_{\text{meso}}$
1206(26)	1205(28)		$\text{C}-\text{C}_{\text{fenil}}$
1175(42)	1176 (20)		
1158(13)		1167(26)	Def. $\text{C}-\text{H}$
		1115(29)	Def. $\text{C}-\text{H}$
			Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{TPP}}$ no plano e
1067(42)	1072(41)	1085(44)	$\text{C}_{\text{meso}}-\text{C}_{\text{fenil}}$ /Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{Pc}}$ no plano
1003(100)	1001(100)		Estir. $\text{C}-\text{C}$ no plano
995(84)	991(90)		Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ fora plano
		887(19)	Def. $\text{M}-\text{Pc}$
798(70)	797(91)		Def. pirrol / $\text{C}_\beta-\text{H}$
750(62)	761(39)	753(38)	Anel Pc e Def. ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{fenil}}$ fora plano
721(31)	716(45)	722(100)	Def. ang. $\text{C}-\text{H}$ fora do plano e
			Def. Ang. $\text{C}-\text{H}_{\text{pirrol}}$ fora plano
706(55)	698(80)		
663(25)			

Os resultados de análise elementar para a unidade ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, apresentam-se na tabela 4-41, entretanto os resultados não são conclusivos

diferindo muito dos resultados esperados. Este resultado poderia indicar a presença de impurezas na amostra, entretanto quando submetida à análise por cromatografia de camada delgada não se observa a presença de nenhuma outra espécie nesta amostra.

Tabela 4-41. Resultados da análise elementar para a ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP.

ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP	% C	% N	% H
Calculado	73,31	18,71	3,85
Experimental	77,61	10,88	4,79

4.10.5). Comparação de algumas Propriedades dos Complexos Mistos

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou-se de extrema importância para selecionar entre as diversas frações de síntese dos complexos mistos. Entretanto esta técnica associada a outras técnicas como, por exemplo, a espectroscopia eletrônica, revelou informações mais precisas acerca da composição destes complexos. Foram observados, entre as frações analisadas, diferentes comportamentos eletrônicos, que pode indicar interação distinta entre os macrociclos. A tabela 4-42 apresenta um resumo das propriedades das unidades obtidas.

Tabela 4-42. Resumo de algumas propriedades dos complexos mistos de ftalocianina e porfirina metálicas.

Solubilidade.			
	Etanol	Dicloroetano	Diclorometano
ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc	I	I	PS
ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP	S	S	S
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1	S	S	S
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2	I	S	S
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1	I	S	S
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2	S	S	S
Ultravioleta-Visível.			
ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc	Deslocamento de 8nm para a banda B da ZnPc e de 1 a 3nm para as bandas da ZnTPP/pyz (<i>Blue Shift</i>) Banda Q da ZnPc não é afetada. Presença de bandas a 283, 312 e 349nm.		
ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP	Deslocamento de 1nm para a banda Q da ZnPc/pyz e ZnTPP. Surgimento de uma nova banda em 570nm e intensificação da banda em 625nm. Presença de bandas a 318 e 342nm.		
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1	Ligeiro deslocamento na posição das bandas da ZnTPP. Deslocamento na posição da banda Q da CoPc/pyz de 16nm (<i>Blue Shift</i>). Presença de bandas a 261, 312 e 347nm.		
ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2	Deslocamento de 5nm (<i>Red Shift</i>) para a banda Q da CoPc/pyz. Pequeno deslocamento nas bandas da ZnTPP. Presença de bandas a 261, 310 e 350nm.		
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1	Deslocamento de 6nm para a banda Q da CoPc. Deslocamento de 1 a 2nm para as bandas da ZnTPP (<i>Red Shift</i>). Presença de bandas a 247, 290, 311 e 349nm.		
CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2	Deslocamento de 1nm para a banda Soret da ZnTPP/pyz e de 14 nm para a banda Q da CoPc (<i>Blue Shift</i>). Presença de bandas a 250, 285, 313 e 356nm.		

A síntese dos complexos mistos formados por metalofteralocianinas e metaloporfirinas apresentou, após a purificação, 16 frações com distintos comportamentos e composições. Dentre estas 16 frações havia frações compostas apenas pelos macrociclos precursores e frações compostas por misturas dos macrociclos. Deve-se considerar a possibilidade de formação de outras estruturas como, por exemplo: MPC-pyz-MPC-pyz-MTPP, que levaria aos mesmos resultados de composição das unidades desejadas (MPC-pyz-MTPP-pyz-MPC).

Ainda é possível a formação de isômeros conformacionais gerados pela posição do ligante pirazina (figura 4-39). Esta possibilidade parece ser a apresentada pelas duas frações dos complexos mistos CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP. Analisando as duas frações obtidas para cada unidade observa-se um distinto comportamento eletrônico e vibracional, porém a composição elementar destas frações apresenta resultados muito próximos. A formação de isômeros conformacionais poderá afetar o comportamento eletrônico do complexo misto, devido a interação distinta entre os níveis eletrônicos dos complexos e do ligante pirazina em diferentes orientações.

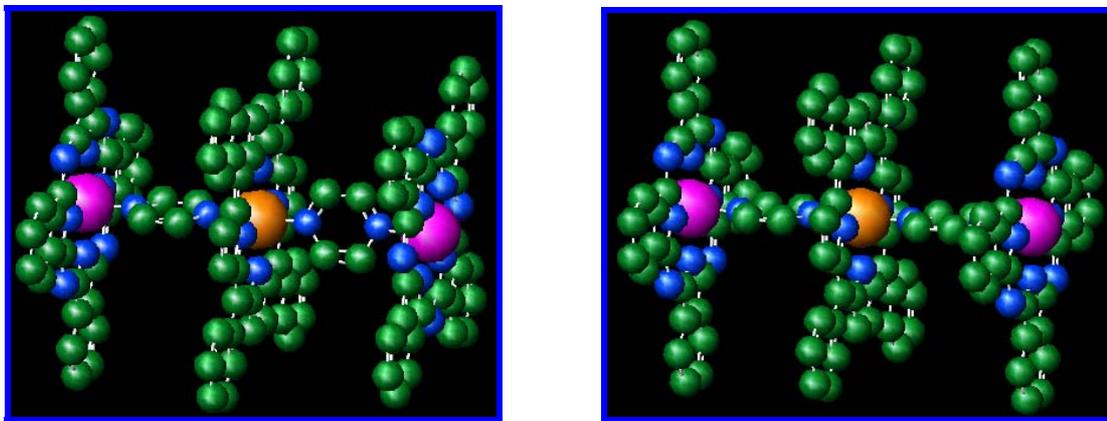


Figura 4-39. Isômeros conformacionais para o complexo misto CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc.

Comparando-se as unidades ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 2, que apesar da diferença na composição as duas apresentam solubilidade semelhante e um comportamento eletrônico onde observa-se um maior efeito sobre a banda Q do anel ftalocianina, com ambas apresentando um deslocamento para região azul do espectro.

Na tabela 4-42 também se pode observar que os complexos mistos ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 2 e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc 1 apresentaram

comportamento eletrônico e de solubilidade semelhantes entre si. Estes resultados podem levar a consideração de que o principal efeito sobre o comportamento eletrônico das unidades seja a orientação relativa do ligante em ponte.

Não foi observada uma correlação entre o comportamento eletrônico as unidades ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP e ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP 1 ou CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc. Este fato indica que o íon metálico no anel ftalocianina pode exercer um papel importante no comportamento eletrônico destes compostos.

5). Conclusão

As sínteses das ftalocianinas de zinco e cobalto e tetrafenilporfirina de zinco apresentaram grande variedade de subprodutos sendo necessárias várias etapas de purificação. Após a purificação, os produtos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e análise térmica e elementar.

A polaridade do solvente possui pouco efeito sobre as posições das bandas do macrociclos, provocando pequenos deslocamentos. Estes deslocamentos foram um pouco mais marcantes para a tetrafenilporfirina de zinco.

A síntese dos adutos das ftalocianinas de zinco e cobalto com a pirazina levou a formação de produtos com diferentes composições. A coordenação do ligante axial não afetou a posição das bandas Q ou B indicando que não houve mudança marcante na simetria dos complexos.

O aduto da tetrafenilporfina de zinco com a pirazina foi sintetizado por uma adaptação do método de Hanack³⁵, verificou-se que esta metodologia foi mais eficiente do que a metodologia relatada por Collmann²⁵. Este método produziu um maior rendimento sem a formação de subprodutos.

Os adutos apresentaram alta estabilidade térmica sendo que a CoPc/pyz apresenta maior estabilidade térmica em relação a perda do ligante axial do que a ZnPc/pyz. Entretanto os complexos de zinco apresentam maior estabilidade térmica quanto à perda do ligante macrocíclico. A perda do ligante axial ocorreu na faixa de temperatura de 34 a 193°C para a ZnPc/pyz; 39 a 255°C para a CoPc/pyz e 117 a 362°C para a ZnTPP/pyz. Observou-se também que a presença do ligante axial não afeta a estabilidade térmica do anel macrociclo. A análise por calorimetria exploratória diferencial demonstrou que o processo de decomposição dos três adutos estudados ocorre por diferentes mecanismos.

A síntese dos complexos mistos das ftalocianinas de cobalto e zinco com a tetrafenilporfirina foi realizada sob condições brandas pela primeira vez. Foram obtidas duas séries com duas seqüências diferentes dos anéis macrociclos: ZnPc-pyz-ZnTPP-pyz-ZnPc, ZnTPP-pyz-ZnPc-pyz-ZnTPP, ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP

e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc. A síntese dos complexos mistos, entretanto levou a obtenção de diversas frações, com comportamentos distintos.

Foi possível isolar isômeros conformacionais para os complexos mistos contendo ftalocianina de cobalto, com solubilidade e comportamento eletrônico diferenciado.

A perda do ligante pirazina ocorre em uma faixa de temperatura maior para os complexos mistos de ZnTPP-pyz-CoPc-pyz-ZnTPP e CoPc-pyz-ZnTPP-pyz-CoPc quando comparado aos adutos isolados. Entretanto, a decomposição dos anéis macrociclos, ocorre em um intervalo menor de temperatura do que os complexos isolados.

A utilização de centros metálicos diferentes nos macrociclos demonstrou um efeito no mecanismo e intensidade da comunicação eletrônica entre os anéis macrociclos. Entretanto a seqüência dos anéis macrociclos parece não exercer forte influência sobre as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados, mas a orientação relativa entre os macrociclos e o ligante em ponte pode afetar significativamente a comunicação eletrônica entre os anéis.

Os resultados relatados neste trabalho são pioneiros, permitindo a partir de agora, amplo horizonte de possibilidades para futuros trabalhos, uma vez que a rota sintética para obtenção dos complexos mistos, assim como algumas de suas propriedades foram determinadas.

6). Referências Bibliográficas

- 1) Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.; *Phthalocyanines Properties and Applications*; V 1-3, V.C.H. Publishers, New York, 1989.
- 2) Dent, C.E.; Lintead, R.P.; Lowe, A.R.; *J. Chem. Soc.*; 1033; 1934.
- 3) Groves, J.T.; Nemo, T.E.; Myers, R.S.; "Hydroxylation and epoxidation catalysed by iron-porphine complexes oxygen-transfer from iodosylbenzene"; *J. Am. Chem. Soc.*; **101**; 1032; 1979.
- 4) Zhang, G.D., Harada, A., Nishiyama, N., et al. "Polyion complex micelles entrapping cationic dendrimer porphyrin: effective photosensitizer for photodynamic therapy of cancer"; *J. Control Release*; **9**; 141-150; 2003;
- 5) James, D.A., Swamy, N., Paz, N., et al. "Synthesis and estrogen receptor binding affinity of a porphyrin-estradiol conjugate for targeted photodynamic therapy of cancer"; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*; **9**; 2379-2384; 1999;
- 6) Ion, R.M., Petre, G.; "Cancer Photodynamic therapy using as drugs some porphyrin compounds"; *Rev. Chim-Bucharest*; **47**; 113-119; 1996;
- 7) Wohrle, D., Wendt, A., Weitemeyer, A., et al. "Metal-Chelates of Porphyrin Derivatives as Sensitizers in Photooxidation Processes of Sulfur-Compounds and in Photodynamic Therapy of Cancer"; *Russ. Chem. B*; **43**; 1953-1964; 1994.
- 8) Kumar, R.K.; Balasubramanian, S.; Goldberg, I.; "Supramolecular multiporphyrin architecture. Coordination polymers and open networks in crystals of tetrakis(4-cyanophenyl) and tetrakis(4-nitrophenyl)metalloporphyrin"; *Inorg. Chem.*; **37**; 1998; 541.
- 9) Mu, X.H.; Schultz, F.A.; "Preparation and characterization of a layered molybdenum phosphate with Mo-Mo bonds"; *Inorg. Chem.*; **29**, 2879; 1990.
- 10) Kalyanasundaram, K.; "Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes"; Academic Press; 626p; 1992; London; Bibliografia p 372-388.
- 11) Kobel, W.; Hanack, M.; "Bisaxially coordinated (phthalocyaninato) ruthenium (ii) compounds"; *Inorg. Chem.*; **25**; 103-107; 1986.
- 12) Diel, B.N.; Inabe, T.; Jaggi, N.K.; Lyding, J.W.; Schneider, O.; Hanack, M.; Kannewurf, C.R.; Marks, T.J.; Schwartz, L.H.; "Cofacial assembly of

metallomacrocycles as an approach to controlling lattice architecture in low-dimensional molecular solids"; *J. Amer. Chem. Soc.*; **106**; 3207-3214; 1984.

13) Tsuda, A.; Osuka, A.; "Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared"; *Science*, **293**, 79-82, 2001.

14) Tans, S.J.; Miedema, R.; Geerligs, L.J.; Dekker, C.; "Electrical transport in monolayers of phthalocyanine molecular wires and afm imaging of a single wire bridging two electrodes, *Synth. Met.*, **84**(1-3), 733-734, 1997.

15) Segawa, H.; Wu, F.P.; Nakayama, N.; Maruyama, H.; Sagisaka, S.; Fujitsuka, M.; Shimidzu, T.; "Approaches to conducting polymer devices with nano-structure: electrochemical construction of one and two dimensional porphyrin oligothiophene copolymers"; *Synth. Met.*; **71**; 2151-2154; 1995.

16) Segawa, H.; Shimidzu, T.; "Porphyrin arrays connected with molecular wire"; *Thin Solid. Films*; **273**; 14-19; 1996.

17) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; "Metalloporphyrins with unusual geometries: mono, di triatom bridged porphyrin dimmers"; *J. Am. Chem. Soc.*; **103**; 3328-3341, 1981.

18) Buchler, J.W.; De Cian, A. Fischer, J.; Kihn-Botulinski, M.; Weiss, R.; "Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 46. Europium(III) bis(octaethylporphyrinate), a lanthanoid porphyrin sandwich with porphyrin rings in different oxidation states, and dieuropium(III) tris(octaethylporphyrinate)"; *Inorg. Chem.*; **27**; 339-345; 1988.

19) Buchler, J.W.; Scharbert, B.; "Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 50. Redox potentials of sandwich like metal bis(octaethylporphyrinates) and their correlation with ring-ring distances" *J. Am. Chem. Soc.*; **110**, 4272-4276; 1988.

20) Hanack, M.; Deger, S.; Lange, A.; Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes; *Coord. Chem. Rev.*; **83**, 115-136; 1988.

21) Marvaud, V.; Launay, J.P.; "Control of intramolecular electron transfer by protonation: oligomers of ruthenium porphyrins bridged by 4,4-azopyridine", *Inorg. Chem.*; **32**; 1376-1382; 1993.

22) Dreben, M.; Hanack, M.; Hirsch, A.; Thies, R.; "Studies of electrical conductivity in axially bridged phthalocyanine compounds"; *Synth. Met.*; **41-43**; 2609-2613; 1991.

- 23) Collman, J.P.; Mcdevitt, J.T.; Yee, G.T.; Zisk, M.B.; "Optical and conductive properties of pyrazine bridged iron, ruthenium and osmium octaethylporphyrin coordination polymers", *Synth. Met.*; **15**; 129-140; 1986.
- 24) Shimidzu, T.; "Porphyrin arrays with molecular wire"; *Synth. Met.*; **81**; 235-241; 1996.
- 25) Collman, J.P.; Mcdevitt, J.T.; Leidner, C.R.; Yee, G.T.; Torrance, J.B.; Little, W.A.; "Synthetic, electrochemical, optical and conductivity studies of coordination polymers of iron, ruthenium and osmium octaethylporphyrins"; *J. Am. Chem. Soc.*; **109**; 4606-4614; 1987.
- 26) Than-Thi, T.H.; "Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties"; *Coord. Chem. Rev.*; **160**; 53-91; 1997.
- 27) Kadish, K.M.; Moninot, G.; Hu, Y.; Dubois, D.; Ibnifassi, A.; Barbe, J.M.; Guillard, R.; "Double-decker actinide porphyrins and phthalocyanines. synthesis and spectroscopy characterization of neutral, oxidized and reduced homo- and heteroleptic complexes"; *J. Am. Chem. Soc.*; **115**; 8153-8166, 1993.
- 28) Chabach, D.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R.; Bibout, M.M.; "Mixed metal triple-decker sandwich complexes with porphyrin/phthalocyanine/porphyrin ligand system"; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **35**(8); 898-899; 1996
- 29) Than-Thi, T.H.; Mattioli, T.; Chabach, D.; Weiss, R.; De Cian, A.; Hole localization or deslocation? an optical, raman and redox study of lanthanide porphyrin-phthalocyanine sandwich-type heterocomplexes, *J. Phys. Chem.*, **98**(34), 8279-8288, 1994.
- 30) Li, J.; Diers, J.R.; Seth, J.; Yang, S.I.; Bocian, D.F.; Holten, D.; Lindsey, J.S.; "Synthesis and properties of star-shaped multiporphyrins-phthalocyanines light harvesting arrays"; *J. Org. Chem.*; **64**; 9090-9100; 1999.
- 31) 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. Commun.*; **16**; 1239-1241; 1986.

- 32) Kirin, I.S.; Moskalev, P.N.; Maskashev, Y.A.; "New complexes of phthalocyanine with rare-earth elements", *Rus. J. Inorg. Chem.*, **12**(3), 369, 1967.
- 33) Lindsey, J.; Schreiman, I.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Margueretaz, A.M.; "Rothermund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrin under equilibrium conditions"; *J. Org. Chem.*; **52**; 827-836; 1987.
- 34) Rothermund, P. Menotti, A.R.; "Porphyrin studies V: the metal complex salts of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tetraphenylporphine"; *J. Am. Chem. Soc.*; **70**; 1808-1812; 1948.
- 35) Schneider, O.; Hanack, M.; "Axial polymerisiertes (phthalocyaninato) eisen (ii) mit pirazin, 4,4-bipiridin, 1,4- diisocyanobenzol oder 1,4- diazabicyclo [2,2,2] octan als bruckenliganden"; *Chem. Beris.*; **116**, 2088, 1983.
- 36) De Cian, A. Moussavi, M.; Fisher, J.; Weiss, R.; "Synthesis, structure, and spectroscopic and magnetic properties of lutetium(III) phthalocyanine derivatives: $\text{LuPc}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ and $[\text{LuPc}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ "; *Inorg. Chem.*; **24**; 3162; 1985.
- 37) Shriver, D.F., Atkins, P.W.; "Química Inorgânica"; 3ª ed.; Ed. Bookman; 2003; São Paulo; pág. 198.
- 38) Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.; "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity"; 4ª Ed.; Harpen Collins College Publishers; 1993; New York.
- 39) Gaffo, L; Constantino, C.J.L.; Moreira, W.C.; Aroca, R.F.; Oliveira Jr., O.N.; "Vibrational spectra and surface-enhanced ressonance raman scathering of palladium phthalocyanine evaporated films" ; *J. Raman Spec.*; **33**, 833-837, 2002.
- 40) Rothermund, P.; "A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphyrin"; *J. Am. Chem. Soc.*; **58**; 625-627; 1936.
- 41) Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; 3ª ed.; 1986, 218-221.
- 42) Bueno, W.A.; "Manual de Espectroscopia vibracional"; Ed. McGraw-Hill; 1989.
- 43) Haines, P.J.; "Principles of Thermal Analysis and Calorimetry"; Ed. R.S.C. Paperbacks; 2002; Reino Unido.

- 44) Pawlik, J.; Gherghel, L.; Karabunarliev, S.; Baungarten, M.; "Characterization of reduced porphyrinatozinc(II) complexes by EPR/ENDOR/TRIPLE and optical absorption spectroscopy", *Chem. Phys.*, **221**, 121-133; 1997.
- 45) Than-Thi, T.H.; Desforge, C.; Thiec, C.; Gaspard, S.; "Singlet-singlet and triplet-triplet intramolecular transfer processes in a covalently linked porphyrin-phthalocyanine heterodimer"; *J. Phys. Chem.*; **93**; 1226; 1989.
- 46) Guimarães, C.A.; *Estudo do Efeito das Condições de Armazenamento de Rutenioporfirinas e suas Atividades Catalíticas*; São Carlos; Programa de Pós-graduação em Química; 2002; Dissertação de mestrado, 129p.
- 47) Neri, C.R.; *Sistemas Porfirínicos e Terras Raras. Transferência de Energia*; Ribeirão Preto; Programa de Pós-graduação em Ciências: área de química; 1999; Dissertação de mestrado; 76p.
- 48) Ewing, G.W.; *Métodos Instrumentais de Análise química*; 2ª ed.; Ed. Edgard Blucher; São Paulo; 1980.
- 49) Gaffo, L.; *Síntese, Caracterização e Formação de Filmes Langmuir-Blodgett das Ftalocianinas de Itérbio e Samário*; São Carlos; Programa de Pós-graduação em Química; 1998; Dissertação de mestrado; 91p.
- 50) Skoog, D.A.; Holler, E.J.; Nieman, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*; 5ª ed.; Saunders College Publishing; 1998.
- 51) Pagliari, S.A.; *Síntese, Caracterização e Investigação do Comportamento da ftalocianina de Nióbio em Solução*; São Carlos; Programa de Pós-graduação em Química; 1999; Dissertação de mestrado; 163p.
- 52) Barbosa, C.A.; *Imobilização de Ftalocianinas Metaladas em Hidróxidos Duplos Lamelares: Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica*; São Paulo; Programa de Pós-graduação em Química; 2004; Tese de doutorado; 165p.
- 53) Lever, A.B.P.; Pickens, S.R.; Minor, P.C.; Licoccia, S.; Ramaswamy, B.S. & Magnell, K.; "Charge-transfer spectra of phthalocyanines: correlation with electrode potentials"; *J. Am. Chem. Soc.*; **103**; 6800-6806; 1981.
- 54) Adler, A.D.; Longo, F.R.; Shergalis, W.; "Mechanistic investigations of porphyrin syntheses. Preliminary studies of ms-tetraphenylporphyrin"; *J. Org. Chem.*; **86**; 3145-3149; 1964.

- 55) Mirafzai, G.A.; Bosse, H.M.; Summer, J.M.; "An efficient method for the synthesis of manganese(III) meso-tetraarylporphyrins"; *Tetrah. Let.*; **40**; 623-626; 1999.
- 56) Boucher, L.J.; Katz, J.J.; "The infrared spectra of metalloporphyrins"; *J. Am. Chem. Soc.*; **89**(6); 1340-1345; 1967.
- 57) Shimomura, E.T.; Phillippi, M.A.; Goff, H.M.; "Infrared spectroscopy of oxidized metalloporphyrin: detection of a band diagnostic of porphyrin-centered oxidation"; *J. Am. Chem. Soc.*; **103**; 6778-6780; 1981.
- 58) Yaliraki, S.N.; Kemp, M. Ratner, M.A.; "Conductance of molecular wire: influence of molecule-electrode binding"; *J. Am. Chem. Soc.*; **121**; 3428-3434; 1999.
- 59) Sislick, K.S.; Rakow, N.A.; Kosal, M.E.; Chou, J.H.; "The materials chemistry of porphyrin and metalloporphyrins"; *J. Porph. Phthal.*; **4**; 407-413; 2000.
- 60) Inabe, T.; "Novel phthalocyanine-based conductors: tunable π - π stacking structure through the steric and chemical interactions of axial ligands"; *J. Porph. Phthal.*; **5**; 3-12; 2001.
- 61) Stymme, B.; Sauvage, F.X.; Wettermark, G.; "A spectroscopy study of complexation of phthalocyanine with pyridine"; *Spect. Acta*; **36**; 397-402; 1980.
- 62) Tian, H.; Zhou, Q. Shen, S.; Xu, H.; "Singlet-singlet intramolecular energy and electron transfer in covalently-linked porphyrin-phthalocyanine heterodimers"; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*; **72**; 163-168; 1993.
- 63) Stymme, B.; Sauvage, F.X.; Wettermark, G.; "A spectroscopy study of complexation of phthalocyanine with water, ethanol and phenol"; *Spect. Acta*; **35**; 1195-1201; 1979.
- 64) Menzel, H.; Weichart, B.; Schmidt, A.; Paul, S.; Knoll, W.; Stumpe, J.; Fischer, T.; " Small-angle X-ray scattering and ultraviolet-visible spectroscopy studies on the structure and structural changes in Langmuir-Blodgett films of polyglutamates with azobenzene moieties tethered by alkyl spacers of different length"; *Langmuir*; **10**; 1926-1933; 1994.
- 65) "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 57^a ed.; 1976.

- 66) Matsumoto, E. S.; Mizuguchi J. Interpretation of the Near-Infrared Absorption of Magnesium Phthalocyanine Complexes in Terms of Exciton Coupling Effects"; *J. Phys. Chem. A*; **103**, 8193-8199;1999.
- 67) Chau, H. K.; England, C. D.; Cben, S.; Armstrong N. R.; "Visible Absorption and Photocurrent Spectra of Epitaxially Deposited Phthalocyanine Thin Films: Interpretation of Exciton Coupling Effects"; *J. Phys. Chem.*; **97**, 1993; 2699-2706.
- 68) Ballirano, P.; Caminiti, R.; Ercolani, C.; Maras, A.; Orru, M. A.; "X-ray Powder Diffraction Structure Reinvestigation of the α and β Forms of Cobalt Phthalocyanine and Kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition" *J. Am. Chem. Soc.*; **120**; 1998, 12798-12807.
- 69) Balkus, Jr., K. J.; Ferraris, J. P. "Application of Differential Scanning Calorimetry in the Study of Intrazeolite Metalophthalocyanines"; *J. Phys. Chem.* **94**; 1990, 8019-8020.
- 70) Fox, M. A.; Grant, J. V.; Melamed, D.; Torimoto, T.; Liu, C.; and Bard, A. J.; "Effect of Structural Variation on Photocurrent Efficiency in Alkyl-Substituted Porphyrin Solid-State Thin Layer Photocells"; *Chem. Mater.*; 1998; **10**, 1771-1776.
- 71) Su, Y. O.; Czernuszewicz, R. S.; Miller, L. A.; Spiro, T. G.; "Effects of Solvents, Axial Ligation, and Radical Cation Formation on the V=O Stretching Raman Frequency in Vanadyl Porphyrins: Implications for Peroxidase Intermediates"; *J. Am. Chem. Soc.*; 1988; **110**, 4150-4157.
- 72) Kadish, K. M.; Maiya, B. G.; Araullo-McAdams, C.; "Spectroscopic Characterization of meso- Tetrakis (l-methylpyridinium-4-yl)porphyrins, $[(\text{TMpyP})\text{H}_2]^{4+}$ and $[(\text{TMpyP})\text{M}]^+$, in Aqueous Micellar Media, Where M = VO^{2+} , Cu(II), and Zn(II)"; *J. Phys. Chem.*; 1991; **95**; 427-431.
- 73) Tanaka, Y.; Hoshino, W.; Shimizu, S.; Youfu, K.; Aratani, N.; Maruyama, N.; Fujita, S.; Osuka, A.; "Thermal Splitting of Bis-Cu(II) Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) into Two Cu(II)Porphyrins"; *J. Am. Chem. Soc.*; **126**; 2004; 3046-3047.
- 74) Chen, W.; Paul, J. A. K.; "Intermolecular Forces in Porphyrin Crystals"; *Inorg. Chem.*; **34**; 1995; 199-201.
- 75) Gutmann, V.; "Empirical Parameters for Donor and Aceptor Properties of Solvents"; *Electroc. Acta*; 21; 661-670; 1976.

76) Girolami, G.S.; Rauchfuss, T.B. and Angelice, R.J., *Synthesis and technique in inorganic chemistry*, Third Edition, University Science Books; 233-244; 1999.

77) Adler, A.D.; Longo, F.R., Kampas, F.; Kim, J.; "On the preparation of metalloporphyrins"; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; 32; 2443; 1970.