

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

**“ESTUDO DA FORMAÇÃO E ISOLAMENTO DE
HETEROCOMPLEXOS CONSTITUÍDOS PELA COMBINAÇÃO
ENTRE 4,4',4'',4'''-TETRACARBOXIFTALOCIANINA DE
FERRO OU 4,4',4'',4'''-TETRASSULFOFTALOCIANINA DE
FERRO E TETRAKIS(N-METIL-4-PIRIDIL)PORFIRINA DE
FERRO E APLICAÇÃO EM FILMES LBL”**

Rebecca Nogueira e Silva*

Orientadora: Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2015

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

**“ESTUDO DA FORMAÇÃO E ISOLAMENTO DE
HETEROCOMPLEXOS CONSTITUÍDOS PELA COMBINAÇÃO
ENTRE 4,4',4'',4'''- TETRACARBOXIFTALOCIANINA DE
FERRO OU 4,4',4'',4'''-TETRASSULFOFTALOCIANINA DE
FERRO E TETRAKIS(N-METIL-4-PIRIDIL)PORFIRINA DE
FERRO E APLICAÇÃO EM FILMES LBL”**

Rebecca Nogueira e Silva*

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

Orientadora: Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586e Silva, Rebecca Nogueira e
Estudo da formação e isolamento de heterocomplexos constituídos pela combinação entre 4,4',4'',4'''-tetracarboxifalocianina de ferro ou 4,4',4'',4'''-tetrassulfoftalocianina de ferro e tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de ferro e aplicação em filmes LbL" / Rebecca Nogueira e Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
132 p.

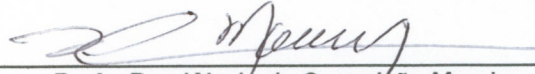
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Porfirina. 2. Ftalocianina. 3. Titulação espectroscópica. 4. Método de Job. 5. Filme fino Layer-by-layer. I. Título.



Folha de Aprovação

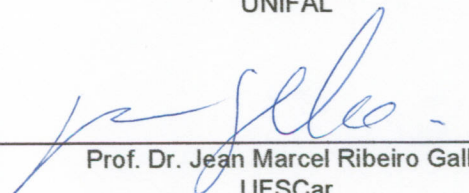
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Rebecca Nogueira e Silva, realizada em 04/01/2016:



Profa. Dra. Wania da Conceição Moreira
UFSCar



Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro
UNIFAL



Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar

À Sol, por ser a luz da minha vida por algum tempo...

E, por agora, ainda me iluminar, internamente...

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido essa existência, repleta de conquistas e de pessoas maravilhosas, que me amparam e iluminam meu caminho.

Agradeço aos meus pais por todo carinho, compreensão, amor, acolhimento e por me ensinarem valores que irei carregar para além dessa vida. Sem vocês nada disso seria possível.

Agradeço a minha querida irmã, que esteve comigo nos momentos mais difíceis, me incentivando e me dando força. Você é uma das pessoas mais especiais que conheço e agradeço a Deus por ter te colocado em minha vida.

Agradeço ao Manassés, meu Amor, meu companheiro, confidente... Obrigada por tornar minha vida mais feliz e completa, por sua paciência, carinho, dedicação e conselhos. Amo você para sempre.

A minha orientadora Wania, por ser muito mais que uma simples orientadora de pesquisa. Seus exemplos, seu carinho e incentivo me tornaram uma pessoa mais confiante. Tudo que me ensinou está guardado num lugar muito especial no meu coração e você sempre será minha Mãezinha científica!

Ao Laquiss, tanto os da velha guarda, Márcia, Thiaguinho, Davi, Tássia, quanto os da nova, Vitória, Guilherme e Marco. Um agradecimento especial a Cris, que me ajudou não só com análises, mas também com conversas e carinho.

As minhas amigas, principalmente a Camila, Míriam, Renata e Thaís. Obrigada por tornarem meus dias mais leves e descontraídos, pelo carinho e acolhimento.

A todos os professores que me ajudaram na minha formação, desde a graduação até aqui, e aos funcionários do Departamento, principalmente ao João, pelas conversas e apoio.

A CAPES pela bolsa concedida.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3. 1 - Condições testadas no estudo de agregação.....	20
TABELA 4. 1 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTsPc e atribuição tentativa ^{38,43,49,61-63} . O número entre parênteses representa intensidade relativa.....	27
TABELA 4. 2 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de N ₂	35
TABELA 4. 3 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de O ₂	36
TABELA 4. 4 - Processos eletroquímicos observados para a FeTsPc em solução e na forma de filme LbL e atribuição tentativa.....	45
TABELA 4. 5 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTcPc e atribuição tentativa ^{38,43,62,72} . O número entre parênteses representa intensidade relativa.....	47
TABELA 4. 6 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de N ₂	53
TABELA 4. 7 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de O ₂	55
TABELA 4. 8 - Processos eletroquímicos observados para a FeTcPc em solução e na forma de filme LbL e atribuição tentativa.....	62
TABELA 4. 9 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da TPyP, FeTPyP e FeTMPyP e atribuição tentativa ^{59,86-89} . O número entre parênteses representa intensidade relativa.....	66
TABELA 4. 10 - Absorções características das espécies encontradas na solução de FeTMPyP ²³	70
TABELA 4. 11 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de N ₂	73
TABELA 4. 12 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de O ₂	75

TABELA 4. 13 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTcPc, FeTMPyP e da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP e atribuição tentativa. O número entre parênteses representa intensidade relativa.....	90
TABELA 4. 14 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP em atmosfera de O ₂	94
TABELA 4. 15 - Atribuição tentativa dos processos observados para a heterodíade FeTcP/FeTMPyP.....	99
TABELA 4. 16 - Atribuição tentativa dos processos observados para a heterodíade FeTcP/FeTMPyP na forma de filme LbL.	101
TABELA 4. 17 - Processos eletroquímicos para os filmes de FeTcPc, FeTMPyP, heterocomplexo e filme misto utilizando eletrólito HCl 0,1 mol L ⁻¹	102
TABELA 4. 18 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTsPc, FeTMPyP e da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP e atribuição tentativa. O número entre parênteses representa intensidade relativa.....	108
TABELA 4. 19 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em atmosfera de O ₂	112
TABELA 4. 20 - Processos eletroquímicos para solução da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em comparação aos processos das unidades individuais em KCl 0,1 mol L ⁻¹	118
TABELA 4. 21 - Processos eletroquímicos para os filmes de FeTsPc, FeTMPyP, heterocomplexo e filme misto utilizando como eletrólito HCl 0,1 mol L ⁻¹ ...	120

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 - Representação do macrociclo porfirina (a) e metaloporfirina (b).....	3
FIGURA 1. 2 - Representação dos níveis eletrônicos e suas transições para a porfirina (a) e a metaloporfirina (b).	4
FIGURA 1. 3 - Representação da estrutura do macrociclo ftalocianina (a) e metaloftalocianinas (b). R1-4 significam substituintes periféricos.....	5
FIGURA 1. 4 - Espectro eletrônico de uma metaloftalocianina (MPc) e de uma metaloporfirina (MP).	8
FIGURA 1. 5 - Estrutura da díade entre uma metaloftalocianina e uma porfirina covalentemente ligadas ³³	9
FIGURA 1. 6 - Esquema de ligação dos arranjos ligados axialmente, via ligante coordenado ³⁶ (a) e via substituinte periférico ⁴⁴	10
FIGURA 1. 7 - Esquema da estrutura molecular dos arranjos tipo sanduíche sintetizados por GAO et al. ⁴⁰	11
FIGURA 1. 8 - Estrutura proposta para os arranjos iônicos obtidos por TRAN-THI et al. ⁴⁰ (a) e por AGIRTAS et al. ⁴¹ (b).	12
FIGURA 4. 1 - Representação estrutural da FeTsPc.	25
FIGURA 4. 2 - Espectro vibracional da FeTsPc em pastilha de KBr.	26
FIGURA 4. 3 - (a) Diagrama dos níveis eletrônicos para uma MPc; (b) Espectro eletrônico de uma MPc em DMF.	29
FIGURA 4. 4 - Espectro eletrônico da FeTsPc em meio aquoso na concentração 10^{-5} mol L ⁻¹	30
FIGURA 4. 5 - Esquema representativo do desdobramento dos níveis eletrônicos da MPc substituída. As setas indicam o momento dipolo.	31
FIGURA 4. 6 - Espectros eletrônicos da FeTsPc em meio aquoso nas concentrações 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} mol L ⁻¹	31
FIGURA 4. 7 - Espectros eletrônicos da solução 10^{-5} mol L ⁻¹ de FeTsPc em diferentes pHs.	32

FIGURA 4. 8 - Espectro eletrônico da FeTsPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$, com adição de 50 a 70 %vv $^{-1}$ de acetona no meio.	33
FIGURA 4. 9 - Espectro eletrônico da FeTsPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$, com adição de 10 a 50 %vv $^{-1}$ de acetona ao meio.	33
FIGURA 4. 10 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de nitrogênio.	35
FIGURA 4. 11 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de oxigênio.....	36
FIGURA 4. 12 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTsPc e (b) variação da concentração de PAH.	38
FIGURA 4. 13 - Deposição de filmes LbL entre a FeTsPc e PAH, concentração 0,6 g L $^{-1}$, pH 3, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.	39
FIGURA 4. 14 - Representação do desdobramento do nível e_g para o agregado H (a) e para o agregado J (b).	40
FIGURA 4. 15 - Voltamograma cíclico da FeTsPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$, em solução de KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.	42
FIGURA 4. 16 - Voltamograma cíclico do filme PAH/FeTsPc (12 bicamadas), em solução de KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.	43
FIGURA 4. 17 - Voltamograma cíclico do filme PAH/FeTsPc (12 bicamadas), em solução de HCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.	44
FIGURA 4. 18 - Representação estrutural da FeTcPc.	45
FIGURA 4. 19 - Espectro vibracional da FeTcPc em pastilha de KBr.	46
FIGURA 4. 20 - Espectro eletrônico da FeTcPc 10^{-4} mol L $^{-1}$ em DMSO. .	48
FIGURA 4. 21 - Espectro eletrônico da FeTcPc em solução aquosa, 10^{-4} mol L $^{-1}$	49
FIGURA 4. 22 - Espectro eletrônico da FeTcPc em meio aquoso ao se variar a concentração entre 10^{-4} a 10^{-5}	50

FIGURA 4. 23 - Espectros eletrônicos da FeTcPc em diferentes pHs, concentração 10^{-5} mol L $^{-1}$	50
FIGURA 4. 24 - Espectros eletrônicos da FeTcPc em meio aquoso, 10^{-5} mol L $^{-1}$, ao se variar a força iônica de 0,001 a 0,01.....	51
FIGURA 4. 25 - Espectro eletrônico da FeTcPc em meio aquoso, 10^{-5} mol L $^{-1}$, após adição de diferentes porcentagens de acetona.....	51
FIGURA 4. 26 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de nitrogênio.....	53
FIGURA 4. 27 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de oxigênio.....	54
FIGURA 4. 28 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTcPc e (b) variação da concentração de PAH.....	56
FIGURA 4. 29 - Deposição de filmes LbL entre a FeTcPc e PAH, concentração 0,6 g L $^{-1}$ de PAH e 0,8 g L $^{-1}$ de Pc, pH 7, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.....	57
FIGURA 4. 30 - Voltamograma cíclico da FeTcPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$ em KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.....	59
FIGURA 4. 31 - Voltamograma cíclico do filme LbL de FeTcPc/PAH (12 bicamadas) em KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$	59
FIGURA 4. 32 - Voltamograma cíclico do filme LbL de FeTcPc/PAH (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. As setas indicam a diminuição da corrente após a primeira varredura.....	61
FIGURA 4. 33 - Representação estrutural da TPyP (a), FeTPyP (b) e FeTMPyP (c).....	64
FIGURA 4. 34 - Espectro vibracional da TPyP, FeTPyP e FeTMPyP em pastilha de KBr.....	65
FIGURA 4. 35 - Espectro eletrônico da solução 10^{-4} mol L $^{-1}$ de TPyP em diclorometano. <i>Inset</i> : aproximação para melhor visualização das bandas Q da TPyP.....	67
FIGURA 4. 36 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L $^{-1}$ de FeTPyP em diclorometano.....	68

FIGURA 4. 37 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L ⁻¹ de FeTMPyP em água.....	69
FIGURA 4. 38 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L ⁻¹ de FeTMPyP em diferentes pHs ácidos, (b) em meio básico.....	71
FIGURA 4. 39 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L ⁻¹ de FeTMPyP com 50% v ⁻¹ de acetona e sem adição do solvente.....	72
FIGURA 4. 40 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de nitrogênio.....	73
FIGURA 4. 41 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de oxigênio.....	75
FIGURA 4. 42 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTMPyP (b) Variação da concentração de PSS.	77
FIGURA 4. 43 - Deposição de filmes LbL entre a FeTMPyP e PSS, concentração 0,4 g L ⁻¹ , pH 7, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.	78
FIGURA 4. 44 - Espectro eletrônico da FeTMPyP em solução, 10^{-5} mol L ⁻¹ , e na forma de filme LbL.....	79
FIGURA 4. 45 - Voltamograma cíclico da solução 10^{-4} mol L ⁻¹ de FeTMPyP em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , 4 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.	80
FIGURA 4. 46 - Voltamograma cíclico do filme de FeTMPyP (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 3 varreduras, 100 mV s ⁻¹	81
FIGURA 4. 47 - Titulação espectroscópica da solução de FeTcPc 10^{-4} mol L ⁻¹ com a solução de FeTMPyP 10^{-4} mol L ⁻¹ , ambas em pH 12. As setas indicam o aumento da intensidade da Soret da FeTMPyP e a diminuição da intensidade da banda Q da FeTcPc com a diminuição da fração molar de Pc.....	86
FIGURA 4. 48 - Curva F(x) x fração molar de FeTcPc para a titulação espectroscópica entre FeTcPc e FeTMPyP.	87
FIGURA 4. 49 - Espectro vibracional da díade FeTcPc/FeTMPyP, e dos complexos FeTcPc e FeTMPyP em pastilha de KBr.....	89
FIGURA 4. 50 - Espectro eletrônico da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP, juntamente com os espectros eletrônicos complexos individuais.....	92

FIGURA 4. 51 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da díade FeTcPc/FeTMPyP em atmosfera de nitrogênio.	94
FIGURA 4. 52 - Possível arranjo adotado pelos complexos na heterodíade FeTcPc/FeTMPyP.	95
FIGURA 4. 53 - Deposição de filmes LbL misto entre FeTcPc e FeTMPyP, concentração 0,4 g L ⁻¹ , pH 7, 18 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.	96
FIGURA 4. 54 - Filme da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP após tentativa de deposição de 12 bicamadas.	97
FIGURA 4. 55 - Voltamograma cíclico da solução da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , 4 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.	98
FIGURA 4. 56 - Voltamograma cíclico do filme PAH/heterodíade (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 5 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente ao longo das varreduras.	100
FIGURA 4. 57 - Voltamograma cíclico do filme misto entre FeTcPc e FeTMPyP (21 bicamadas) em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 10 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente com o aumento do número de varreduras.	101
FIGURA 4. 58 - Titulação espectroscópica da solução de FeTsPc 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ com a solução de FeTMPyP 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , ambas com 50 %vv ⁻¹ de acetona. As setas indicam a diminuição do máximo de absorção da banda Q da FeTsPc e aumento do máximo de absorção da banda Soret da FeTMPyP com a diminuição da fração molar de Pc.	103
FIGURA 4. 59 - Curva F(x) x fração molar de FeTsPc para a titulação espectroscópica entre FeTsPc e FeTMPyP em 50 % vv ⁻¹ de acetona.	103
FIGURA 4. 60 - Titulação espectroscópica da solução de FeTsPc 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ com 50 % vv ⁻¹ de acetona com a solução de FeTMPyP 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , pH 12. As setas indicam a diminuição do máximo de absorção da banda Q da FeTsPc e aumento do máximo de absorção da banda Soret da FeTMPyP com a diminuição da fração molar de Pc.	105
FIGURA 4. 61 - Curva F(x) x fração molar de FeTsPc para a titulação espectroscópica entre FeTsPc (50 % vv ⁻¹ acetona) e FeTMPyP (pH 12).	105

FIGURA 4. 62 - Espectros vibracionais da FeTsPc, FeTMPyP e da díade FeTsPc/FeTMPyP em pastilha de KBr.	107
FIGURA 4. 63 - Espectro eletrônico da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em comparação com os espectros das unidades individuais.	110
FIGURA 4. 64 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da díade FeTsPc/FeTMPyP em atmosfera de oxigênio.	112
FIGURA 4. 65 - Possível arranjo adotado pelos complexos na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP.	113
FIGURA 4. 66 - (a) Filme misto formado entre FeTsPc e FeTMPyP, 9 bicamadas; (b) Eficiência do processo de transferência.	114
FIGURA 4. 67 - Espectro eletrônico do filme misto em comparação aos espectros eletrônicos dos filmes da FeTsPc e FeTMPyP.	115
FIGURA 4. 68 - (a) Espectro eletrônico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP, 12 bicamadas; (b) Eficiência do processo de transferência.	116
FIGURA 4. 69 - Espectro eletrônico da díade FeTsPc/FeTMPyP em solução e na forma de filme LbL.	117
FIGURA 4. 70 - Voltamograma cíclico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 5 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.	118
FIGURA 4. 71 - Voltamograma cíclico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 5 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.	119
FIGURA 4. 72 - Voltamograma cíclico do filme misto em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ , 5 varreduras, 100 mV s ⁻¹ . A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.	120

RESUMO

ESTUDO DA FORMAÇÃO E ISOLAMENTO DE HETEROCOMPLEXOS CONSTITUÍDOS PELA COMBINAÇÃO ENTRE 4,4',4'',4'''-TETRACARBOXIFTALOCIANINA DE FERRO OU 4,4',4'',4'''-TETRASSULFOFTALOCIANINA DE FERRO E TETRAKIS(N-METIL-4-PIRIDIL)PORFIRINA DE FERRO E APLICAÇÃO EM FILMES LBL. Arranjos supramoleculares mistos contendo porfirinas e ftalocianinas tem despertado interesse devido a possibilidade de que os arranjos mistos apresentem propriedades superiores àquelas das unidades individuais. Neste contexto, arranjos iônicos entre metaloporfirinas e metaloftalocianinas se destacam devido a simplicidade de síntese e possibilidade do acoplamento das densidades eletrônicas dos macrociclos no arranjo face-a-face. Na literatura, pouco é abordado sobre arranjos deste tipo, sendo os estudos limitados ao comportamento em solução. Portanto, os objetivos principais deste trabalho foram sintetizar e isolar heterocomplexos formados pela combinação da 4,4',4'',4'''-tetracarboxiftalocianina de ferro (FeTcPc) ou da 4,4',4'',4'''-tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc) com a tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de ferro (FeTMPyP), e investigar como o substituinte periférico pode afetar a formação e as propriedades do heterocomplexo. Para tal, foram sintetizados e caracterizados os três complexos precursores e a formação de heterocomplexos investigada através de titulações espectroscópicas, utilizando soluções aquosas da porfirina (FeTMPyP) e de uma das ftalocianinas (FeTsPc ou FeTcPc). A estequiometria dos heterocomplexos foi determinada utilizando o método de Job. A formação das díades FeTsPc/FeTMPyP e FeTcPc/FeTMPyP demonstrou que o substituinte periférico não afetou diretamente a estequiometria do heterocomplexo. As díades foram isoladas da solução, pela primeira vez, e caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (i.v) e do UV-Vis, análise térmica e voltametria cíclica. Observou-se uma mudança significativa dos níveis eletrônicos dos macrociclos devido a interação entre as densidades eletrônicas no arranjo face-a-face. A díade FeTsPc/FeTMPyP apresentou uma maior perturbação dos níveis eletrônicos do que a FeTcPc/FeTMPyP, indicando um maior acoplamento entre as densidades eletrônicas. A

análise por espectroscopia no i.v. mostrou que, além da interação eletrostática, existe uma interação adicional via ligante em ponte, que parece possuir maior participação no contato entre os complexos nas díades. Análises termogravimétricas dos heterocomplexos foram realizadas mostrando um perfil de degradação diferenciado dos precursores individuais para cada díade, indicando que a interação existente entre os macrociclos em cada heterocomplexo pode ser diferente. Filmes finos utilizando a técnica *Layer-by-Layer* foram montados para os complexos precursores, para filmes mistos, ao intercalar camadas dos precursores, e para as díades. Os complexos metálicos FeTcPc, FeTsPc e FeTMPyP se mostraram bons polieletrólitos, com deposição linear até 48 bicamadas. O filme misto entre FeTsPc e a FeTMPyP, apresentou propriedades semelhantes a díade FeTsPc/FeTMPyP em solução, indicando que os complexos adotam um arranjo similar no filme misto. As medidas de voltametria cíclica dos complexos e das díades em solução apresentaram processos do macrociclo e do centro metálico, e a resposta eletroquímica foi modificada com a imobilização nos filmes finos. Os resultados, de maneira geral, indicam que a interação entre os complexos precursores nas díades ocorre por dois mecanismos, através de uma ligação em ponte entre os centros metálicos e através da atração eletrostática dos substituintes periféricos.

ABSTRACT

FORMATION STUDIES AND ISOLATION OF HETEROCOMPLEXES BY COMBINATON OF 4,4',4'',4'''-IRON TETRACARBOXYPHTHALOCYANINE OR 4,4',4'',4'''-IRON TETRASULFOPHTHALOCYANINE WITH IRON TETRAKIS(N-METIL-4-PYRIDYL)PORPHYRIN AND ITS APPLICATION IN LBL FILMS. The great interest in supramolecular assemblies between porphyrins and phthalocyanines has growing lately due to the enhancement on chemical and physical properties compared to individual units. Ionic assemblies with metalloporphyrins and metallophthalocyanines grafted with ionic substituents of opposite charges stand out due to favorable formation and electronic density coupling between the macrocycles rings in a face-to-face array. Most of the reports in the literature on these kinds of arrangements is limited to its solution behavior. The main goal of this work were to synthesize and isolate heterocomplexes of 4,4',4'',4'''- iron tetracarboxyphthalocyanine (FeTcPc), or 4,4',4'',4'''- iron tetrasulfophthalocyanine (FeTsPc), with iron tetrakis(n-metil-4-pyridyl)porphyrin (FeTMPyP). Three tetrapyrrolic macrocycles precursors were synthesized and characterized, and the heterocomplex formation was investigated by spectroscopic titration of FeTMPyP aqueous solution with FeTsPc or FeTcPc. The heterocomplex stoichiometry was determined by Job's method. The stoichiometry of the heterocomplexes was not affected by the substituents and dyads FeTsPc/FeTMPyP and FeTcPc/FeTMPyP were obtained in both cases. For the first time, dyads were isolated from solution, and characterized by infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopies, thermal analysis, and cyclic voltammetry. A significant change in the macrocycles electronic levels were observed due to the electronic coupling in a face-to-face arrangement. FeTsPc/FeTMPyP dyad presented an extensive orbital mixing, higher than FeTcPc/FeTMPyP dyad. IR analysis showed an additional interaction through coordination of bridged ligand between the metallic centers. Thermogravimetric analysis of the heterocomplexes showed a different degradation profile of the macrocycles in each dyad, which indicated that interaction between the macrocycles in each heterocomplex might be different. Electrostatic Layer-by-Layer technique (LbL) was applied and thin films of macrocycle precursors, mixed films (by intercalating precursor layers), and dyads were obtained. FeTcPc, FeTsPc, and FeTMPyP macrocycles exhibited a linear transfer up to

48 bilayers. The mixed film between FeTsPc and FeTMPyP showed similar spectral properties to FeTsPc/FeTMPyP dyad in solution indicating that similar macrocycles array in the mixed films over the deposition. The cyclic voltammetry of the macrocycles and dyads in solution showed that, in both cases, metallic centers electronic densities were affected by dyad formation, but macrocyclic redox processes was more affected in FeTcPc/FeTMPyP. The immobilization shifted the electrochemical redox process for cathodic potentials. The results indicated that interaction between the macrocycles in the dyads occur via two mechanisms, by ligand bridged interaction between the metallic centers, and by electrostatic attraction of the peripheral substituents.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 - Aspectos Gerais	1
1.2 - Porfirina e Metaloporfirinas.....	3
1.3 - Ftalocianina e Metaloftalocianinas	4
1.4 - Metaloftalocianinas e Metaloporfirinas Substituídas.....	5
1.5 - Arranjos Supramoleculares entre Porfirinas e Ftalocianinas	7
1.6 - Filmes Finos Contendo Ftalocianinas e Porfirinas	13
2. Objetivos.....	15
3 - Procedimento experimental.....	17
3.1 - Sínteses	17
3.1.1 - Síntese da 4,4',4'',4'''- Tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc)	17
3.1.2 - Síntese da 4,4',4'',4'''- Tetracarboxiftalocianina de ferro (FeTcPc)	17
3.1.3 - Síntese da Tetrakis-N-metil(4-piridil)porfirina de ferro (FeTMPyP)	18
3.1.3.1 - Síntese da tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP)	18
3.1.3.2 - Síntese da tetrakis(4-piridil)porfirina de ferro (FeTPyP)	18
3.1.3.3 - Síntese da Tetrakis (N-metil-4-piridil) porfirina de ferro (FeTMPyP).....	19
3.2 - Estudo de agregação	19
3.3 - Titulação espectroscópica	20
3.3.1 - Método TRAN-THI.....	20
3.3.2 - Método de volume constante	20
3.4 - Síntese e isolamento dos heteroagregados	21
3.5 - Filmes Layer-by-Layer (LbL)	21
3.5.1 - Estudo de concentração de polieletrólito.....	22
3.5.2 - Filmes LbL para os complexos FeTMPyP, FeTsPc e FeTcPc	22
3.5.3 - Filmes LbL mistos.....	23
3.5.4 - Filmes LbL dos heterocomplexos.....	23
3.6 - Caracterização	23
3.6.1 - Equipamentos utilizados.....	23

4 - Resultados e Discussão	25
4.1 - 4,4',4'',4'''- Tetrassulfoftalocianina de Ferro (FeTsPc).....	25
4.1.1 - Síntese	25
4.1.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	26
4.1.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	29
4.1.4 - Caracterização por Análise Térmica.....	34
4.1.5 - Filmes LbL.....	37
4.1.6 - Comportamento Eletroquímico	41
4.2 - 4,4',4'',4'''-Tetracarboxiftalocianina de Ferro (FeTcPc)	45
4.2.1 - Síntese	45
4.2.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	46
4.2.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	48
4.2.4 - Caracterização por Análise Térmica.....	52
4.2.5 - Filmes LbL.....	55
4.2.6 - Comportamento Eletroquímico	58
4.3 - Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de Ferro (FeTMPyP).....	62
4.3.1 - Síntese	62
4.3.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	64
4.3.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	67
4.3.4 - Caracterização por Análise Térmica.....	72
4.3.5 - Filmes LbL.....	76
4.3.6 - Comportamento Eletroquímico	79
4.4 - Formação de Heterocomplexos entre FeTcPc ou FeTsPc e FeTMPyP.....	81
4.4.1 - Titulação Espectroscópica entre FeTcPc e FeTMPyP	84
4.4.1.1 - Isolamento e Caracterização do Heterocomplexo FeTcPc/FeTMPyP	87

4.4.1.1.1 - Caracterização Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	88
4.4.1.1.2 - Caracterização Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	91
4.4.1.1.3 - Caracterização por Análise Térmica.....	93
4.4.1.1.4 - Filmes LbL.....	96
4.4.1.1.5 - Comportamento Eletroquímico	98
4.4.2 - Titulação espectroscópica entre FeTsPc e FeTMPyP	102
4.4.2.1 - Isolamento e Caracterização do Heterocomplexo FeTsPc/FeTMPyP .	106
4.4.2.1.1 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	106
4.4.2.1.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	109
4.4.2.1.3 - Caracterização por Análise Térmica.....	111
4.4.2.1.4 - Filmes LbL.....	114
4.4.2.1.5 - Comportamento Eletroquímico	117
5. Conclusões.....	121
6. Referências	125

CAPÍTULO I

1. Introdução

1.1 - Aspectos Gerais

Um dos grandes problemas atuais está relacionado a geração de energia. O principal processo de obtenção de energia atualmente é dependente de um combustível conhecidamente finito, o que cria um clima de instabilidade, possibilitando que os detentores dessas reservas controlem a economia mundial. Sabendo dessa escassez, novas fontes de energia, baseadas em processos renováveis vem sendo explorados, como a energia solar. Porém seu custo ainda é elevado, devido aos componentes comerciais serem baseados em compostos de alto valor, como o silício e o arseneto de gálio¹. Dessa forma, a pesquisa por novos compostos que substituam os comerciais apresentando maior eficiência vem se destacando nos últimos tempos. Uma das alternativas é a construção de dispositivos contendo óxido de titânio (TiO₂) e fotossensibilizadores, que ao absorverem luz promovem uma transferência de carga para o TiO₂, gerando uma fotocorrente induzida^{2,3}.

Além das células solares, células a combustível que utilizam o hidrogênio como combustível, tendo água como subproduto, tem se destacado como fonte alternativa de energia⁴, uma vez que a água pode ser usada como fonte de hidrogênio, tornando o ciclo autossustentável. Nesses dispositivos, um dos fatores limitantes, além dos relacionados ao estoque de hidrogênio, é a reação de redução de oxigênio, devido sua complexidade, em termos do mecanismo cinético, e da necessidade de bons catalisadores. Nesse âmbito a busca de catalisadores de baixo custo e alta eficiência para essa reação tem crescido.

Apesar da preocupação relacionada a energia renovável ser considerada por muitos, o principal interesse do setor produtivo de maneira geral é a redução de custos de produção. Uma das formas para essa redução é a utilização de catalisadores que melhorem a eficiência dos processos de produção e que possam ser reutilizados sem perdas significativas. Dessa forma, a busca por catalisadores de baixo custo,

simples obtenção e capazes de serem reciclados tem sido bastante explorada⁵. A reutilização além de reduzir os custos de produção, se encaixa numa crescente preocupação ambiental que vem se destacando nas últimas décadas. Assim, além do requisito de uma alta eficiência, novos catalisadores capazes de operar em meio aquoso, sem a utilização de solventes orgânicos, vem sendo alvo de diversas pesquisas^{5,6,7}.

Outro desafio que tem sido enfrentado pela nossa geração é a busca pela cura de doenças que ainda assolam a humanidade, como o desenvolvimento de novos medicamentos para o tratamento do câncer. Como a cura para a doença ainda não foi descoberta, existe um grande esforço no sentido de melhorar o tratamento. Nesta área, a terapia fotodinâmica tem se destacado, com significativos resultados no tratamento de alguns tipos de câncer, como, por exemplo, o tratamento do câncer de pele⁸. O tratamento se baseia, de maneira geral, na irradiação de corantes, que ao interagirem com a luz, geram espécies reativas de oxigênio (EROs) que atacam as células tumorais. Assim, a busca por fotossensibilizadores que aderem preferencialmente a tecidos cancerosos e que sejam capazes de gerar uma boa quantidade de EROs tem se intensificado recentemente^{9,10}.

Os macrociclos tetrapirrólicos, como porfirinas (P) e ftalocianinas (Pc), encontram aplicações como na busca pela melhoria da eficiência de dispositivos fotovoltaicos através da utilização de compostos que absorvam luz em uma ampla faixa do espectro de luz solar, sendo capazes de favorecer a injeção de elétrons nas bandas de condução dos semicondutores. Além disso, se encaixam na utilização de semicondutores fotossensíveis em dispositivos sensores, como uma alternativa para o desenvolvimento de novas metodologias de controle de poluentes e determinação de analitos em meios biológicos. Tais macrociclos também encontram espaço na busca por fotossensibilizadores capazes de interagir de maneira eficiente com o oxigênio molecular visando aplicação na terapia fotodinâmica. Dessa maneira, tem-se que essa classe de compostos vem se destacando em praticamente todas as áreas de pesquisa aplicada, como na geração de energia, catálise e terapia fotodinâmica, devido a algumas de suas características, como versatilidade estrutural, estabilidade térmica e química, absorção de luz intensa na região do UV-visível e atividade redox bem definida.

1.2 - Porfirina e Metaloporfirinas

As porfirinas são macromoléculas compostas por quatro unidades pirrol ligadas por um carbono na posição meso (FIGURA 1.1 (a)). Quando os hidrogênios centrais são substituídos por um íon metálico, obtém-se as metaloporfirina (MP) (FIGURA 1.1 (b)). Nas posições de R_1 a R_4 podem ser introduzidos substituintes, com o objetivo de modular propriedades como a solubilidade.

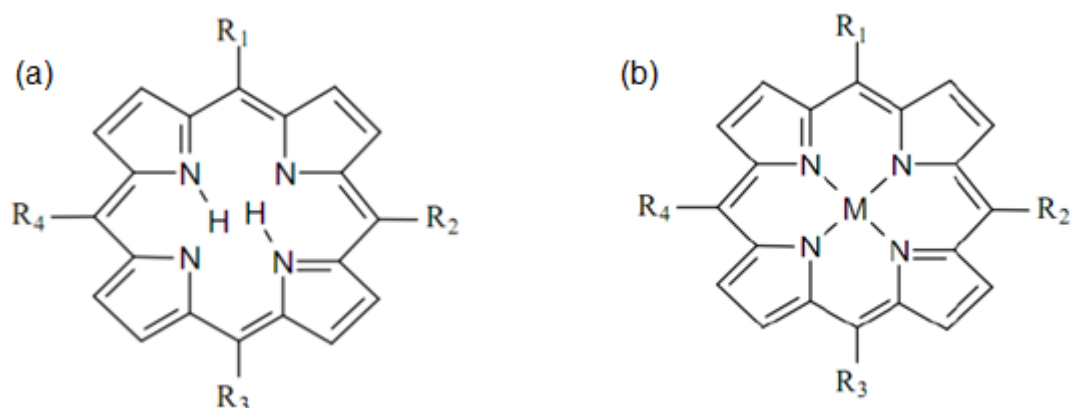


FIGURA 1. 1 - Representação do macrociclo porfirina (a) e metaloporfirina (b).

As porfirinas e macrociclos similares são encontrados na hemoglobina, atuando no transporte de oxigênio, e na clorofila, onde atua em processos de transferência de elétrons. Essas características despertaram o interesse no sentido de tentar mimetizar o comportamento dos macrociclos tetrapirrólicos, tanto com objetivo de entender os processos biológicos como no sentido do desenvolvimento de novas fontes de energia.

A atuação da porfirina na fotossíntese como receptora de fótons provém de sua capacidade de absorver radiação na região do UV-Visível. O espectro eletrônico apresenta uma absorção intensa na região de 380 a 450 nm, denominada banda Soret, e outras absorções na região de 500 e 600 nm, denominadas bandas Q¹¹.

O número de bandas Q nas porfirinas é determinado pela simetria da molécula. A porfirina desmetalada, ligante livre, possui simetria D_{2h} exibindo quatro bandas Q, entretanto quando o ligante livre é metalado, a simetria D_{2h} geralmente é

alterada para D_{4h} , e a porfirina metalada, apresenta somente duas bandas Q, como demonstrado pelo diagrama de energia na FIGURA 1. 2.

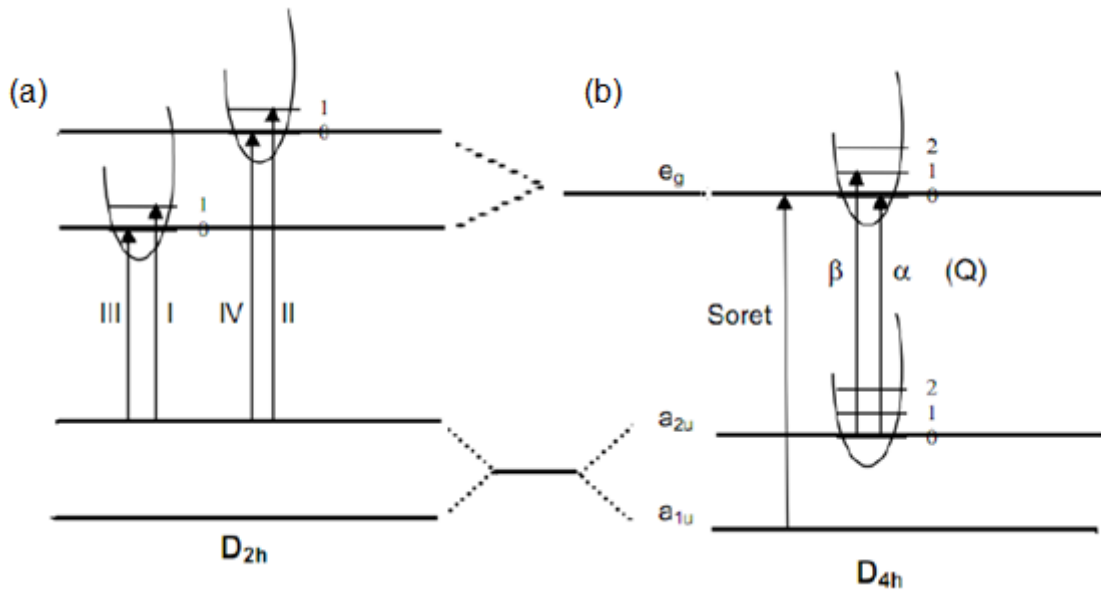


FIGURA 1. 2 - Representação dos níveis eletrônicos e suas transições para a porfirina (a) e a metaloporfirina (b).

Além de possuir aplicação em sistemas biológicos, as porfirinas e metaloporfirinas são utilizadas como catalizadores¹², na construção de sensores^{13,14}, como fotossensibilizador na terapia fotodinâmica¹⁵, na construção de nanofios¹⁶, entre outras aplicações tecnológicas. Tais aplicações demonstram a versatilidade desses compostos e sua importância no desenvolvimento de novas tecnologias.

1.3 - Ftalocianina e Metaloftalocianinas

As ftalocianinas, diferentemente das porfirinas, não são encontradas na natureza. São macrociclos estruturalmente semelhantes as porfirinas, sendo formados por quatro unidades isoindol ligadas por nitrogênio na posição aza (FIGURA. 1.3).

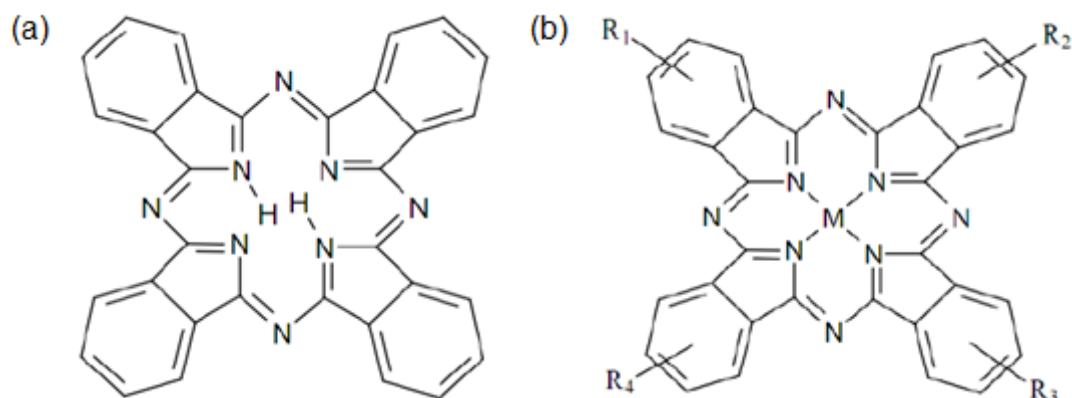


FIGURA 1. 3 - Representação da estrutura do macrociclo ftalocianina (a) e metaloftalocianinas (b). R1-4 significam substituintes periféricos.

A descoberta da ftalocianina foi acidental e ocorreu em 1907 durante a síntese da o-cianobenzamida, como um subproduto insolúvel. Porém, somente em 1934 esse composto foi sistematicamente investigado por DEND et al.¹⁷, que determinaram sua estrutura. Desde então o estudo de suas propriedades vem possibilitando sua aplicação em diversas áreas, algumas comercialmente estabelecidas como corantes, até as mais recentes, como em catálise e na terapia fotodinâmica^{5,8}.

Assim como as porfirinas, as ftalocianinas apresentam uma alta absorção na região do UV-visível. O espectro de absorção é caracterizado por uma banda de alta intensidade na região 500 a 600 nm (banda Q), e outra de menor intensidade na região de 350 nm, denominada banda B¹⁸.

1.4 - Metaloftalocianinas e Metaloporfirinas Substituídas

Tanto as metaloporfirinas quanto as metaloftalocianinas podem ser substituídas periféricamente com diversos objetivos, como alterar as propriedades eletrônicas, ao modificar a densidade eletrônica do macrociclo, e também com a finalidade de modular a solubilidade em determinado meio. O aumento da solubilidade em meio aquoso amplia a capacidade de atuação dos macrociclos tetrapirrólicos em sistemas biológicos, como na terapia fotodinâmica, e também como catalisadores em

sistemas aquosos, como por exemplo na degradação de poluentes⁷. A incorporação de substituintes carregados proporciona os meios para o aumento da solubilidade em meio aquoso tanto das porfirinas, como das ftalocianinas, e diversos exemplos de macrociclos carregados são encontrados na literatura.

Dentre as porfirinas aniônicas solúveis em água, algumas encontram destaque, como a sulfonatofenilporfirina (TPPS), utilizada como catalisador para produção do polímero condutor PANI(polianilina)¹⁹ e na construção de nanofios automontados com boa fotocondutividade¹⁶. Tem-se ainda a carboxifenilporfirina (TCPP), que tem sido aplicada em modelos de células solares como fotossensibilizador^{20,21}. Entretanto, porfirinas catiônicas são mais abordadas na literatura, sendo o substituinte metilpiridil amplamente utilizado, gerando a tetrakis(n-metil-4-piridil)porfirina (TMPyP)²². As aplicações da TMPyP estão principalmente relacionadas a mimetização de sistemas biológicos devido a características como interação com DNA, biooxidação metabólica de drogas e atividade anti-HIV-1²³. O macrociclo metalado com ferro (FeTMPyP) também tem sido utilizado como catalisador, como na reação de redução de oxigênio²⁴ e na detecção de NO em sistemas biológicos²⁵.

Ftalocianinas catiônicas ainda são pouco abordadas na literatura²⁶, entretanto TASSO et al.²⁶ relataram a aplicação da tetrakis[tetrametil-(3-piridil)oxi]ftalocianina de ferro e de cobalto como catalisadores da reação de redução de oxigênio(RRO) com boa eficiência. Formas aniônicas de ftalocianinas são as mais exploradas, sendo que a ftalocianina tetrassulfonada tem sido amplamente investigada²⁷. Seu uso varia desde aplicações comerciais, como catalisador no processo de dessulfurização do petróleo (processo Merox)⁵, até aplicações mais recentes, como na terapia fotodinâmica¹⁰. Com menos destaque, as ftalocianinas com substituintes tetracarboxílicos também são conhecidas²⁷. Sua aplicação na área tecnológica ainda é reduzida ao comparar-se com a análoga tetrassulfonada, porém bons resultados foram obtidos ao se estudar sua utilização como catalisador na RRO²⁸, uma das primeiras aplicações testadas para esse composto.

A introdução de substituintes periféricos carregados viabiliza uma série de aplicações em meio aquoso, porém a presença de grupos carregados nos derivados tetrapirrólicos geralmente acentua o fenômeno de agregação, principalmente para as

ftalocianinas solúveis em água. A formação de agregados é um processo característico dessa classe de compostos, sendo amplamente estudada.

NEVIN et al.²⁹ propuseram que a agregação pode ocorrer através da interação hidrofóbica entre o sistema π de dois macrociclos, ou através da interação entre os substituintes periféricos por ligações de hidrogênio mediadas por moléculas de água, como geralmente é o caso das ftalocianinas tetrassulfonadas, ou ainda via coordenação de um ligante a dois complexos através do centro metálico, como a formação de μ -oxo dímeros, já observados para a tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc)¹⁸ e para a FeTMPyP³⁰.

A formação de agregados pode ser indesejada para uma série de aplicações, como por exemplo, para aquelas relacionadas as propriedades fotoquímicas dos macrociclos, uma vez que diminui sua eficiência como fotossensibilizador^{2,3,31}. A fim de superar essa limitação, vários autores já relataram os fatores que influenciam o equilíbrio de agregação em solução, tais como a constante dielétrica do meio, a força iônica, o pH e a temperatura^{17,18,29}, que podem contribuir para o favorecimento do monômero em solução.

1.5 - Arranjos Supramoleculares entre Porfirinas e Ftalocianinas

Uma das formas de busca por novos materiais para utilização tanto na área medicinal quanto na área tecnológica tem sido através da química supramolecular. Essa área da Química estuda a síntese de novos compostos através da união de espécies já conhecidas com uma determinada finalidade, como por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos com maior condutividade ou com maior capacidade de absorção de luz^{32,33}.

As metaloporfirinas (MPs) e a metaloftalocianinas (MPcs) possuem absorções complementares na região do Ultravioleta-visível do espectro (FIGURA 1.4). Além disso, as MPcs são mais facilmente oxidadas ou reduzidas com relação as MPs³⁴, o que possibilita sua atuação como receptor ou doador de elétrons para a porfirina. A absorção em uma ampla faixa do espectro aliada a capacidade de transferir elétrons da MPc para a MP tem despertado interesse para a construção de arranjos supramoleculares utilizando esses dois complexos, que poderiam encontrar aplicações

como na construção de fotossensibilizadores, que podem ser utilizados tanto na geração de energia, na fotocatalise e na terapia fotodinâmica.

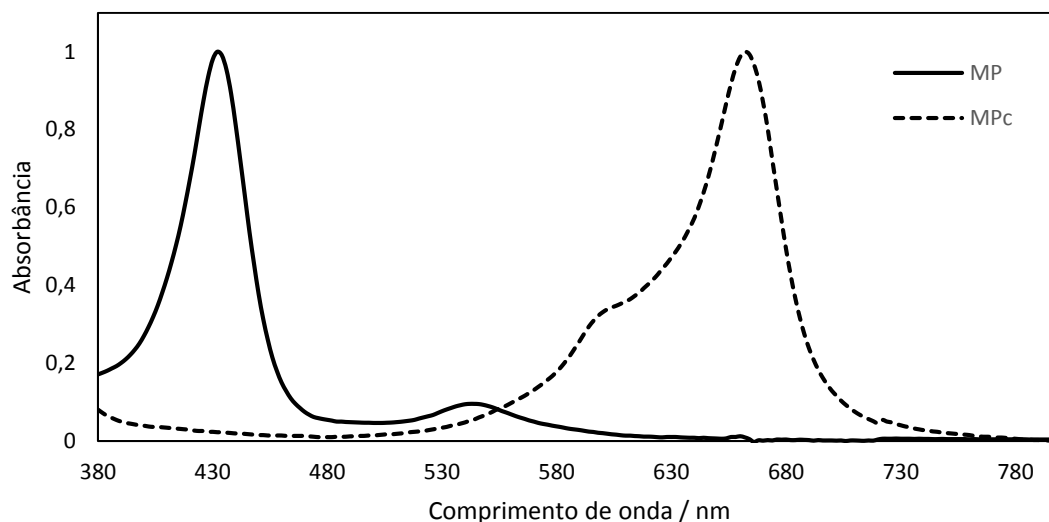


FIGURA 1. 4 - Espectro eletrônico de uma metaloftalocianina (MPc) e de uma metaloporfirina (MP).

A associação de compostos tetrapirrólicos vem sendo desenvolvida de diversas maneiras, sendo classificados na literatura de acordo com o tipo de ligação ou interação existente entre as subunidades. Dessa forma, os arranjos supramoleculares contendo porfirinas e ftalocianinas podem ser classificados como: arranjos covalentemente ligados, onde um átomo ou molécula liga os macrociclos^{33,35}; arranjos axiais, no qual um ligante está coordenado ao centro metálico de dois complexos³⁶⁻³⁸; arranjos do tipo sanduíche, onde um centro metálico está coordenado a dois anéis^{39,40} e arranjos iônicos, onde as subunidades então ligadas através da interação eletrostática entre grupos periféricos carregados^{34,41-43}. Diversos arranjos já foram sintetizados e suas aplicações variam desde as ligadas a captação de energia solar, passando por sensores e até como fotossensibilizadores na terapia fotodinâmica.

Dentre os vários tipos de arranjo, os sistemas covalentemente ligados se mostram bastantes eficientes para transferência de energia³⁵. KAMEYAMA et al.³³ sintetizaram uma díade composta por uma ftalocianina e uma porfirina ligadas através da posição meso do anel porfirínico (FIGURA 1. 5) e obtiveram bons resultados na

transferência de energia, concluindo que a díade pode ser usada na construção de materiais com alta captação de luz.

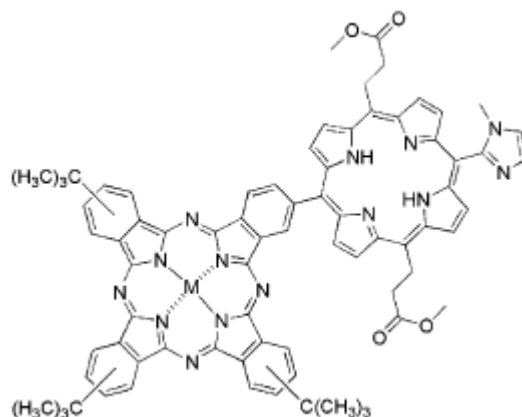


FIGURA 1. 5 - Estrutura da díade entre uma metaloftalocianina e uma porfirina covalentemente ligadas³³.

Em um arranjo face-a-face entre porfirinas e ftalocianinas, como é o caso dos arranjos ligados axialmente, o acoplamento das densidades eletrônicas dos macrociclos pode ser favorecido, possibilitando, por exemplo, o aumento da condutividade em relação as unidades individuais³². Um exemplo dessa possibilidade de aumento foi relatado por HANACK et al.³². Os autores sintetizaram compostos formados por ftalocianinas e ligantes nitrogenados em ponte, gerando díades, tríades e agregados de maior ordem. Porém, arranjos similares contendo porfirinas e ftalocianinas são pouco relatados na literatura. Um dos poucos exemplos é o relatado por LO et al.³⁶, que sintetizaram uma heterotríade contendo uma ftalocianina de silício e duas porfirinas de zinco (FIGURA 1.6(a)).

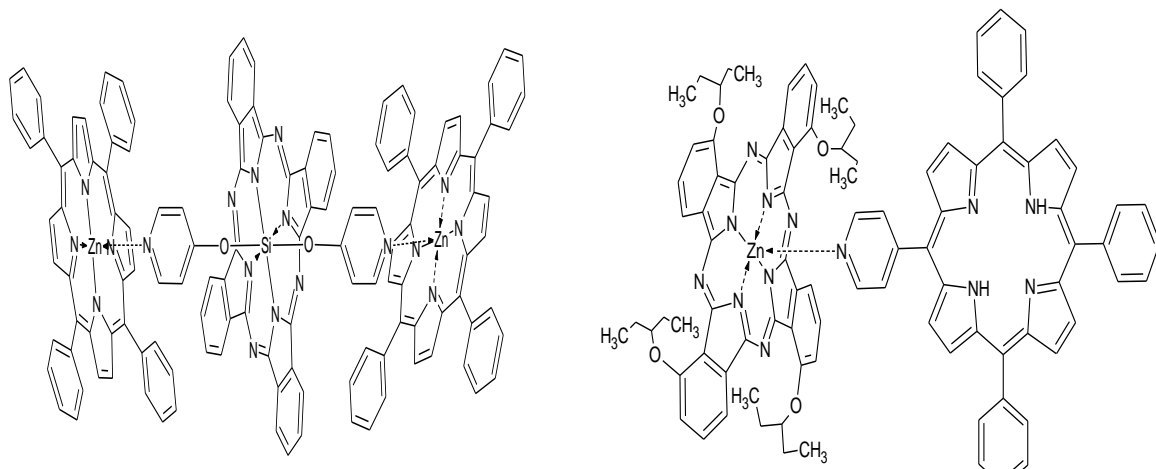


FIGURA 1. 6 - Esquema de ligação dos arranjos ligados axialmente, via ligante coordenado³⁶(a) e via substituinte periférico⁴⁴.

Apesar desses arranjos axiais serem pouco explorados em termos de aplicações na literatura, estudos fundamentais têm sido realizados afim de mostrar a potencialidade desses novos compostos. O efeito do ligante espaçador foi investigado para arranjos contendo porfirinas e ftalocianinas³⁷, demonstrando que quanto menor o ligante espaçador, maior a interação entre as densidades eletrônicas dos macrociclos. Além de heterotriades, heteropentâmeros também foram sintetizados e estudados³⁸, demonstrando que o aumento da cadeia afeta as propriedades do composto formado em relação ao precursor utilizado.

Além da ligação axial entre centros metálicos, a construção de sistemas mistos também pode ocorrer através da coordenação de um grupo periférico de um macrociclo ao centro metálico de outro complexo. Um exemplo desse tipo de arranjo foi relatado por LI e NG⁴⁴, que sintetizaram um complexo, onde a ligação acontece pela coordenação do substituinte periférico piridil da porfirina com o centro metálico da ftalocianina (FIGURA 1.6(b)), com boa transferência eletrônica fotoinduzida.

A interação entre os macrociclos pode se dar também através de um único centro metálico. Compostos tipo sanduíche com ligantes ftalocianinas foram relatados por LINSTeAD et al.⁴⁵, que sintetizaram a bisftalocianina de estanho, Sn(Pc)₂. Esse tipo de conformação apresenta propriedades interessantes, como a eletrocromicidade, em que a mudança de cor pode ser controlada pela voltagem aplicada⁴⁶. Essa propriedade pode ser utilizada na construção de sensores químicos para gases, onde a mudança de

coloração pode ser observada dependendo das propriedades eletrônicas, doadores ou receptoras, do gás em questão^{40,46}.

Embora bisftalocianinas são conhecidas e sintetizadas desde 1936, sistemas mistos do tipo sanduíche contendo porfirinas e ftalocianinas só foram relatados em 1988, por LACHKAR et al.³⁹, que sintetizaram um arranjo tipo dois andares com o íon cério como centro metálico. Recentemente, GAO et al.⁴⁰ sintetizaram um complexo misto de európio (FIGURA 1. 7) e estudaram sua aplicação como sensor químico para a amônia. Os autores relataram que as interações entre dois complexos mistos adjacentes, que podem ocorrer via ligação de hidrogênio intermolecular e/ou pela interação π - π entre os anéis, altera a conformação do empacotamento do filme, influenciando a sensibilidade do sensor.

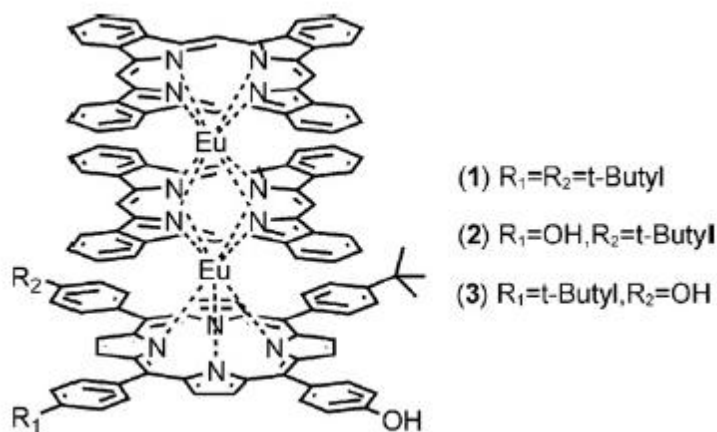


FIGURA 1. 7 - Esquema da estrutura molecular dos arranjos tipo sanduíche sintetizados por GAO et al.⁴⁰.

Outra forma de favorecer o acoplamento das densidades eletrônicas dos macrociclos pode ser obtida através de arranjos mistos por interação eletrostática dos grupos periféricos. O primeiro arranjo baseado nesse tipo de interação foi relatado por SHIMIDZU e IYODA⁴⁷, em 1981, que formaram um dímero de uma porfirina tetracatiônica com outra porfirina tetraaniônica. A existência de complexos similares obtidos ao se parear porfirinas e ftalocianinas de cargas opostas também foram relatados na literatura³⁴. Devido a versatilidade estrutural das MPcs e MPs, que possibilita que diversos metais e diversos substituintes sejam inseridos no macrociclo, vários tipos de arranjos podem ser obtidos.

Diferentes propriedades podem ser obtidas dependendo do macrociclo utilizado no arranjo supramolecular. TRAN-THI et al.⁴¹ observaram uma eficiente transferência eletrônica da porfirina para a ftalocianina para o dímero formado entre a tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de zinco(II) e a tetrassulfoftalocianina de alumínio(III) (ZnTMPP-AlTspc) (FIGURA 1.8(a)), enquanto que para o dímero da mesma porfirina com a tetrassulfoftalocianina de cobre(II) (ZnTMPP-CuTsPc) foi observado uma eficiente conversão intersistemas.

AGIRTAS et al.⁴² sintetizaram um dímero formado por uma porfirina aniônica e uma ftalocianina catiônica (FIGURA 1.8(b)), que apresentou uma alta eficiência para a produção de oxigênio singlete, mostrando que arranjos iônicos entre porfirinas e ftalocianinas podem ser usados na terapia fotodinâmica.

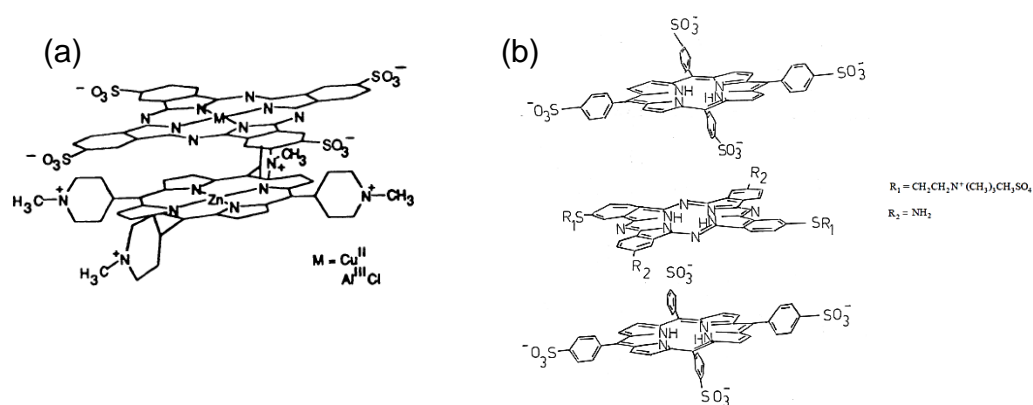


FIGURA 1. 8 - Estrutura proposta para os arranjos iônicos obtidos por TRAN-THI et al.⁴⁰(a) e por AGIRTAS et al.⁴¹(b).

O estudo de sistemas mistos entre porfirinas e ftalocianinas por interação eletrostática até o momento tem se limitado ao comportamento em solução, uma vez que o isolamento pode ser dificultado, principalmente devido a alta solubilidade dos compostos obtidos. O primeiro isolamento de um arranjo iônico da solução foi relatado por TASSO⁴³ através da modificação da constante dielétrica do meio, o que permitiu sua aplicação em filmes finos e o estudo de suas propriedades eletroquímicas. A tríade sintetizada pelos autores, a $(\text{CoTsPc})_2\text{CoTMPyP}$, apresentou um espectro eletrônico modificado com relação aos precursores, devido ao acoplamento das densidades eletrônicas. Uma transferência eletrônica é consistente com as modificações

espectroscópicas observadas para a tríade, indicando que um estudo mais aprofundado sobre a interação entre os complexos num arranjo iônico é interessante, uma vez que uma comunicação efetiva é a base para aplicação na área tecnológica, como na construção de dispositivos.

Além do estudo da comunicação entre as subunidades, o conhecimento sobre as variáveis que afetam a formação dos arranjos iônicos, como o papel dos substituintes periféricos, do centro metálico e do meio sintético, também é importante. O conhecimento sobre o processo de formação desses arranjos pode ampliar a utilização de porfirinas e ftalocianinas com substituintes diversificados, o que viabilizaria a modulação do produto final de acordo com as propriedades desejadas.

1.6 - Filmes Finos Contendo Ftalocianinas e Porfirinas

A construção de dispositivos utilizados na área de eletrônica, de catálise e como sensores geralmente requer que o material esteja altamente organizado. Uma das formas de se obter essa organização é através da montagem de filmes. Algumas técnicas para a construção de filmes são conhecidas, como por exemplo, a técnica *Langmuir-Blodgett*, em que o filme é formado através da transferência de monocamadas moleculares de uma determinada substância dispersa na superfície da água para um substrato sólido. Outra técnica para obtenção de filmes ultrafinos é o *casting*, em que o composto é solubilizado em um solvente volátil, transferido para o substrato e o solvente evaporado. Nessas duas técnicas, o composto precisa necessariamente ser apolar, ou possuir uma parte apolar, para que a solubilização no solvente seja possível.

Uma outra técnica para a obtenção de filmes altamente organizados é conhecida como *Layer-by-Layer* (LbL). A técnica LbL se baseia na transferência de polieletrólitos da solução para um substrato mantidos por interação eletrostática entre as camadas de cargas opostas. Além de viabilizar a construção de filmes ultrafinos e altamente organizados, essa técnica apresenta vantagens como baixo custo e simplicidade de operação^{48,49}. Uma aplicação interessante dessa técnica foi relatada por DENG et al.⁵⁰ que utilizaram essa metodologia para a construção de uma nanopartícula para entrega controlada de quimioterápico no organismo.

A utilização de ftalocianinas aniônicas como polieletrólitos negativos para a construção de filmes LbL é bastante abordada na literatura^{48,49,51,52}. ZUCOLOTTO et al.⁵³ construíram filmes LbL alternando o polímero polianilina (PANI) e ftalocianinas tetrassulfonadas de diferentes metais e observaram que a interação entre as camadas ocorre através da atração eletrostática entre os grupos sulfônicos e os grupos NH protonados da PANI. Os filmes apresentaram boa estabilidade e a resposta eletroquímica se mostrou dependente do centro metálico da ftalocianina. Dentre os centros metálicos analisados (Fe, Cu e Ni), o filme contendo a ftalocianina tetrassulfonada de ferro apresentou o resultado mais promissor como sensor, uma vez que foi capaz de diferenciar a resposta da dopamina e do ácido ascórbico, que é um interferente presente em meio biológico.

Filmes automontados com camadas alternadas de tetrakis-N-metil(4piridil)porfirina de ferro (FeTMPyP) e tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc) foram obtidos através da técnica de *drop-casting* e investigados como sensor amperométrico para oxigênio⁵⁴ e como sensor para oncocalixina⁵⁵. Nesses trabalhos a associação entre a FeTsPc e FeTMPyP melhorou a resposta do sensor em relação aos compostos isolados.

Apesar da simplicidade da técnica *Layer-by-Layer* e da potencial resposta dos sensores contendo camadas alternadas de porfirinas e ftalocianinas, a obtenção de filmes finos mistos utilizando a metodologia LbL ainda é restrita. O estudo da interação entre os diferentes complexos depositados em camadas alternadas, assim como a possibilidade de formação dos heterocomplexos durante a deposição dos filmes, são informações interessantes a serem investigadas, pois podem contribuir para o conhecimento do processo de formação desses arranjos. O estudo voltamétrico desses filmes também pode identificar suas potencialidades, como na construção de dispositivos sensores, fotossensibilizadores, entre outras aplicações tecnológicas.

CAPÍTULO II

2. Objetivos

As características individuais das porfirinas e ftalocianinas, como absorção intensa na região do UV-Visível, estabilidade térmica e química, versatilidade estrutural, aliadas à absorção complementar na região UV/visível do espectro eletromagnético despertam interesse no desenvolvimento de arranjos supramoleculares contendo os dois macrociclos, onde as propriedades conjugadas possam levar a propriedades superiores àquelas das unidades isoladas. Nesse cenário, os arranjos iônicos, onde a interação se dá principalmente através da interação eletrostática entre grupos periféricos carregados, são interessantes devido a facilidade de síntese e alta estabilidade, e principalmente, por apresentarem uma sobreposição das densidades eletrônicas dos macrociclos individuais. Apesar das vantagens, pouco é relatado na literatura sobre esse tipo de arranjo, sendo que os estudos existentes se limitam as propriedades dos heterocomplexos em solução.

Dessa forma, o objetivo principal desse trabalho é estudar a formação dos heterocomplexos constituídos pela tetrakis-N-metil(4-piridil)porfirina de ferro(FeTMPyP) e a 4,4',4'',4'''-tetracarboxifalocianina de ferro (FeTcPc), e entre a mesma porfirina e a 4,4',4'',4'''-tetrassulfoftalocianina de ferro(FeTsPc), buscando analisar como o substituinte periférico da metaloftalocianina pode afetar as propriedades dos produtos formados.

Para tal, os objetivos específicos do trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar os complexos precursores, a FeTcPc, FeTsPc e FeTMPyP;
- Sintetizar, isolar, purificar e caracterizar os heterocomplexos formados pelas combinações entre FeTsPc e FeTMPyP e entre FeTcPc e FeTMPyP;
- Estudar as propriedades ópticas e eletrônicas dos heterocomplexos;
- Verificar como o substituinte periférico da ftalocianina pode afetar a formação dos heterocomplexos e suas propriedades;
- Preparar filmes automontados através da técnica *Layer-by-Layer* para comparação das propriedades apresentadas em solução e no estado sólido.

CAPÍTULO III

3 - Procedimento experimental

3.1 - Sínteses

Todos os reagentes e solvente utilizados foram de grau PA e usados sem purificação prévia, com exceção do diclorometano que foi lavado com água e seco com carbonato de potássio e do pirrol, que foi destilado imediatamente antes de sua utilização.

3.1.1 - Síntese da 4,4',4'',4'''- Tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc)

A síntese da tetrassulfoftalocianina de ferro foi realizada segundo o procedimento descrito por WEBER e BUSH⁵⁶. Foram triturados 15,73 g (50,39 mmol) de ácido sulfoftálico, 1,35 g (25,23 mmol) de cloreto de amônio, 18,15 g (302,20 mmol) de uréia, 0,47 g (0,40 mmol) de molibdato de amônio e 3,50 g (12,63 mmol) de sulfato de ferro(II) heptahidratado. A mistura foi adicionada a 40 mL de nitrobenzeno a 180 °C e deixada em refluxo por 6 horas. Para a purificação, a mistura reacional foi então filtrada e o sólido lavado com metanol até que todo nitrobenzeno fosse retirado. O sólido resultante foi dissolvido em 100 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, saturado com cloreto de sódio, e levado a ebulição. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e o sólido resultante foi dissolvido em 100 mL de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida até 80 °C e filtrada a quente. A solução obtida foi resfriada e então foi adicionado 150 mL de etanol saturado com cloreto de sódio para provocar a precipitação do composto. Após 1 dia de decantação, o sólido foi filtrado e seco a 100 °C por 3 horas.

3.1.2 - Síntese da 4,4',4'',4'''- Tetracarboxiftalocianina de ferro (FeTcPc)

A síntese da tetracarboxiftalocianina de ferro foi realizada adaptando-se o procedimento descrito por MIKHALENKO et al.⁵⁷, no qual 1,57 g (8,17 mmol) de anidrido trimelítico, 2,78 g (13,98 mmol) de cloreto de ferro(II) tetra hidratado, 4,01 g (66,76 mmol)

de uréia e 0,15 g (0,13 mmol) de molibdato de amônio foram triturados até a obtenção de uma mistura homogênea. O sólido foi então adicionado a 200 mL de nitrobenzeno e levado a refluxo por 4 horas. A purificação foi a mesma utilizada na FeTsPc, sendo composta pela lavagem com metanol, tratamento com ácido clorídrico e com hidróxido de sódio, seguido de recristalização em etanol. O produto foi obtido por filtração e seco a 100 °C por 3 horas.

3.1.3 - Síntese da Tetrakis-N-metil(4-piridil)porfirina de ferro (FeTMPyP)

A síntese da FeTMPyP foi realizada em 3 etapas, a síntese do macrociclo tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP), a metalação do ligante livre e a metilação dos grupos periféricos, como descrito por AZZELLINI⁵⁸.

3.1.3.1 - Síntese da tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP)

Foi preparada uma mistura contendo 150 mL de ácido propiônico e 11,7 mL de 4-piridincarboxialdeído, e a esta mistura foi adicionado vagarosamente 10 mL de pirrol previamente destilado. O sistema foi levado a refluxo por 90 min e resfriado a temperatura ambiente. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água. A purificação foi realizada por coluna cromatográfica, utilizando-se como fase estacionária alumina neutra ativada e como eluente diclorometano e metanol na proporção 9:1, proporção descrita por AZZELLINI⁵⁸.

3.1.3.2 - Síntese da tetrakis(4-piridil)porfirina de ferro (FeTPyP)

A metalação da TPyP foi realizada pelo método do ácido acético, descrito por ROTHEMUND e MENOTTI⁵⁹, com algumas modificações. Foram adicionados 0,22 g (0,79 mmol) de sulfato de ferro(II) heptahidratado e 0,33 g (2,42 mmol) de acetato de sódio a 50 mL de ácido acético glacial quente, deixando em agitação até que houvesse a dissolução dos sólidos. 0,100 g (0,16 mmol) de TPyP foram adicionados a mistura e o sistema foi deixado em refluxo por 1 h. O ácido acético foi evaporado obtendo-se um sólido que foi lavado com água e acetona. A purificação do produto se deu por coluna cromatográfica, sendo realizada em duas etapas. A primeira consistiu em uma coluna

com fase estacionária de alumina neutra ativada e como eluente foi utilizado clorofórmio e etanol na proporção 90:25. A primeira fração, de coloração rosa, foi recolhida, e seu solvente foi evaporado. O sólido obtido foi purificado novamente em coluna contendo sílica como fase estacionária, utilizando-se como eluente diclorometano e metanol na proporção de 12:1. Nessa etapa, a segunda fração, também de coloração rosa, foi separada e o sólido obtido foi seco a 100 °C por 5 horas.

3.1.3.3 - Síntese da Tetrakis (N-metil-4-piridil) porfirina de ferro (FeTMPyP)

Para a metilação adicionou-se 0,17 g (0,25 mmol) de FeTPyP e 11,67 g (62,66 mmol) de p-toluenossulfonato de metila em 100 mL de dimetilformamida, sendo a mistura levada em refluxo por 12 horas. Após esse período o solvente foi evaporado e o sólido dissolvido em clorofórmio. A FeTMPyP foi extraída da mistura através de lavagem com água, realizada até que a fração aquosa se tornasse incolor. Para a purificação, o sólido obtido foi recristalizado em metanol/éter etílico na proporção 1:1.

3.2 - Estudo de agregação

Para se analisar como o equilíbrio de agregação pode ser afetado pelas condições do meio, estudou-se a variação da concentração, do pH do meio, da constante dielétrica através da adição de acetona e a variação da força iônica, por meio de adição de KCl ao meio. As faixas estudadas estão apresentadas na TABELA 3.1.

A mudança de pH das soluções aquosas dos complexos foi realizada através da adição de pequenas alíquotas de HCl 0,1 mol L⁻¹ e de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Primeiramente analisou-se a faixa básica, e posteriormente, com uma nova solução, foi analisada a faixa ácida.

TABELA 3. 2 - Condições testadas no estudo de agregação.

Variáveis	Variação de concentração	Variação do pH	Variação da c. dielétrica	Variação da força iônica
FeTcPc / mol L ⁻¹	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
FeTsPc / mol L ⁻¹	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	---
FeTMPyP / mol ⁻¹	---	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	---
pH	7	2 a 12* 5 a 12**	--	7
% de acetona	---	---	10 a 90%***	---
Força iônica	---	---	---	0,001 a 0,011

* Para FeTsPc e FeTMPyP

** Para FeTcPc

*** Para FeTMPyP somente foi testada a proporção de 50%.

3.3 - Titulação espectroscópica

3.3.1 - Método TRAN-THI

O método descrito por TRAN-THI et al.⁴¹ consiste na adição de pequenas alíquotas de uma solução 10⁻³ mol L⁻¹ de um dos macrociclos a 2,00 mL da solução 10⁻⁵ mol L⁻¹ do outro macrociclo, de modo que a fração molar de ftalocianina seja variada de 0 a 1, em intervalos de 0,05. Para cada nova fração molar, um espectro eletrônico é registrado. Para a titulação da FeTsPc com a FeTMPyP, preparou-se uma solução 10⁻⁵ mol L⁻¹ contendo 50 % vv⁻¹ de acetona para o titulado e uma solução 10⁻³ mol L⁻¹ para o titulante. Para a titulação da FeTcPc e da FeTMPyP, preparou-se uma solução 10⁻⁵ mol L⁻¹ do titulado com pH ajustado para 12 e uma solução 10⁻³ mol L⁻¹ de titulante, com pH também ajustado para 12.

3.3.2 - Método de volume constante

Neste procedimento o volume total da solução foi mantido constante a cada adição do titulante. Dessa forma, 2 mL de titulado na concentração 10⁻⁴ mol L⁻¹ foi preparado e para a obtenção de uma nova fração molar, um determinado volume foi retirado da solução e o mesmo volume de titulante, com concentração 10⁻⁴ mol L⁻¹, foi

adicionado ao meio. Para a titulação entre FeTsPc e FeTMPyP duas condições foram utilizadas. A primeira com as soluções tanto de FeTsPc quanto de FeTMPyP contendo 50% vv^{-1} de acetona, e a segunda condição, utilizando a solução de FeTsPc com 50% vv^{-1} de acetona e a solução de FeTMPyP sem adição de acetona e com pH ajustado para 12. Para a titulação entre FeTcPc e FeTMPyP, ambas as soluções tiveram o pH ajustado para 12.

3.4 - Síntese e isolamento dos heteroagregados

Para a síntese do heteroagregado de FeTcPc e FeTMPyP, foram preparadas soluções $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ambos, com pH ajustado para 12, que foram misturadas na proporção 1:1 vv^{-1} . À mistura foi adicionado 50% vv^{-1} de acetona para favorecer a precipitação, deixando-a em repouso por 48 h sob abrigo da luz. O sólido foi separado da solução e lavado diversas vezes com água e acetona até que não fosse observada mais coloração nos resíduos de lavagem. O sólido foi então seco a 100 °C por 3 horas.

A síntese do heteroagregado de FeTsPc e FeTMPyP, foi realizada utilizando soluções de FeTsPc com 50% vv^{-1} de acetona e FeTMPyP com pH 12, ambas com concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para facilitar a precipitação, mais 2 mL de acetona foram adicionados a mistura, deixando-a em repouso por 48 h, sob abrigo da luz. A obtenção e purificação do sólido foi a mesma realizada para o heteroagregado com a FeTcPc.

Os heteroagregados isolados das soluções foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e na região do UV-Visível, por análise térmica e por voltametria cíclica.

3.5 - Filmes Layer-by-Layer (LbL)

O procedimento para a montagem do filme consiste na imersão de um substrato nas soluções de cada polieletrólito, sendo que entre uma camada e outra é feita a imersão em água de lavagem e posterior secagem com jato de ar. O substrato utilizado

foi um slide de vidro ITO (Indium Tin Oxide) com o objetivo de se estudar a eletroquímica desses filmes.

Para cada sistema foi necessário estabelecer as melhores condições para a transferência dos polieletrólitos para o substrato. Algumas dessas condições são concentração dos polieletrólitos e pH do meio. Para esse trabalho, somente foi estudado a melhor concentração para um pH fixado.

3.5.1 - Estudo de concentração de polieletrólito

Para esse estudo, a concentração de um dos polieletrólitos foi fixada, enquanto que a concentração do outro polieletrólito foi variada de 0,2 a 1,0 g L⁻¹. O pH de todas as soluções, inclusive da água de lavagem foi mantido em 3, quando o sistema estudado continha a FeTsPc e em 7 quando o sistema estudado continha FeTcPc ou FeTMPyP. Foram depositadas 6 bicamadas e a transferência foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Visível.

3.5.2 - Filmes LbL para os complexos FeTMPyP, FeTsPc e FeTcPc

O polímero poliestirenosulfonato (PSS) carregado negativamente foi utilizado como polieletrólito para a construção do filme com a FeTMPyP, que atua como polieletrólito positivo, e o polímero hidrocloreto de polialilamina (PAH) carregado positivamente foi utilizado como polieletrólito para a construção dos filmes com a FeTcPc e a FeTsPc, que atuaram como polieletrólitos negativos.

A concentração de cada solução foi determinada através dos experimentos descritos no item 3.5.1, sendo estipulados como concentrações ótimas as de 0,8 g.L⁻¹ de FeTsPc e 0,6 g.L⁻¹ de PAH, para a construção desse filme, de 0,6 g.L⁻¹ tanto de FeTcPc quanto de PAH para a construção do filme de FeTcPc, e de 0,4 g.L⁻¹ de FeTMPyP e de PSS, para este último filme.

O pH das soluções dos polieletrólitos e da água de lavagem foram ajustados, em pH 7 para filmes de FeTcPc e de FeTMPyP e pH 3 para o filme de FeTsPc.

3.5.3 - Filmes LbL mistos

Os filmes mistos foram montados pela deposição alternada de camadas contendo o anel ftalocianina e camadas contendo o anel porfirina, sendo que inicialmente foi depositado uma camada de polímero (PAH) para garantir a transferência do complexo para o substrato. A concentração dos complexos foi de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e o pH foi ajustado para 7.

3.5.4 - Filmes LbL dos heterocomplexos

Os filmes contendo os heterocomplexos sintetizados foram montados alternado uma camada de polímero e uma camada do heterocomplexo estudado. Para a díade FeTcPc/FeTMPyP, testou-se a montagem tanto com o polímero PAH, quanto com o polímero PSS, com concentrações de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e pH 7. Para o heterocomplexo FeTsPc/FeTMPyP, utilizou-se como polímero o PAH com concentração de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e o pH de 7.

Todos os filmes montados foram analisados por espectroscopia na região do UV-Visível e por voltametria cíclica.

3.6 - Caracterização

Todos os macrociclos metalados e heterocomplexos foram analisados por espectroscopia eletrônica e vibracional, por análise térmica e voltametria cíclica.

3.6.1 - Equipamentos utilizados

Os espectros eletrônicos foram registrados num espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-3600, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico para soluções, e o próprio slide de vidro ITO, quando se analisou os filmes finos. A faixa utilizada foi de 250 a 900 nm. Os espectros dos complexos em solução foram obtidos para concentração entre 10^{-5} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em água e em $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO. Para os heterocomplexos não foi utilizada concentração definida devido a solubilidade parcial dos mesmos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (i.v.) foram realizados no espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, com resolução de 2 cm^{-1} , 128 scans. As amostras foram dispersas em brometo de potássio e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As medidas de análise térmica foram realizadas no equipamento TGA-60 termobalance da marca Shimadzu. A análise foi feita em um cadinho de alumina e duas atmosferas foram utilizadas, oxigênio e nitrogênio, ambas com fluxo de 100 mL/min , taxa de aquecimento de 10 °C/min , e na faixa de 30 a 900 °C .

As medidas de voltametria cíclica foram feitas em um Potenciostato/Galvanostato (Autolab) da marca Eco Chemie, utilizando-se uma célula eletroquímica de vidro com contra-eletródo de platina e um eletródo de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$. Nas medidas feitas em solução foi utilizado um microeletródo de platina de área $4,81\text{ mm}^2$ como eletródo de trabalho, e nas medidas dos filmes utilizou-se como eletródo de trabalho os filmes LbL depositados sobre slides de vidro ITO, contendo 12 bicamadas. Para a eletroquímica dos complexos e dos heterocomplexos em solução, utilizou-se como solução eletrolítica $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$, sendo que o sólido do complexo de interesse foi dissolvido na solução eletrolítica para se obter uma concentração de $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$. Já para a eletroquímica dos filmes, duas soluções eletrolíticas foram utilizadas $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$. A janela de potencial foi de 0 a $1,0\text{ V}$ para soluções com KCl como eletrólito suporte, e de 0 a $1,4\text{ V}$ para o meio contendo HCl . Para todas as medidas, a velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

CAPÍTULO IV

4 - Resultados e Discussão

Para o estudo de formação dos heterocomplexos formados entre porfirinas e ftalocianinas, foi necessária a síntese e caracterização das unidades componentes, a fim de se verificar como a formação do heterocomplexo poderia afetar suas propriedades. Além da síntese e caracterização foi realizado o estudo de agregação dos complexos em solução aquosa, uma vez que o equilíbrio entre espécies agregadas deve ser evitado durante a formação dos heterocomplexos. Dessa forma, foram estudados os complexos metálicos 4,4',4'',4'''- Tetrassulfoftalocianina de ferro (FeTsPc), 4,4',4'',4'''- Tetracarboxiftalocianina de ferro (FeTcPc) e Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de ferro (FeTMPyP).

4.1 - 4,4',4'',4'''- Tetrassulfoftalocianina de Ferro (FeTsPc)

4.1.1 - Síntese

A síntese da FeTsPc, estrutura apresentada na FIGURA 4.1, é bem conhecida na literatura⁵⁶ e nenhuma alteração foi necessária para a obtenção do produto.

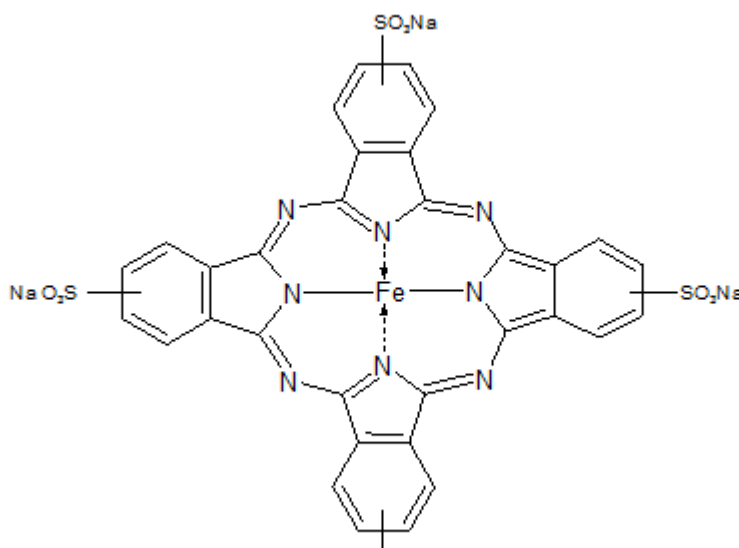


FIGURA 4. 1 - Representação estrutural da FeTsPc.

4.1.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Essa técnica se baseia na análise dos modos vibracionais da molécula, e por isso, nos fornece informações da estrutura do composto. As ftalocianinas apresentam absorções típicas na região do infravermelho^{18,37,60}, sendo a região entre 1300 e 1600 cm^{-1} caracterizada por estiramentos C=C e C-N dos grupos pirrol e isoindol, e abaixo de 1300 cm^{-1} por deformações do anel Pc, como deformações C-H e a própria deformação do anel. Além disso, entre 850 e 950 cm^{-1} são observadas as deformações referentes a ligação metal-ftalocianina⁶⁰.

As ftalocianinas tetrassulfonadas apresentam absorções em regiões características no espectro vibracional^{43,49}. Entre as vibrações de maior intensidade estão as dos grupos sulfônicos na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} . Esse grupamento apresenta dois modos vibracionais⁶¹, a deformação C-SO₃⁻ observada por volta de 1180 cm^{-1} e a vibração S=O em torno de 1030 cm^{-1} , que para a FeTsPc foram observadas em 1193 e 1030 cm^{-1} (FIGURA 4.2, TABELA 4.1).

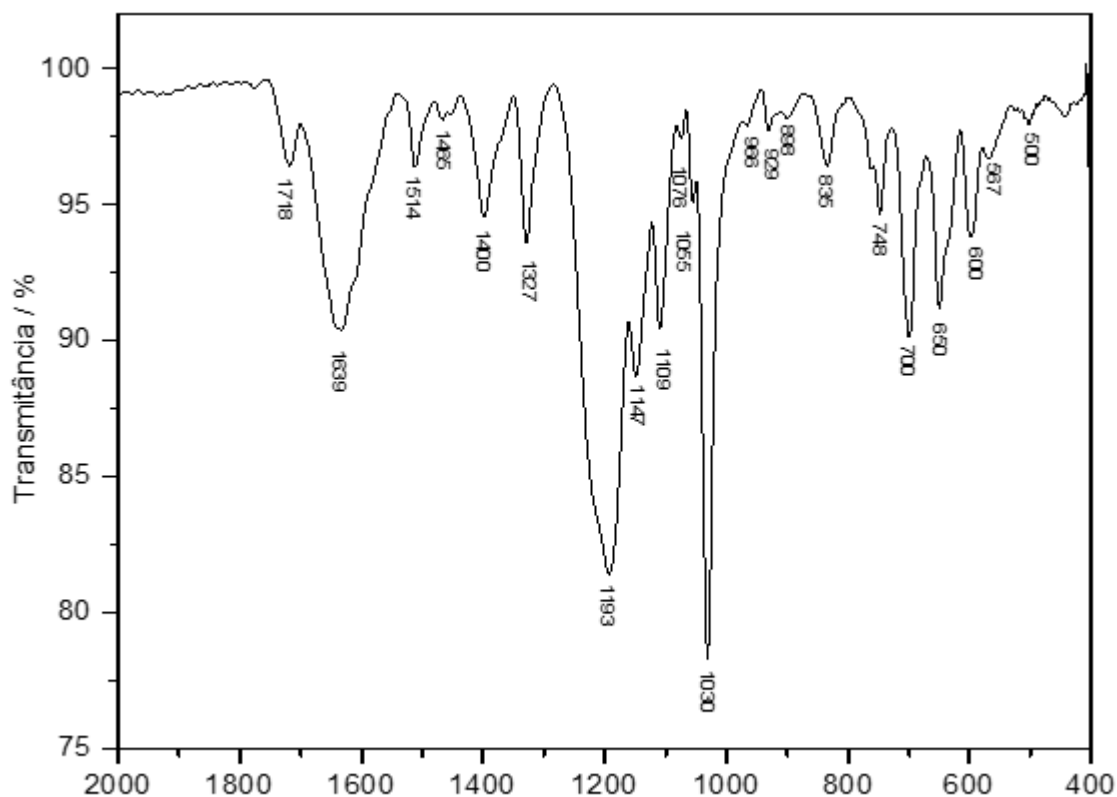


FIGURA 4. 2 - Espectro vibracional da FeTsPc em pastilha de KBr.

TABELA 4. 1 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTsPc e atribuição tentativa^{38,43,49,61-63}. O número entre parênteses representa intensidade relativa.

Posição da banda / cm^{-1}	Atribuição tentativa
1718 (13)	ν C=O ácido sulfoftálico
1639 (40)	ν C=C benzeno
1514 (13)	ν C-N pirrol
1465 (4)	ν isoindol
1400 (22)	
1327 (25)	ν C-C pirrol
1193 (84)	ν C-SO ₃ ⁻
1147 (48)	Respiração pirrol
1109 (40)	δ C-H no plano
1030 (100)	ν S=O
966 (7)	δ C-H fora do plano
929 (8)	δ Fe-Pc
898 (5)	δ C-H fora do plano
835 (13)	δ C-C-C
748 (21)	ν anel Pc
700 (41)	Respiração anel Pc
650 (36)	δ isoindol
600 (24)	δ anel benzeno
567 (12)	δ isoindol
500 (6)	δ isoindol

O espectro i.v. também apresentou as absorções características do macrociclo na região entre 1700 a 1300 cm^{-1} , como estiramento isoindol em 1465 e 1400

cm^{-1} e o estiramento C=C do benzeno em 1639 cm^{-1} . O estiramento pirrol foi observado em 1514 e 1327 cm^{-1} , sendo o primeiro referente a vibração C-N e o segundo a vibração C-C.

Uma banda foi observada em 1718 cm^{-1} , que não seria esperada para a FeTsPc, entretanto em trabalho anterior⁴⁹ foi verificado a presença do precursor de síntese, o ácido sulfoftálico, sendo este modo vibracional atribuído a estiramento C=O do grupo carboxila coordenado ao centro metálico.

Na região abaixo de 1300 cm^{-1} , os modos vibracionais de deformação do macrociclo predominam, embora alguns estiramentos ainda são observados^{37,43}. As deformações C-H apareceram em 1109 cm^{-1} para a vibração no plano e em 898 cm^{-1} para a fora do plano, a deformação anel benzeno apareceu em 600 cm^{-1} e as deformações isoindol em 650 , 567 e 500 cm^{-1} . As vibrações características do macrociclo, como estiramento e respiração anel Pc foram observadas em 748 e 700 cm^{-1} , respectivamente.

ZUCOLOTTO et al.⁴⁹ caracterizaram a FeTsPc por espectroscopia na região do i.v. e apresentaram uma atribuição tentativa para os modos vibracionais. Ao se comparar as absorções observadas pelos autores com as observadas neste trabalho, alguns deslocamentos foram observados, como o estiramento isoindol que foi observado em 1469 cm^{-1} , o estiramento do grupo sulfônico ($\nu \text{ S=O}$) observado em 1042 cm^{-1} , e a deformação Fe-Pc, observada em 994 cm^{-1} . Os deslocamentos podem ser devido a diferenças no estado de agregação das espécies isoladas no sólido. No trabalho descrito por ZUCOLOTTO et al.⁴⁹ a FeTsPc encontra-se na forma monomérica, enquanto que neste trabalho, existem espécies agregadas presentes, como será descrito no item 4.1.3. Além disso, o espectro aqui apresentado encontra-se mais resolvido, possibilitando uma atribuição mais precisa dos números de onda dos modos vibracionais.

4.1.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

As metalofteralocianinas (MPcs) apresentam um espectro eletrônico característico, composto por duas regiões de absorção entre 200-350 nm e 600-800 nm^{18,64}. Essas transições são do tipo $\pi\text{-}\pi^*$, entre os níveis eletrônicos $a_{2u} \rightarrow e_g^*$, denominada banda B (ou Soret), e entre os níveis $a_{1u} \rightarrow e_g^*$, chamada banda Q (Figura 4.3).

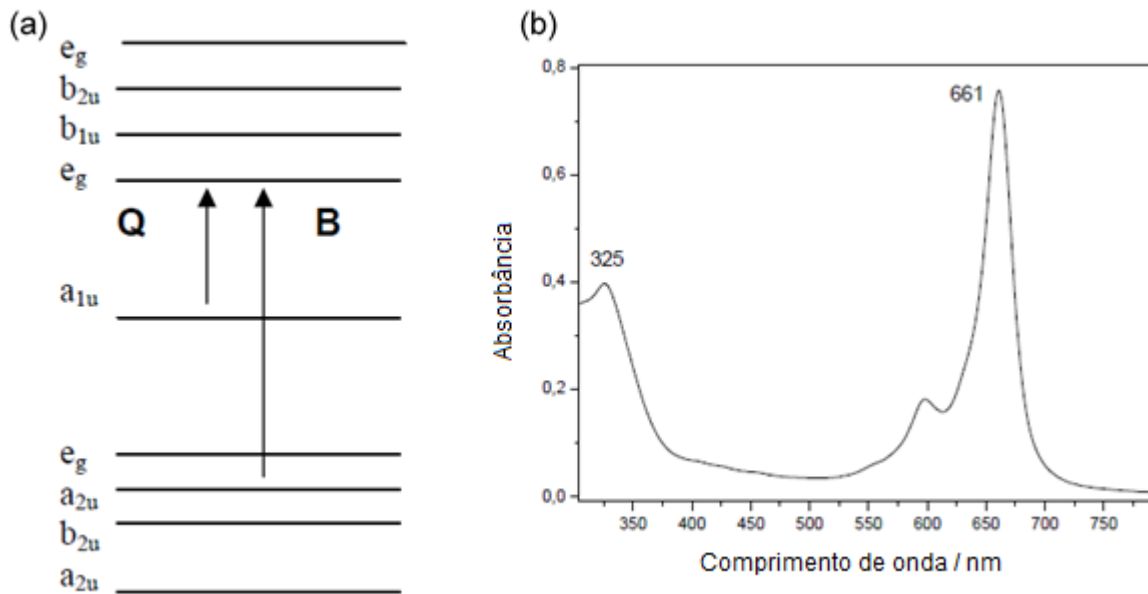


FIGURA 4. 3 - (a) Diagrama dos níveis eletrônicos para uma MPc; (b) Espectro eletrônico de uma MPc em DMF.

O espectro eletrônico da FeTsPc em meio aquoso apresentou a banda B em 327 nm e duas bandas Q, com máximos de absorção em 636 e 664 nm, como representado na Figura 4.4.

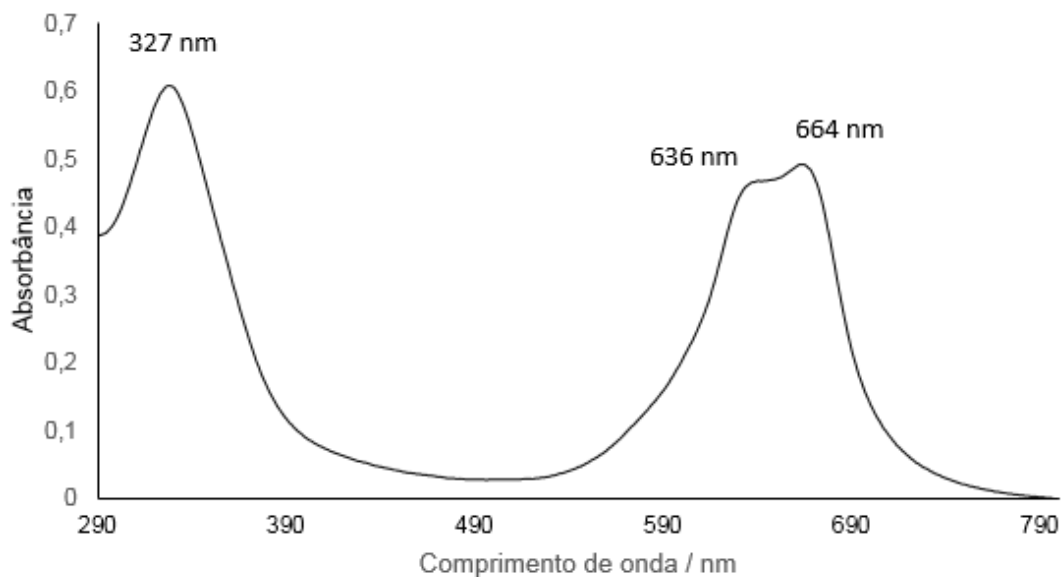


FIGURA 4. 4 - Espectro eletrônico da FeTsPc em meio aquoso na concentração 10^{-5} mol L⁻¹.

A presença de duas bandas Q, é uma característica da existência do equilíbrio entre espécies monoméricas e agregadas em solução²⁹. O fenômeno de agregação é um comportamento tipicamente observado para as ftalocianinas substituídas, principalmente em meio aquoso¹⁸.

A interação entre os macrociclos no agregado leva ao desdobramento do nível duplamente degenerado (e_g), FIGURA 4.5, fazendo com que a espécie monomérica seja caracterizada pela absorção no maior comprimento de onda, enquanto que a dimérica, ou polimérica, absorve em menores comprimentos de onda ⁶⁴, apresentando um espectro com duas bandas Q. Dessa forma, a absorção em 636 nm é atribuída ao dímero, enquanto que a absorção em 664 nm é atribuída ao monômero.

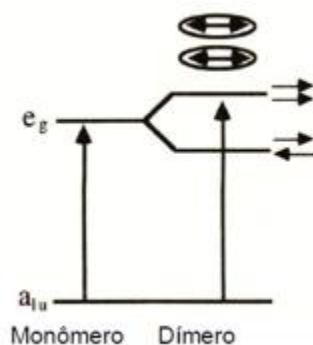


FIGURA 4. 5 - Esquema representativo do desdobramento dos níveis eletrônicos da MPc substituída. As setas indicam o momento dipolo.

A agregação das ftalocianinas pode ocorrer via três mecanismos principais: através da sobreposição entre as densidades eletrônicas dos elétrons π de dois anéis, chamada interação π - π *stack*; através de um ligante em ponte coordenado aos centros metálicos²⁹ ou através dos substituintes periféricos, que podem formar ligações de hidrogênio mediadas por moléculas de água⁶⁵. Esse equilíbrio entre espécies agregadas e monoméricas pode ser influenciado por uma série de fatores, como força iônica do meio, temperatura, solvente, pH, concentração, entre outros fatores^{18,29,65}.

O equilíbrio de agregação da FeTsPc foi estudado variando-se, primeiramente, a concentração (FIGURA 4.6).

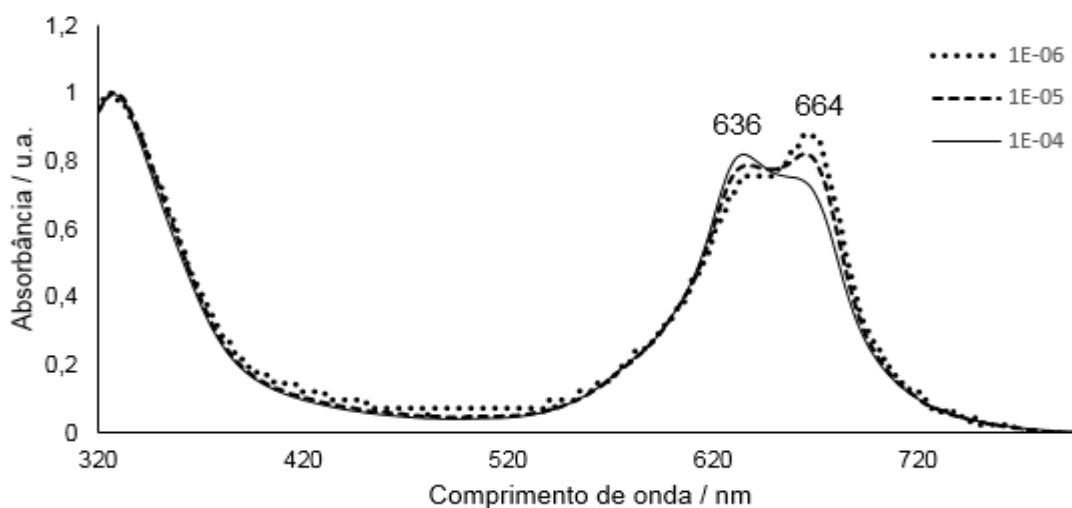


FIGURA 4. 6 - Espectros eletrônicos da FeTsPc em meio aquoso nas concentrações 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} mol L⁻¹.

A concentração pode influenciar o equilíbrio de agregação uma vez que em maiores concentrações a proximidade das moléculas é maior, o que pode aumentar o grau de agregação. O aumento da absorvância em 636 nm com o aumento da concentração demonstrou que a espécie dimérica foi favorecida em maiores concentrações.

O pH do meio pode interferir no equilíbrio monômero/agregado pela protonação dos grupos sulfônicos, favorecendo a formação de ligações de hidrogênio. A influência do pH do meio no equilíbrio monômero/dímero da FeTsPc em solução foi verificada (FIGURA 4.7), e observou-se que o aumento do pH favorece a espécie dimérica em solução, enquanto em pH ácido o monômero é favorecido.

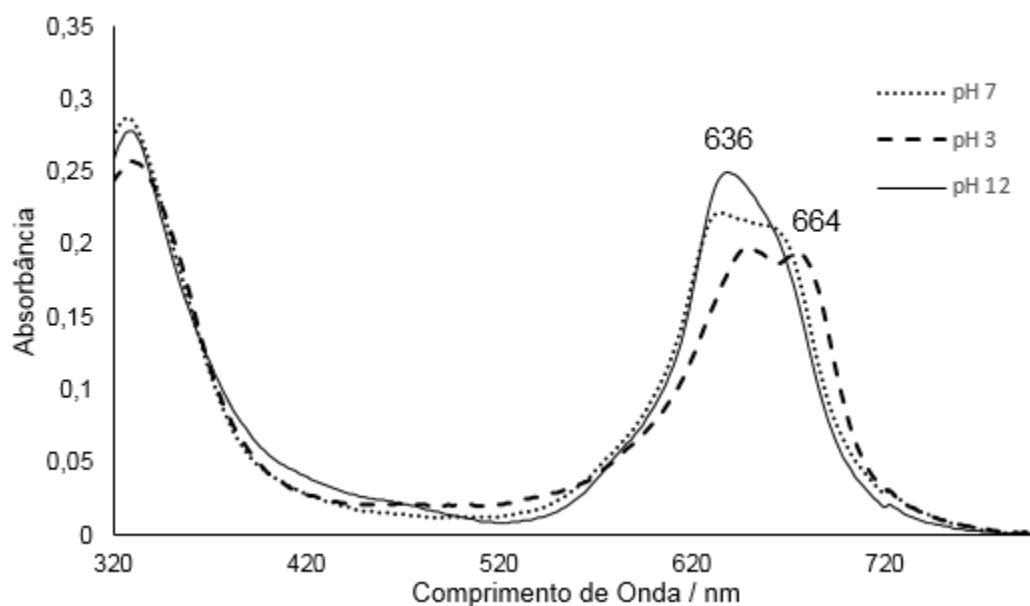


FIGURA 4. 7 - Espectros eletrônicos da solução 10^{-5} mol L $^{-1}$ de FeTsPc em diferentes pHs.

Considerando que em pH ácido não foi observado o favorecimento da espécie dimérica, pelo favorecimento de ligações de hidrogênio entre os substituintes pode-se inferir que a agregação ocorra por outro ou mais de um mecanismo. Devido ao favorecimento da espécie dimérica em meio básico pode-se, então, supor que a dimerização pode ocorrer via coordenação de ligantes em ponte, com a formação do dímero μ -hidroxo, como relatado por NEVIN et al.²⁹.

A utilização de solventes como acetona ou etanol, pode afetar o mecanismo de agregação, dificultando a formação do dímero μ -hidroxo ao interagir com o centro metálico, mesmo que fracamente. Nas FIGURAS 4.8 e 4.9 encontram-se representados os espectros eletrônicos para a solução de FeTsPc em uma mistura água/acetona. Os perfis de absorção para os espectros em água/etanol foram semelhantes aos em água/acetona, não sendo aqui apresentados.

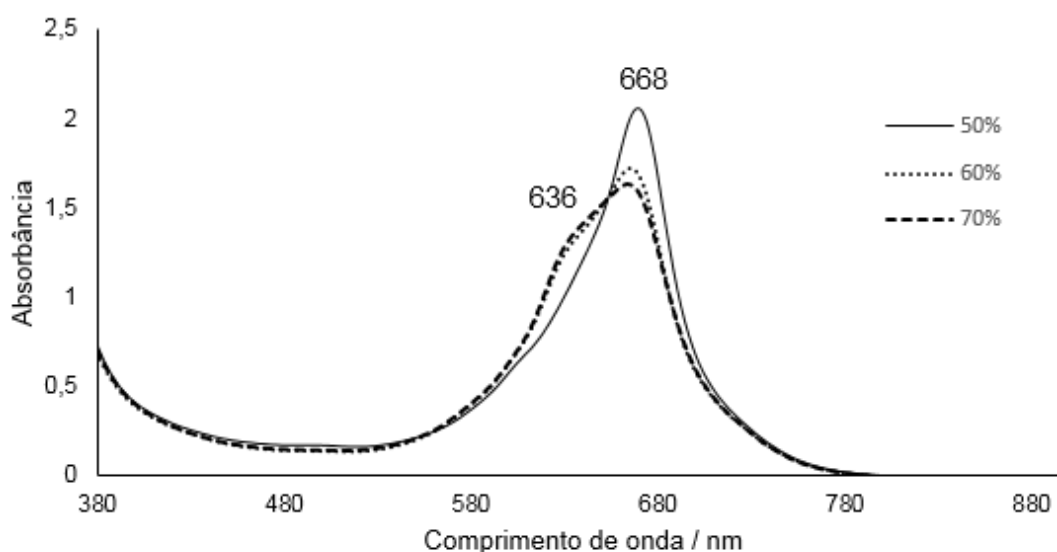


FIGURA 4. 8 - Espectro eletrônico da FeTsPc, 10^{-4} mol L⁻¹, com adição de 50 a 70 %v⁻¹ de acetona no meio.

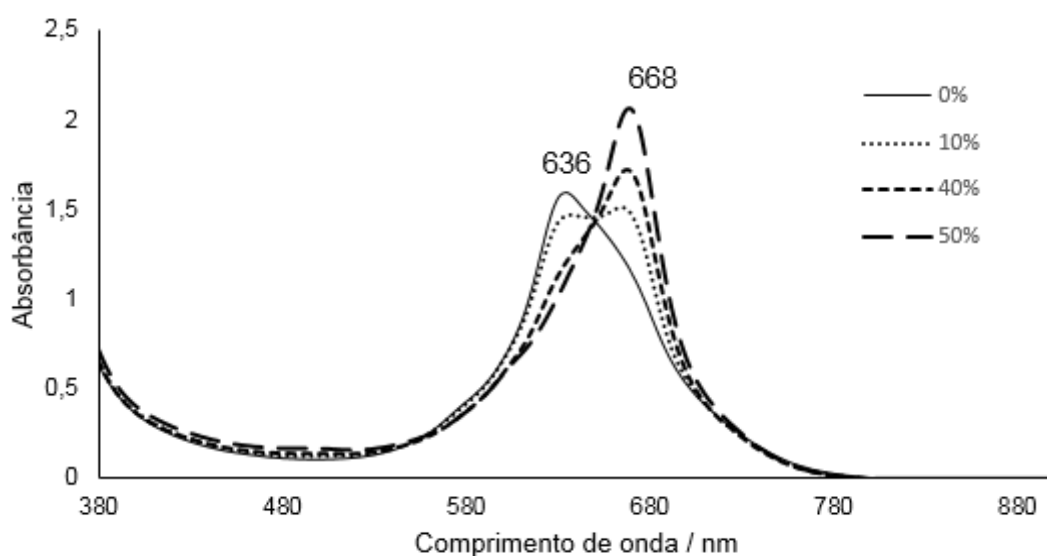


FIGURA 4. 9 - Espectro eletrônico da FeTsPc, 10^{-4} mol L⁻¹, com adição de 10 a 50 %v⁻¹ de acetona ao meio.

Observou-se que a adição de acetona favoreceu o aumento da proporção de monômero em solução, sendo que a maior concentração de monômero foi alcançada na solução contendo 50% de acetona. Após esse percentual de acetona foi observada uma diminuição na absorvância, o que pode ser explicado pela precipitação do complexo, uma vez que o mesmo se mostra insolúvel nesse solvente.

Apesar do favorecimento da espécie monomérica com a adição de acetona, juntamente com o comportamento em pH básico, indicarem que o mecanismo de agregação possa estar ocorrendo via coordenação de ligantes em ponte ao centro metálico, a constante dielétrica do meio também foi alterada com a adição do solvente, o que afeta a interação dos complexos através dos substituintes periféricos.

4.1.4 - Caracterização por Análise Térmica

Uma das características marcantes das ftalocianinas é sua estabilidade térmica, que viabiliza diversas aplicações, como por exemplo em processos catalíticos a altas temperaturas⁶⁶.

A atribuição dos processos de perda de massa nem sempre pode ser feita com precisão especialmente para compostos de elevada massa molecular e principalmente sem o acompanhamento de cada etapa através de outras técnicas como, por exemplo, espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Entretanto, através do cálculo aproximado dos percentuais de massa podemos ter uma ideia dos prováveis processos de degradação.

A análise térmica para a FeTsPc foi realizada em atmosfera inerte e oxidante (FIGURAS 4.10 e 4.11). Foi observada a perda de água de hidratação até 100 °C e o início da degradação do complexo em torno de 400 °C nas duas atmosferas, como pode ser acompanhado pela atribuição tentativa dos processos apresentada nas TABELAS 4.2 e 4.3.

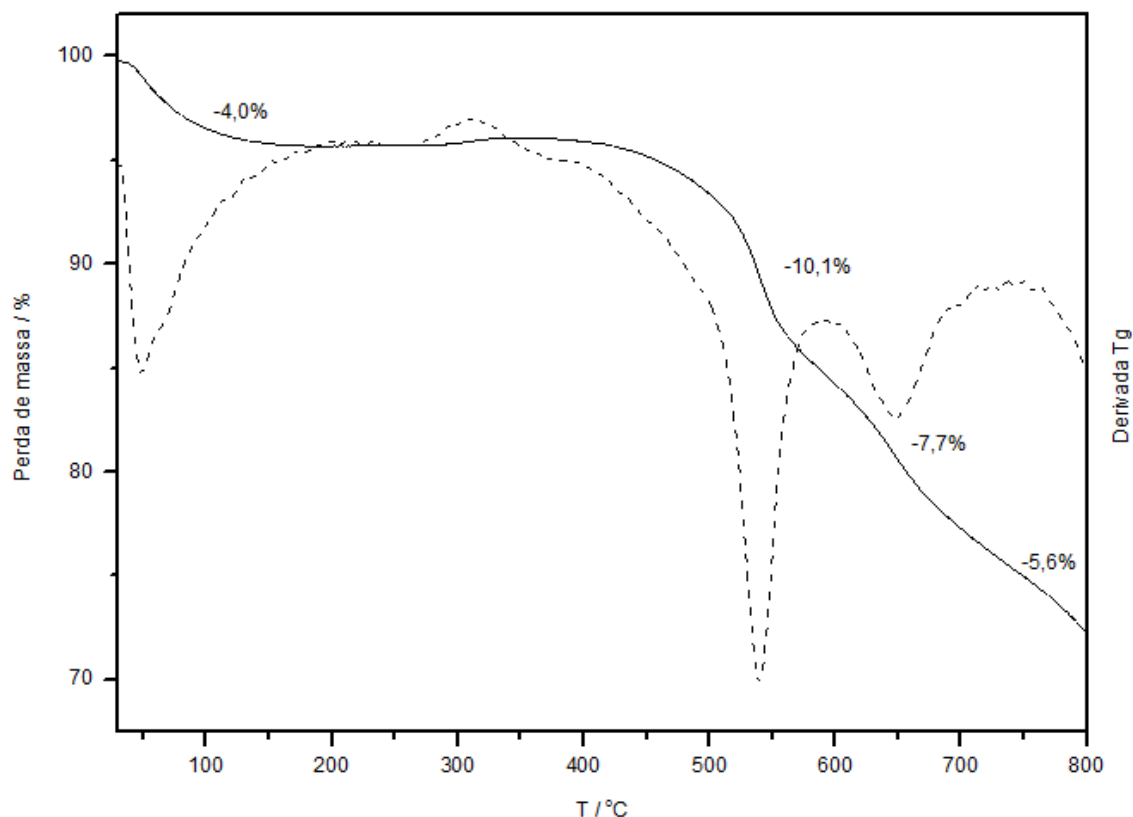


FIGURA 4. 10 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 4. 2 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de N₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 100	47	4,0	3,6	2 H ₂ O
400 a 575	539	10,1	8,0	SO ₃
575 a 700	647	7,7	8,0	SO ₃
700 a 800	---	5,6	6,3	SO ₂
Acima de 800	---	72,7	71,3	C ₃₂ H ₁₂ N ₈ + FeO + Na ₂ SO ₄

Em atmosfera inerte, foi observado que a perda de massa relativa aos grupos substituintes ocorreu entre 400 e 800° C, entretanto a degradação do anel macrociclo não foi observada até esta temperatura, permanecendo ainda no resíduo acima de 800 °C. A presença de material orgânico no resíduo foi confirmada pelo espectro de infravermelho do resíduo que apresentou bandas em 1600 e 1200 cm⁻¹.

Em atmosfera oxidante (FIGURA 4.11, TABELA 4.3), além da perda de água, foi observada a degradação dos substituintes periféricos e de parte do esqueleto do macrociclo a partir de 400° C. No termograma da CuTsPc em atmosfera de oxigênio, apresentado por BARBOSA et al.⁶⁷, foi observado que o início da degradação do complexo ocorreu em 450° C, de maneira semelhante ao observado para a FeTsPc.

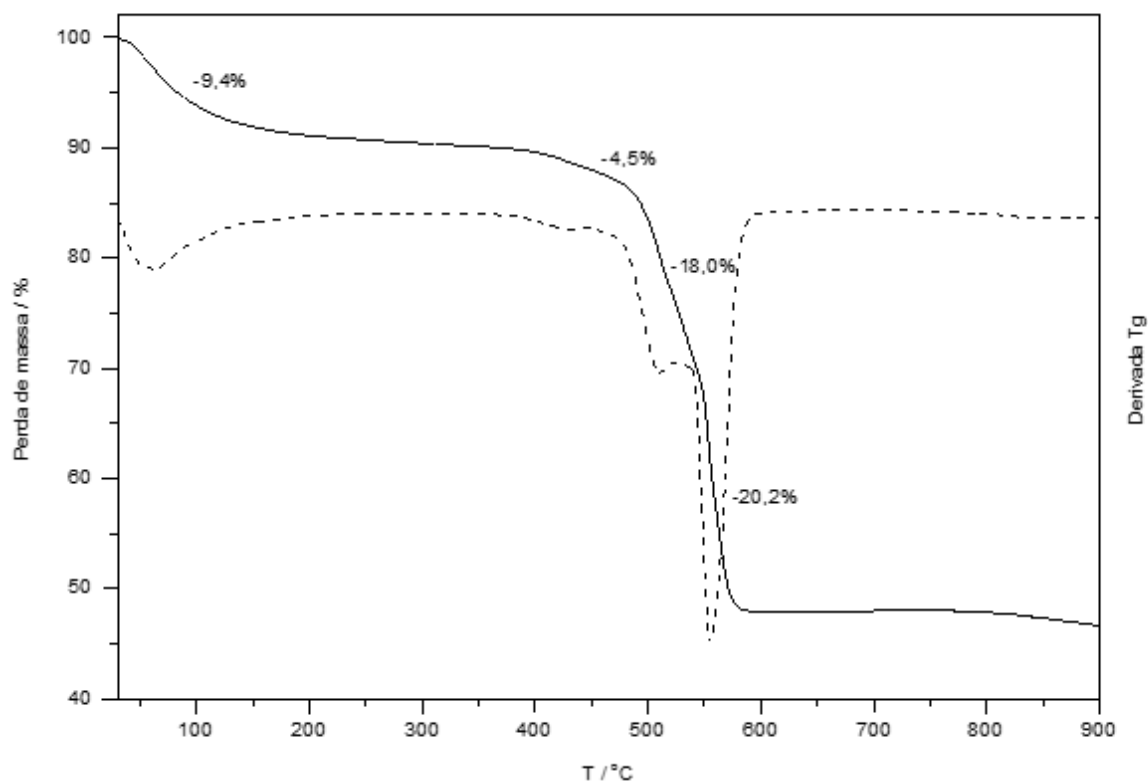


FIGURA 4. 11 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de oxigênio.

TABELA 4. 3 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTsPc em atmosfera de O₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 100	58	9,4	9,9	6 H ₂ O
350 a 490	426	4,5	5,9	SO ₂
490 a 550	510	18,0	17,7	3 SO ₂
550 a 580	556	20,2	21,6	C ₁₈ H ₁₈
Acima de 900	---	47,8	46,7	C ₁₄ H ₄ N ₈ + Fe ₂ O ₃ + Na ₂ O

O menor percentual de massa observado para o resíduo em atmosfera oxidante em relação ao observado em atmosfera inerte indicou que a degradação foi favorecida pela atmosfera oxidante, entretanto, mesmo na atmosfera de O₂ não foi observada a degradação total do composto.

4.1.5 - Filmes LbL

A construção de filmes finos utilizando as MPcs e as MPs é interessante uma vez que permite prever como a organização molecular pode afetar o comportamento desses complexos. A técnica mais utilizada para a construção de filmes quando se trabalha com compostos carregados é chamada Layer-by-Layer (LbL). Essa técnica possibilita a formação de filmes ultrafinos altamente organizados, além de ser simples e de baixo custo^{48,49}.

Filmes LbL com a FeTsPc foram montados, utilizando o cloreto de polialilamina (PAH) como polieletrólito positivo. A obtenção de filmes homogêneos é importante para sua utilização nas diversas aplicações^{49,68,69}, e assim as melhores condições de transferência devem ser estudadas. Nesse trabalho foram estudadas as concentrações ótimas para a deposição do filme e os resultados estão apresentados na FIGURA 4.12, onde encontram-se plotados a absorbância da banda Q da FeTsPc pela concentração em g L⁻¹ de polímero ou FeTsPc.

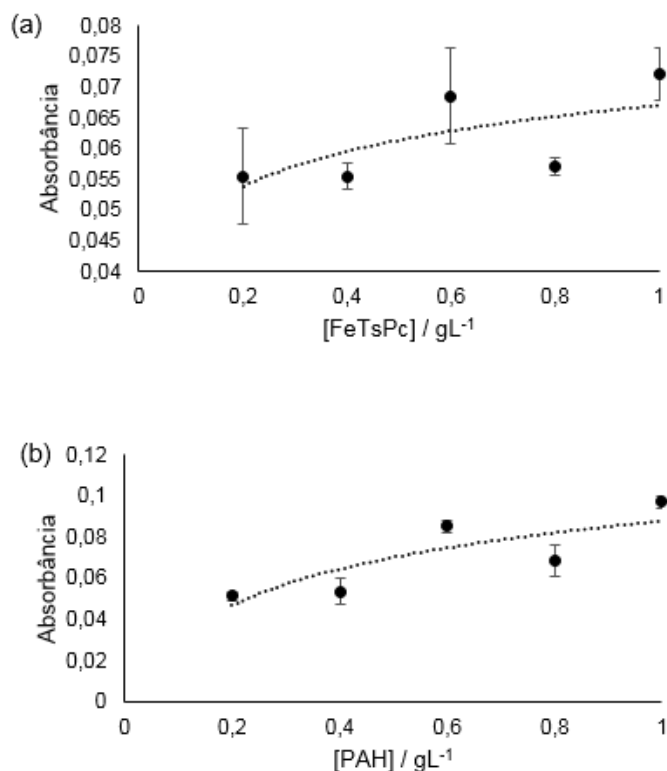


FIGURA 4. 12 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTsPc e (b) variação da concentração de PAH.

Para a variação da concentração de FeTsPc foi observado um aumento na quantidade do complexo transferido para o filme até a concentração de 0,6 g L⁻¹. Após essa concentração, a quantidade de FeTsPc transferida não aumentou, como observado pelos valores de absorção apresentado nas concentrações de 0,8 e 1,0 g L⁻¹. Para a variação da concentração de PAH foi observado que um máximo de transferência do complexo metálico para o filme também é obtido na concentração de 0,6 g L⁻¹.

Utilizando essas concentrações dos polieletrólitos, a transferência de FeTsPc para o filme foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis (FIGURA 4.13).

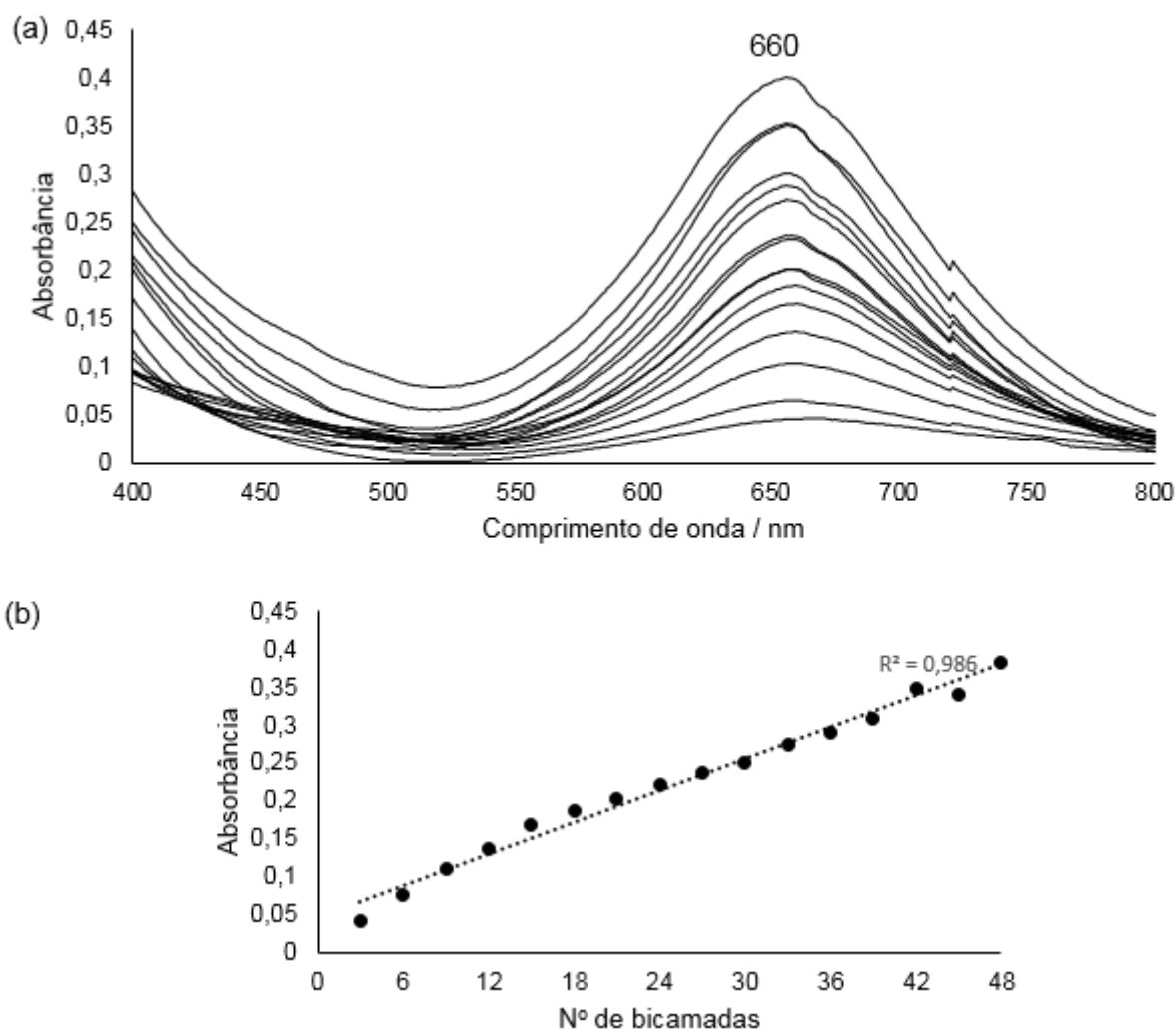


FIGURA 4. 13 - Deposição de filmes LbL entre a FeTsPc e PAH, concentração $0,6 \text{ g L}^{-1}$, pH 3, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.

A boa linearidade para a transferência (FIGURA 4.13) mostrou que a mesma quantidade de complexo foi depositada em cada bicamada, indicando a formação de um filme homogêneo.

Um deslocamento hipsocrômico de 4 nm foi observado no comprimento de onda de absorção do filme em relação a FeTsPc em solução. Deslocamentos no espectro de absorção observados quando o composto está em estado sólido com relação ao espectro da solução são geralmente explicados usando a teoria de acoplamento éxciton⁶⁴. Nessa teoria, considera-se a formação de agregados em que existe uma

interação entre os níveis eletrônicos excitados das moléculas vizinhas, gerando novos níveis eletrônicos, chamados éxcitons, como mostrado na FIGURA 4.14.

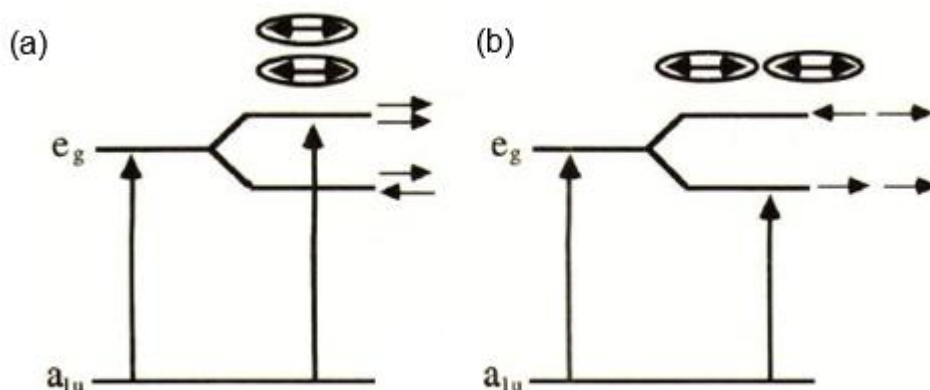


FIGURA 4. 14 - Representação do desdobramento do nível e_g para o agregado H (a) e para o agregado J (b).

Dois tipos de agregados mais comuns são observados dependendo da orientação dos momentos de transição, o agregado J e o H. No agregado J, os momentos de transição estão orientados lado a lado e devido a orientação dos dipolos de transição apenas a transição de menor energia é permitida (FIGURA 4.14(b)). Assim, a formação desse tipo de agregado explicaria um deslocamento do máximo de absorção para o vermelho no filme quando comparado ao espectro na solução. Quando um agregado H é formado, a interação entre os momentos de transição se dá numa orientação face-a-face, e a interação dos momentos de dipolo permite somente a transição de maior energia, gerando um deslocamento para o azul (FIGURA 4.14(a)).

Considerando essa teoria, pode-se inferir que o deslocamento hipsocrômico de 4 nm observado no filme em relação a solução seria devido a formação de um agregado do tipo H. Um comportamento diferente foi mostrado por ZUCOLOTTO et al.⁴⁹, que observou um deslocamento batocrômico de 4 nm na absorção da banda Q. Entretanto, as condições de deposição utilizadas no trabalho de ZUCOLOTTO et al.²⁹ foram diferentes das adotadas nesse trabalho, principalmente com relação ao pH das soluções. A mudança de pH pode alterar a protonação dos grupos carregados do PAH alterando o tipo de interação entre as camadas no filme, além de interferir no

enovelamento do polímero, podendo alterar a orientação do anel macrocíclico na camada.

4.1.6 - Comportamento Eletroquímico

A utilização da FeTsPc como catalisador em diversos processos é bastante abordada na literatura^{18,70}. Nesses processos, a FeTsPc atua como um catalisador redox, ou seja, com mudança do estado de oxidação do catalisador durante o processo. Sua atividade catalítica, portanto, depende tanto do centro metálico envolvido, quanto do estado de oxidação total do macrociclo⁷⁰.

O comportamento eletroquímico da FeTsPc, geralmente é abordado na literatura utilizando a FeTsPc adsorvida no eletrodo, como na superfície de grafite pirolítico. ZECEVIC et al.⁷⁰ estudaram as propriedades da FeTsPc adsorvida num eletrodo de grafite pirolítico e identificaram quatro processos reversíveis na faixa de -1,5 a 1,0 V, alguns dos quais dependentes do pH. Em meio alcalino, foi observado um processo em -1,2 V atribuído a $\text{Fe(I)TsPc(2-)/Fe(I)TsPc(3-)}$, outro em -0,5 V atribuído a $\text{Fe(II)TsPc(2-)/Fe(I)TsPc(2-)}$, outro em 0,0 V atribuído a $\text{Fe(III)TsPc(2-)/Fe(II)TsPc(2-)}$ e um último em 0,5 V atribuído a $\text{Fe(III)TsPc(2-)/Fe(III)TsPc(-1)}$.

A adsorção no eletrodo pode alterar o comportamento eletroquímico da FeTsPc em relação a solução devido a interação com a superfície do eletrodo⁶⁹. Assim, a fim de se analisar o comportamento eletroquímico da FeTsPc em solução foi realizada a voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L⁻¹ (FIGURA 4.15).

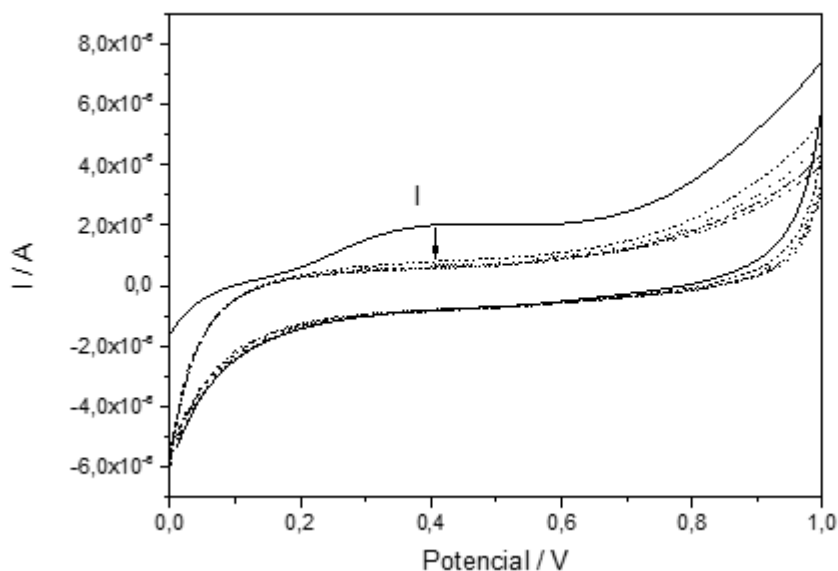


FIGURA 4. 15 - Voltamograma cíclico da FeTsPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$, em solução de KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

Um único pico catódico em 0,38 V foi observado, que pode ser atribuído a oxidação do macrociclo Pc(2-)/Pc(-1). É relatado por ZECEVIC et al.⁷⁰, que as ftalocianinas tetrassulfonadas apresentam baixo coeficiente de difusão para a superfície do eletrodo em soluções diluídas, o que dificulta a observação dos processos que são apresentados pela espécie adsorvida.

A eletroquímica de filmes LbL utilizando a FeTsPc como polieletrólito negativo é bastante abordada na literatura^{49,51-53,68,69}. Diferentes polímeros, como a quitosana e a diazo-resina (DAR), e diferentes eletrólitos suporte, como soluções de HCl, perclorato de lítio em acetonitrila e tampão fosfato, já foram testados, mostrando que essas duas variáveis interferem nos processos eletroquímicos apresentados pelos filmes⁶⁹. Utilizando o polímero PAH como polieletrólito, foi observado por ZUCOLOTTO et al.⁴⁹ um processo reversível em 0,94 V ao se utilizar perclorato de lítio em acetonitrila, sendo este atribuído a processo redox Fe(II)/Fe(III). ALENCAR et al.⁶⁹ também estudaram a resposta eletroquímica do filme FeTsPc/PAH, porém utilizando como eletrólito HCl 0,1 mol L $^{-1}$, e observaram um processo reversível em 0,48V, atribuído a oxirredução do macrociclo (Pc(2-)/Pc(-1)).

Com o objetivo de se comparar o comportamento do filme com o apresentado em solução foi realizada a voltametria cíclica do filme PAH/FeTsPc (FIGURA 4.16), utilizando uma solução de KCl como eletrólito suporte.

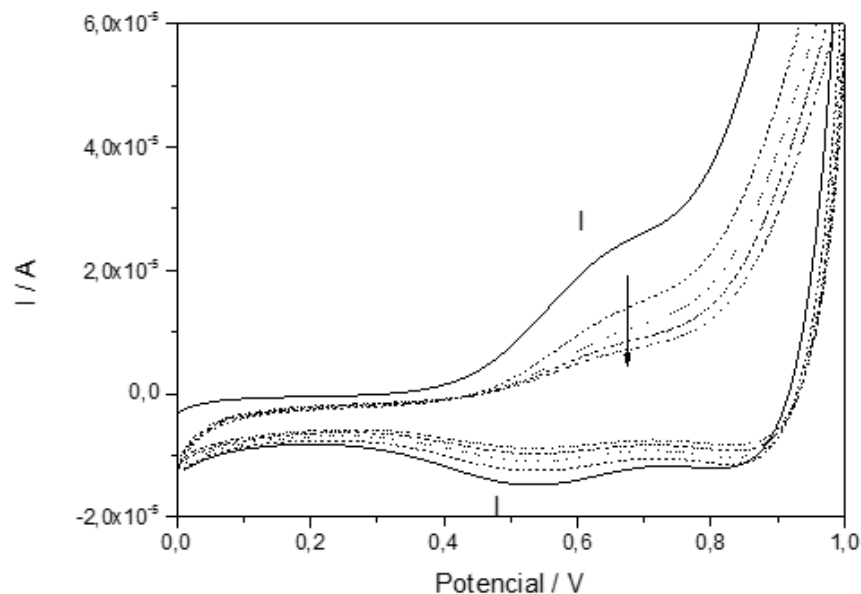


FIGURA 4. 16 - Voltamograma cíclico do filme PAH/FeTsPc (12 bicamadas), em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

Foi observado um processo reversível com pico catódico em 0,65 V e pico anódico em 0,52 V, cuja intensidade de corrente de pico diminui ao longo das varreduras, atribuído a oxirredução do macrociclo. O deslocamento observado no potencial de oxirredução do macrociclo em KCl com relação ao relatado em HCl (0,48 V) mostrou que esse processo depende do eletrólito utilizado.

A janela de varredura de potencial é determinada pelo eletrodo de trabalho utilizado e pelo eletrólito suporte. Apesar do comportamento do filme LbL já ter sido caracterizado em HCl por ALENCAR et al.⁶⁹, a janela trabalhada foi de 0 a 0,9 V. Com o objetivo de se investigar a existência de processos numa janela maior, foi realizada a voltametria cíclica do filme em HCl 0,1 mol L⁻¹ na janela de 0 a 1,4 V (FIGURA 4.17).

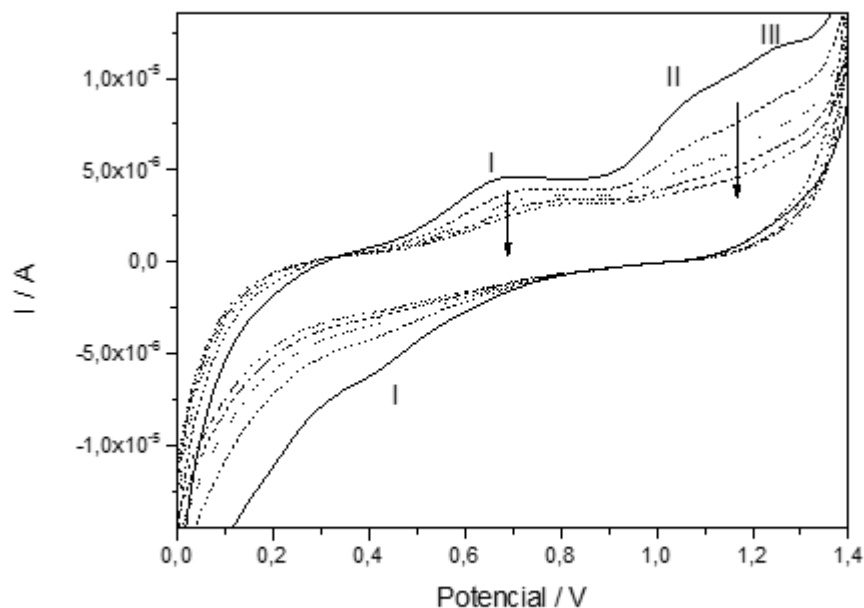


FIGURA 4. 17 - Voltamograma cíclico do filme PAH/FeTsPc (12 bicamadas), em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

Um processo similar ao observado por ALENCAR⁶⁹ foi observado (denominado I), com pico catódico em 0,70 V e pico anódico em 0,41 V, atribuído a oxirredução do anel macrocíclico.

O aumento da janela de potencial possibilitou a observação de mais dois processos eletroquímicos denominados II e III, ambos irreversíveis. O processo II com pico catódico em 1,08 V foi atribuído a oxidação do ferro (Fe(II)/Fe(III)), como observado para o filme PAH/FeTsPc em acetonitrila⁴⁹. A atribuição do processo III, com pico catódico em 1,26 V não é trivial. Encontra-se na literatura, que este potencial pode estar associado a oxidação Fe(III)/Fe(IV)²⁹ ou a oxidação do anel TsPc (Pc(1)/Pc(0))⁴³.

Ao se comparar o comportamento eletroquímico da FeTsPc em solução em relação ao filme (TABELA 4.4), observou-se que a imobilização viabiliza a reversibilidade do processo de oxirredução do anel, além de deslocá-la para maior potencial.

TABELA 4. 4 - Processos eletroquímicos observados para a FeTsPc em solução e na forma de filme LbL e atribuição tentativa.

FeTsPc (solução/ KCl) / V		FeTsPc (filme/ KCl) / V		FeTsPc (filme/ HCl) / V		Atribuição Tentativa
E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	
0,38		0,65	0,52	0,70	0,41	Pc(2-)/Pc(-1)
				1,08		Fe(II)/Fe(III)
				1,26		Pc(-1)/Pc(0)

4.2 - 4,4',4'',4'''-Tetracarboxiftalocianina de Ferro (FeTcPc)

4.2.1 - Síntese

A obtenção e as potenciais aplicações das tetracarboxiftalocianinas em sua forma ácida são bem abordadas na literatura^{5,6,27,57,71} porém, nestas condições, o macrociclo não apresenta solubilidade em água. O método de purificação aqui empregado, possibilitou a obtenção do sal sódico de FeTcPc (FIGURA 4.18), no qual os hidrogênios ácidos dos grupos carboxila periféricos foram substituídos por íons de sódio, o que aumentou consideravelmente sua solubilidade em meio aquoso neutro.

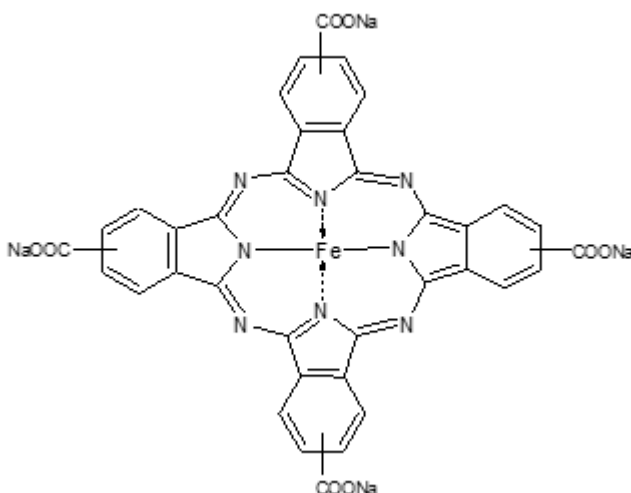


FIGURA 4. 18 - Representação estrutural da FeTcPc.

4.2.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

No espectro i.v da FeTcPc (FIGURA 4.19) observou-se a presença das absorções características do estiramento dos grupos isoindol em 1442 e 1386 cm^{-1} e do estiramento C=C do benzeno em 1627, 1601 e 1575 cm^{-1} . Essas mesmas vibrações aparecem na ftalocianina de ferro (FePc) em 1431 e 1288 cm^{-1} para o isoindol, e em 1611, 1542 e 1511 cm^{-1} para o estiramento C=C do benzeno^{10,11}. O deslocamento para maiores números de onda dos modos vibracionais dos grupos isoindóis demonstraram o efeito do substituinte sobre a densidade eletrônica das ligações correspondentes aos respectivos modos vibracionais.

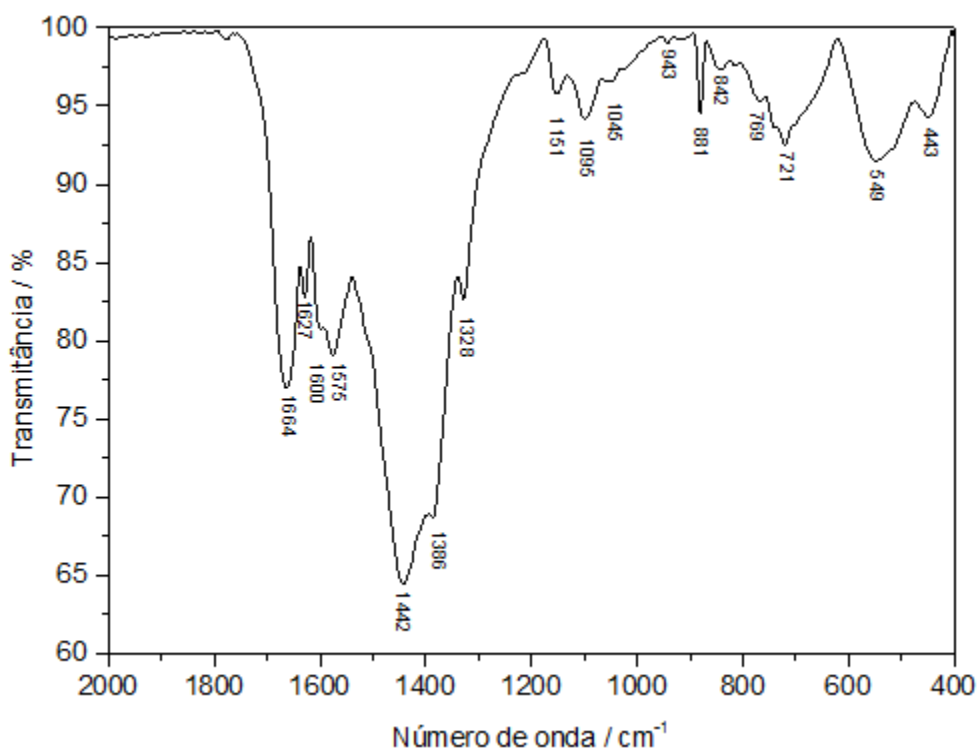


FIGURA 4. 19 - Espectro vibracional da FeTcPc em pastilha de KBr.

Também foram observadas as deformações características do macrociclo^{38,43}, como a deformação anel Pc em 769 cm^{-1} , a deformação C-H fora do plano em 721 cm^{-1} e no plano em 1095 cm^{-1} , e a deformação do complexo metálico metal-Pc em 943 cm^{-1} .

A absorção característica do grupo substituintes foi observada em 1664 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento COO⁻. As tetracarboxiftalocianinas relatadas na

literatura^{27,73-75} apresentam uma banda de absorção por volta de 1700 cm^{-1} , característica para o grupamento carboxílico na forma ácida. Entretanto, observou-se um deslocamento deste modo vibracional para menores frequências, 1664 cm^{-1} , indicando a formação do sal sódico. A TABELA 4.5 resume os principais modos vibracionais e a atribuição tentativa destes para a FeTcPc.

TABELA 4. 5 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTcPc e atribuição tentativa^{38,43,62,72}. O número entre parênteses representa intensidade relativa.

Posição da banda / cm^{-1}	Atribuição tentativa
1664 (57)	$\nu\text{ COO}^-$
1627 (43)	$\nu\text{ C=C benzeno}$
1600 (49)	$\nu\text{ C=C benzeno}$
1575 (53)	$\nu\text{ C=C benzeno/ } \nu\text{ C-H}$
1442 (100)	$\nu\text{ isoindol}$
1386 (89)	
1328 (51)	$\nu\text{ C-O/ C-C pirrol}$
1151 (24)	Respiração pirrol
1095 (27)	$\delta\text{ C-H no plano}$
1045 (21)	$\nu\text{ C-N no plano / } \delta\text{ benzeno}$
943 (14)	$\delta\text{ Fe-Pc}$
881 (25)	$\delta\text{ C-H fora do plano}$
769 (23)	$\delta\text{ anel Pc}$
721 (29)	$\delta\text{ C-H fora do plano}$
549 (28)	$\delta\text{ isoindol}$
443 (15)	$\delta\text{ C-C-C fora do plano}$

Ao se compara o espectro da FeTsPc e da FeTcPc, observou-se que o substituinte afeta de maneira significativa todo o espectro. Os modos de estiramento do benzeno aparecem deslocados para menor energia na FeTcPc ocorrendo na faixa de

1627 a 1375 cm^{-1} , enquanto que na FeTsPc aparece em 1639 cm^{-1} . Os estiramentos isoindol também aparecem deslocados para menor energia na FeTcPc, 1442 e 1386 cm^{-1} , enquanto que para a FeTsPc foram observados em 1465 e 1400 cm^{-1} . Já a deformação anel Pc apareceu deslocada para maior energia na FeTcPc (769 cm^{-1}) quando comparada a FeTsPc, que apresentou o mesmo modo vibracional em 748 cm^{-1} . Os únicos modos que permaneceram sem deslocamento foram o estiramento C-C do pirrol e a respiração pirrol, que são mais sensíveis a alteração do centro metálico do que ao grupo substituinte⁴³.

A deformação metal-ftalocianina também apareceu em valores diferentes, em 943 cm^{-1} para a FeTcPc e em 929 cm^{-1} para a FeTsPc. Como os complexos apresentam grupos substituintes distintos, a vibração no anel como um todo é diferente em cada espécie, o que pode explicar a diferença observada nos valores de número de onda da absorção. Além disso, a presença do ácido sulfoftálico coordenado axialmente a FeTsPc também pode afetar esse modo vibracional.

4.2.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

O espectro da FeTcPc em DMSO (FIGURA 4.20), que apresentou banda Q em 675 nm e o overtone vibracional da banda $Q_{0,1}$ em 612 nm, é característico das ftalocianinas monoméricas como apresentado na FIGURA 4.2.

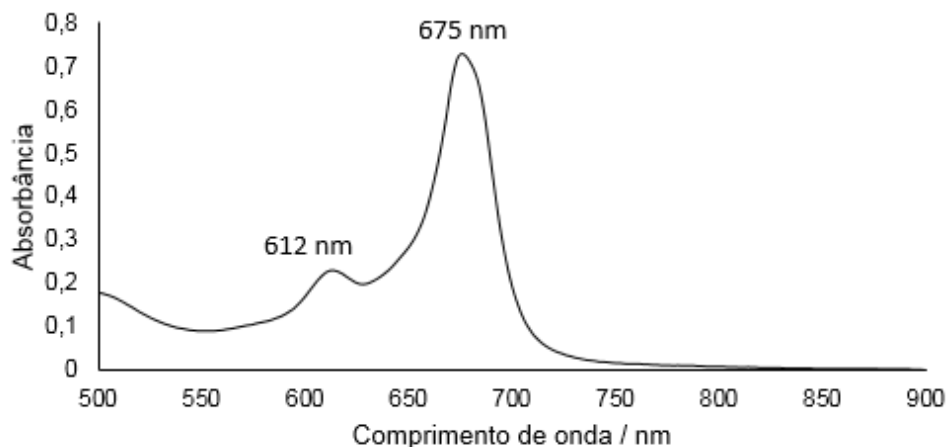


FIGURA 4. 20 - Espectro eletrônico da FeTcPc 10^{-4} mol L^{-1} em DMSO.

Em meio aquoso o espectro da FeTcPc apresentou a banda B em 329 nm e a banda Q em 678 nm (FIGURA 4.21). Entretanto, o espectro apresentou um alargamento da banda Q, o que pode ser um indicativo da presença de espécies agregadas em solução.

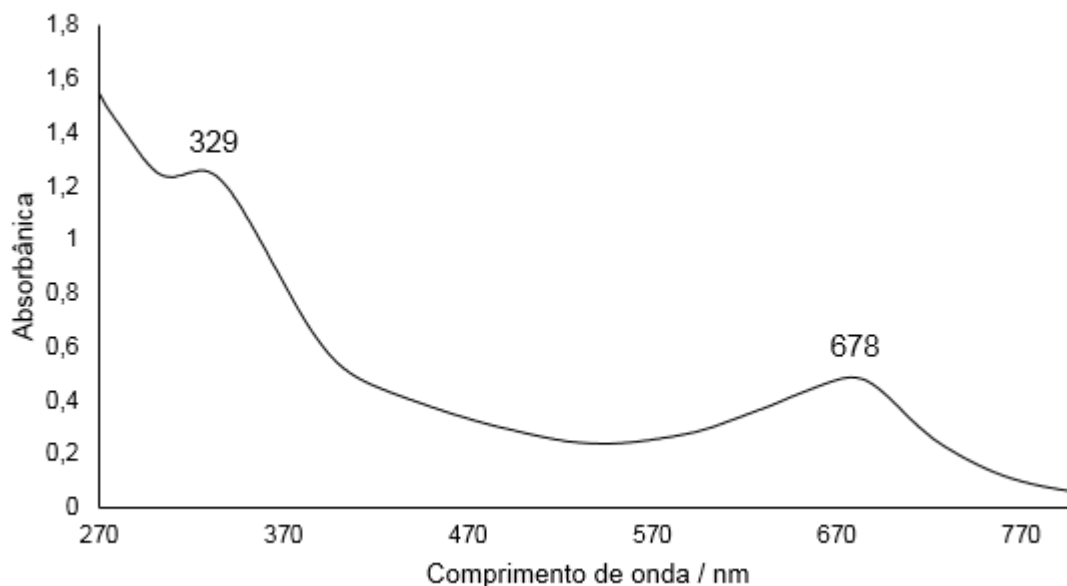


FIGURA 4. 21 - Espectro eletrônico da FeTcPc em solução aquosa, 10^{-4} mol L $^{-1}$.

Em um estudo prévio em nosso laboratório⁷⁶ com a tetracarboxifalocianina de cobalto (CoTcPc) observou-se que o espectro UV-vis da CoTcPc apresentava uma banda alargada com máximo de absorção centrado em 614 nm, atribuída a presença de espécies agregadas em solução. Verificou-se que a concentração do complexo e o pH do meio afetavam o equilíbrio das espécies monômero/dímero com o favorecimento da espécie monomérica em pH alcalino e baixas concentrações, pelo surgimento de uma nova absorção em 668 nm.

Apesar de não ter sido observado o desdobramento da banda Q para a FeTcPc, que apresentou absorção em 678 nm, região característica de espécies monoméricas, com base nas observações prévias para o comportamento da CoTcPc e no alargamento da banda Q da FeTcPc, realizou-se a investigação sobre o efeito do meio na presença do equilíbrio de agregação.

Testou-se o efeito da concentração, do pH, da variação da força iônica e da adição de solvente do meio para a FeTcPc e os espectros podem ser observados nas FIGURAS 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25, respectivamente.

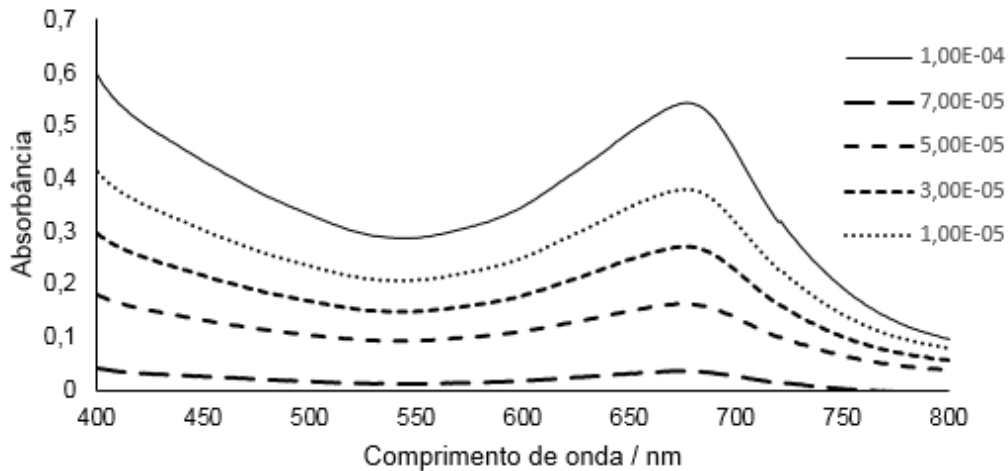


FIGURA 4. 22 - Espectro eletrônico da FeTcPc em meio aquoso ao se variar a concentração entre 10^{-4} a 10^{-5} .

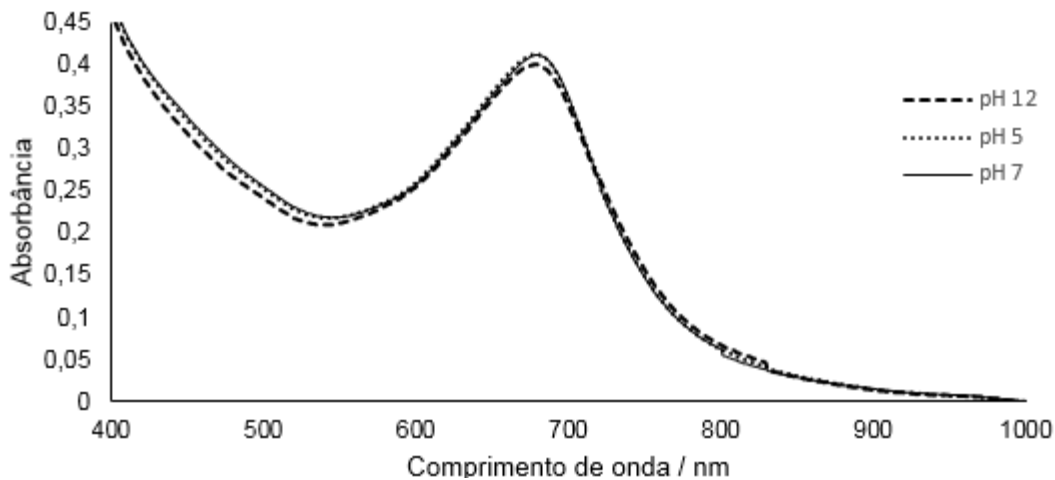


FIGURA 4. 23 - Espectros eletrônicos da FeTcPc em diferentes pHs, concentração 10^{-5} mol L⁻¹.

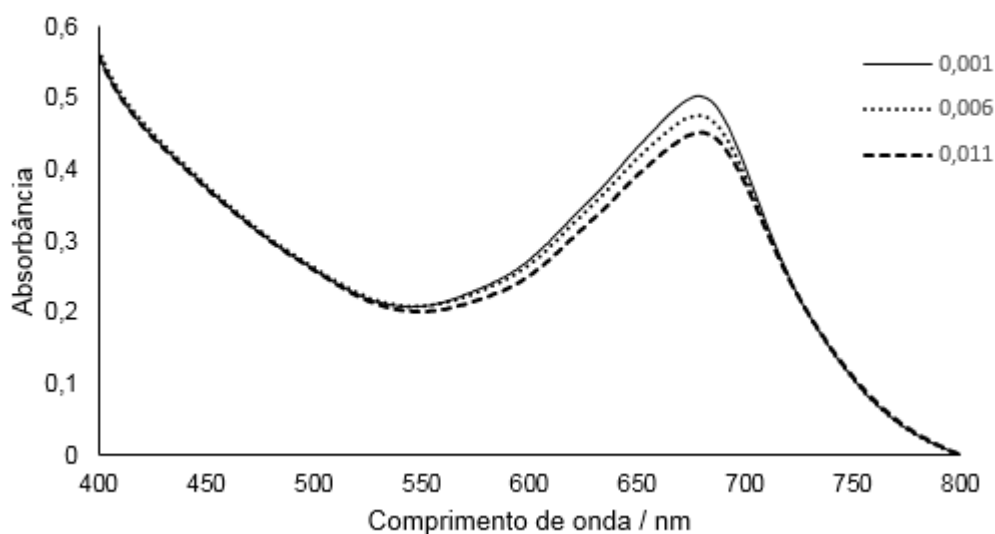


FIGURA 4. 24 - Espectros eletrônicos da FeTcPc em meio aquoso, 10^{-5} mol L^{-1} , ao se variar a força iônica de 0,001 a 0,01.

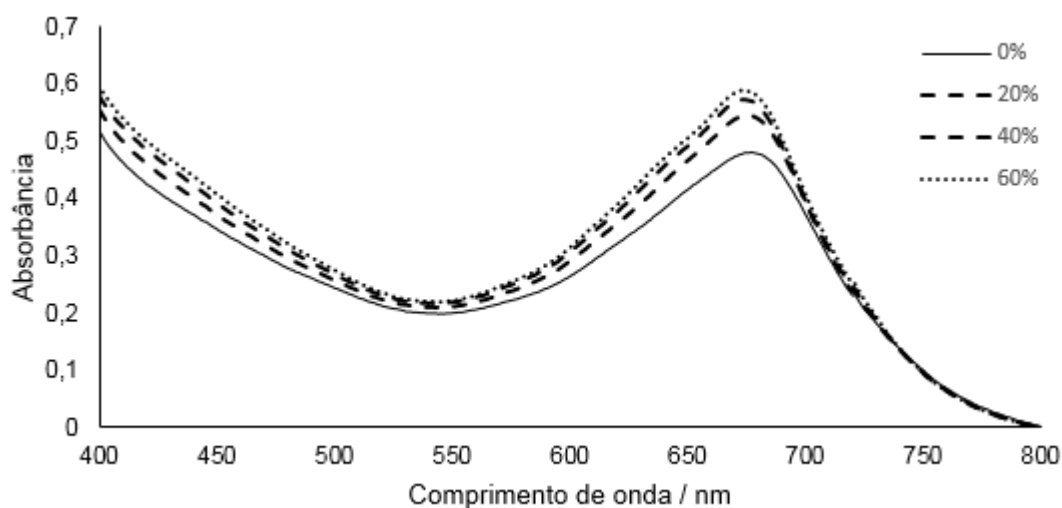


FIGURA 4. 25 - Espectro eletrônico da FeTcPc em meio aquoso, 10^{-5} mol L^{-1} , após adição de diferentes porcentagens de acetona.

Diferentemente do que foi observado para CoTcPc, em nenhuma das condições testadas, foi observado o desdobramento da banda Q ou mudança no perfil da banda de absorção para a FeTcPc. Este comportamento pode ser indicativo de que não exista um equilíbrio de agregação em solução e que o alargamento da banda

observado possa ser devido a interações entre as densidades eletrônicas dos anéis sem a formação do agregado.

4.2.4 - Caracterização por Análise Térmica

A estabilidade térmica da FeTcPc foi investigada através de análise termogravimétrica (TGA). Foram utilizadas duas atmosferas para a obtenção dos termogramas, atmosfera inerte (N₂) e atmosfera oxidante (O₂). A curva termogravimétrica para atmosfera inerte pode ser observada na FIGURA 4.26.

Três perdas de massa foram observadas até 150 °C, que podem ser atribuídas a perda de água de hidratação do composto, indicando que a hidratação pode estar ocorrendo por diferentes tipos de interação com o complexo, como por exemplo, moléculas de água ligadas aos grupos carboxilatos e moléculas de água coordenadas ao centro metálico.

Uma perda de massa de 9 % ocorre entre 250 a 500 °C, podendo ser atribuída a decomposição dos grupos periféricos com a liberação de CO₂. A perda de CO₂/CO já foi observada por LALANDE et al.⁷⁷ para a CoTcPc. Os autores relataram duas perdas de água até 220 °C e uma perda de massa que se inicia em 305 °C atribuída a liberação de CO₂/CO. Utilizando a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), os autores determinaram que o processo é exotérmico e que até a temperatura analisada, 400 °C, a reação não havia sido completada. De maneira similar ao observado pelos autores, observou-se que para a FeTcPc uma perda de massa semelhante se encerra em torno de 500 °C, e que após essa temperatura iniciou-se a decomposição do esqueleto macrocíclico do anel ftalocianina (TABELA 4.6).

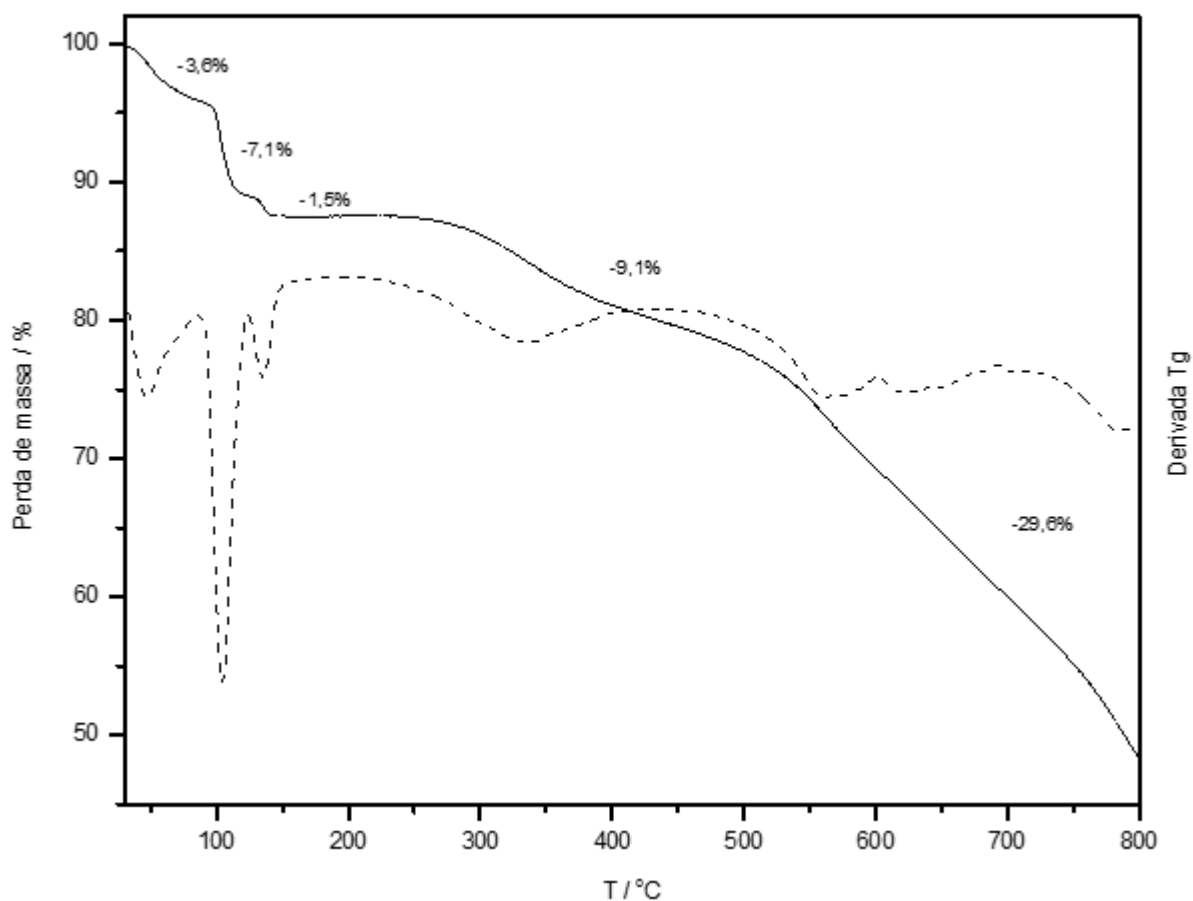


FIGURA 4. 26 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 4. 6 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de N₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa observada / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 75	46	3,6	3,8	2 H ₂ O
75 a 120	103	7,1	7,6	4 H ₂ O
120 a 150	136	1,5	1,9	1 H ₂ O
250 a 500	335	9,1	9,2	2 CO ₂
500 a 800	565,631, 780	29,6	31,2	2 CO ₂ + C ₁₈ H ₁₈
Acima de 800		48,3	50,1	C ₁₄ H ₄ N ₈ + FeO + Na ₂ O

O elevado percentual de massa no resíduo a temperaturas acima de 800 °C indicou que a degradação do anel macrocíclico foi incompleta, mostrando que em atmosfera inerte não ocorre a decomposição total do composto. A análise por espectroscopia de infravermelho do resíduo apresentou bandas por volta de 1600 e 1400 cm^{-1} , sugerindo que a degradação do complexo não foi total.

A fim de verificar se seria possível a degradação completa do complexo metálico, realizou-se a degradação em atmosfera oxidante, cuja curva termogravimétrica está apresentada na FIGURA 4.27. O perfil do termograma foi similar com relação ao processo de degradação em atmosfera de N_2 , com perda de moléculas de água e CO_2 (TABELA 4.7). A faixa de temperatura para a desidratação do composto e liberação de CO_2 dos grupos periféricos foi a mesma observada em atmosfera de nitrogênio, entretanto a atmosfera oxidante distinguiu duas etapas de degradação entre 500 e 900 °C.

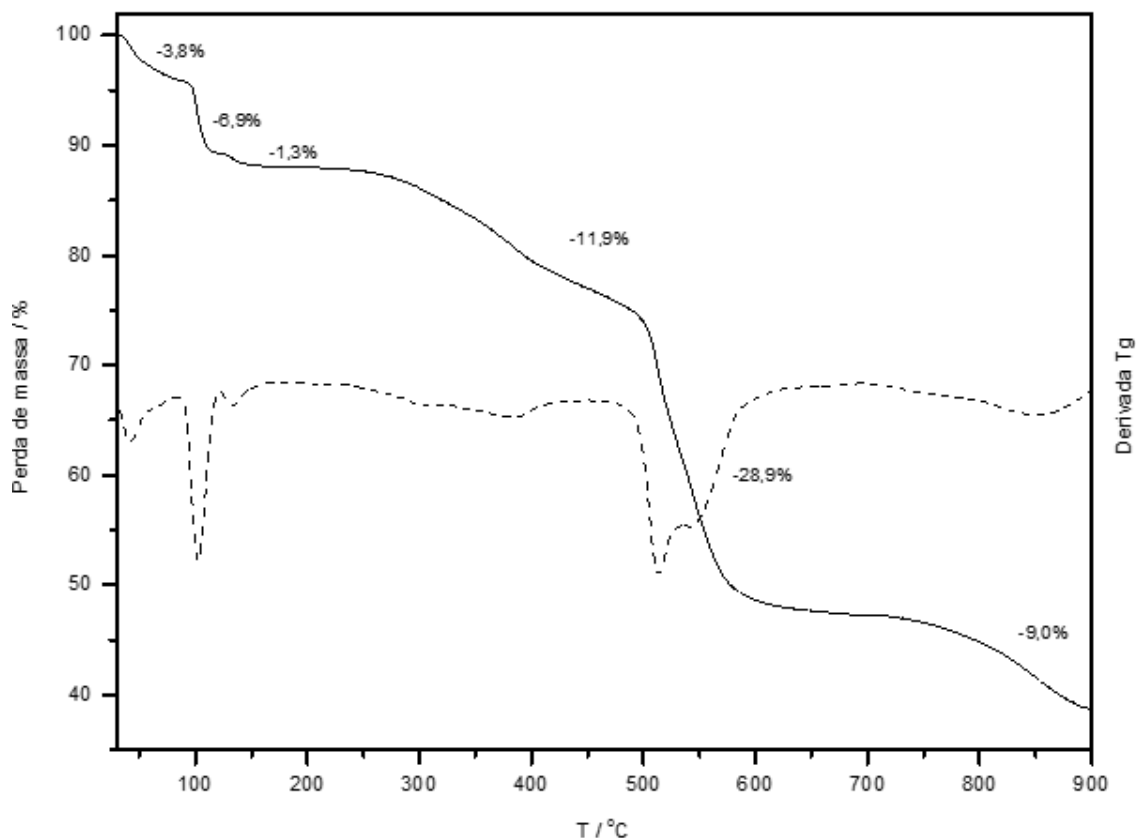


FIGURA 4. 27 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de oxigênio.

TABELA 4. 7 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTcPc em atmosfera de O₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 75	42	3,8	3,8	2 H ₂ O
75 a 120	103	6,9	7,5	4 H ₂ O
120 a 150	134	1,3	1,9	1 H ₂ O
220 a 450	304, 382	11,9	12,1	2 CO ₂ + 1 CO
450 a 650	512, 544	28,4	29,6	C ₁₈ H ₁₈ + CO ₂
650 a 900	850	9,0	8,3	1 C ₆ H ₆
Acima de 900	---	38,6	37,2	C ₈ N ₈ + Fe ₂ O ₃ + Na ₂ O

O percentual de resíduo de 38,6 % mostrou-se ainda elevado, demonstrando que mesmo em atmosfera oxidante não foi possível se obter a total degradação do esqueleto macrocíclico. Os espectros de infravermelho dos resíduos tanto em atmosfera inerte quanto oxidante exibiram o mesmo comportamento, mostrando que mesmo na atmosfera de oxigênio, a degradação não foi completa.

4.2.5 - Filmes LbL

A utilização da técnica de LbL para a construção de filmes finos com tetracarboxifalocianinas é pouco explorada. PILLAY et al.⁷⁸ produziram recentemente um filme LbL entre CoTcPc nanoestruturada e nanotubos de carbono e obtiveram um material com rápida transferência de elétrons e alta capacidade de armazenamento de carga. Filmes finos eletrodepositados são mais abordados na literatura, como relatado por FUKUZAWA et al.⁷⁹, que obtiveram um filme da CoTcPc com propriedades eletrocrômicas.

Filmes LbL com a FeTcPc foram montados, utilizando o cloreto de polialilamina (PAH) como polieletrólito positivo. Foram investigadas as condições de deposição para a construção dos filmes como a concentração do polímero (PAH) e FeTcPc. O pH foi mantido em 7, para evitar a precipitação da FeTcPc em meio ácido.

A FIGURA 4.28 apresenta os resultados da variação da concentração de FeTcPc e de PAH, onde encontram-se plotados a absorbância da banda Q da FeTcPc pela concentração em g L^{-1} de polímero ou FeTcPc.

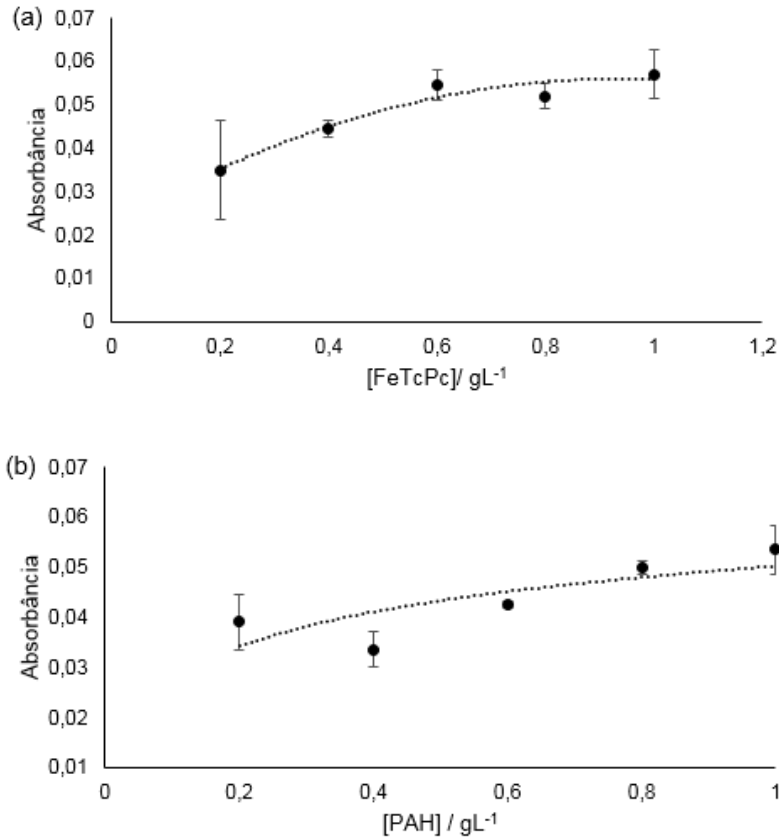


FIGURA 4. 28 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTcPc e (b) variação da concentração de PAH.

Para a variação da concentração de FeTcPc foi observado um aumento na quantidade de complexo transferido para o filme até a concentração de $0,6 \text{ g L}^{-1}$. Após essa concentração, a quantidade de FeTcPc transferida é a mesma, como observado pelo constante valor de absorção apresentado nas concentrações de $0,8$ e $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Para a variação da concentração de PAH foi observado que um máximo de transferência de FeTcPc para o filme é obtido na concentração de $0,8 \text{ g L}^{-1}$. Dessa forma, utilizando a concentração de $0,6 \text{ g L}^{-1}$ para FeTcPc e de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ para PAH, a eficiência da transferência da Pc para o filme foi estudada.

Na FIGURA 4.29 podem ser observados os espectros eletrônicos para o crescimento do filme de FeTcPc e PAH (FIGURA 4.29 (a)) até 48 bicamadas, assim como a eficiência da transferência durante o processo (FIGURA 4.29(b)).

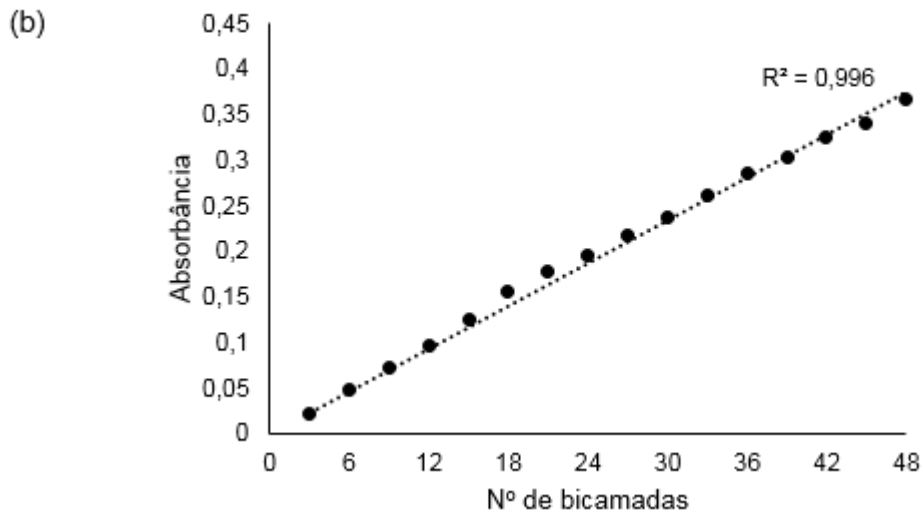
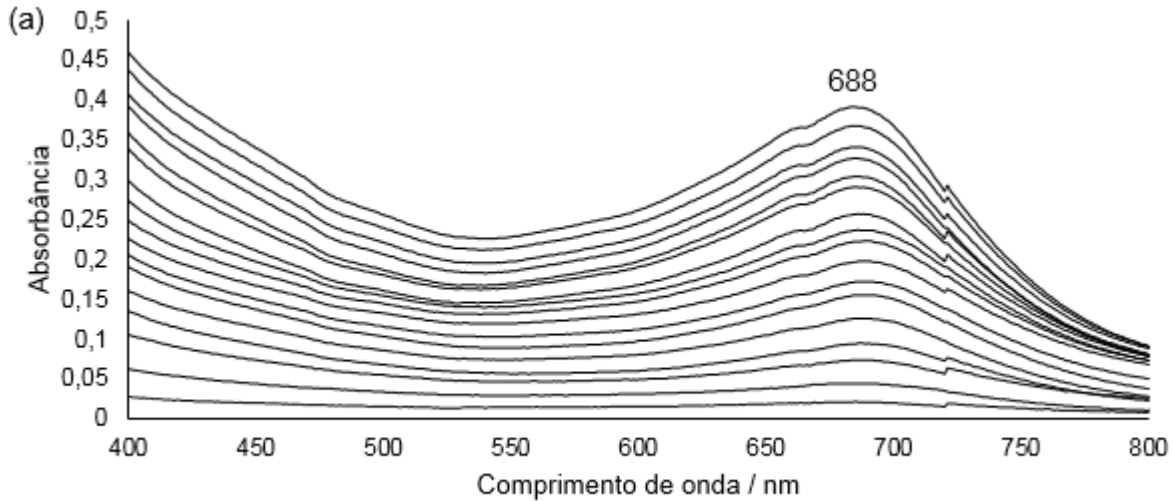


FIGURA 4. 29 - Deposição de filmes LbL entre a FeTcPc e PAH, concentração $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de PAH e $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de Pc, pH 7, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.

A linearidade na transferência das bicamadas (FIGURA 4.29(b)) demonstrou que a mesma quantidade de FeTcPc foi transferida para o filme em cada bicamada. O maior coeficiente de correlação para a transferência de bicamadas de

FeTcPc em comparação com a transferência da FeTsPc pode indicar a formação de um filme mais homogêneo que o obtido com a FeTsPc.

Observou-se um deslocamento batocrômico de 10 nm do máximo de absorção do complexo no filme com relação a solução. Da mesma forma que foi abordado para a FeTsPc, esse deslocamento pode ser explicado pela teoria éxciton. Entretanto, enquanto para a FeTsPc observou-se um deslocamento hipsocrômico, indicativo da formação de agregados H, para a FeTcPc pode-se supor que um agregado J foi formado no filme, devido ao deslocamento para o vermelho do máximo de absorção.

4.2.6 - Comportamento Eletroquímico

Uma das mais exploradas aplicações da FeTcPc é na catálise da reação de redução de oxigênio, como relatado por KOBAYASHI et al.²⁸ em 1985. No trabalho relatado pelos autores foi investigada a redução catalítica do oxigênio sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo em uma solução alcalina contendo a FeTcPc, e foi observado como espécie responsável pela eletrocatalise o Fe(II)TcPc de baixo spin. Eletrodos modificados com FeTcPc também já foram testados frente a este mesmo processo e apresentaram resultados comparáveis ao eletrodo de platina⁸⁰. Eletrodos modificados com FeTcPc também já foram testados com bons resultados frente a detecção de hidrazina⁸¹ e eletrorredução de mercaptoetanol⁸².

A maioria dos estudos voltamétricos envolvendo a FeTcPc na literatura estão focados na fabricação de eletrodos modificados sem a abordagem do comportamento do complexo metálico em solução. Assim, a voltametria cíclica da FeTcPc foi estudada em solução aquosa na faixa de potencial de 0 a 1 V e o ciclovoltagemograma encontra-se representado na FIGURA 4.30. O comportamento eletroquímico do filme LbL contendo 12 bicamadas foi também investigado (FIGURA 4.31).

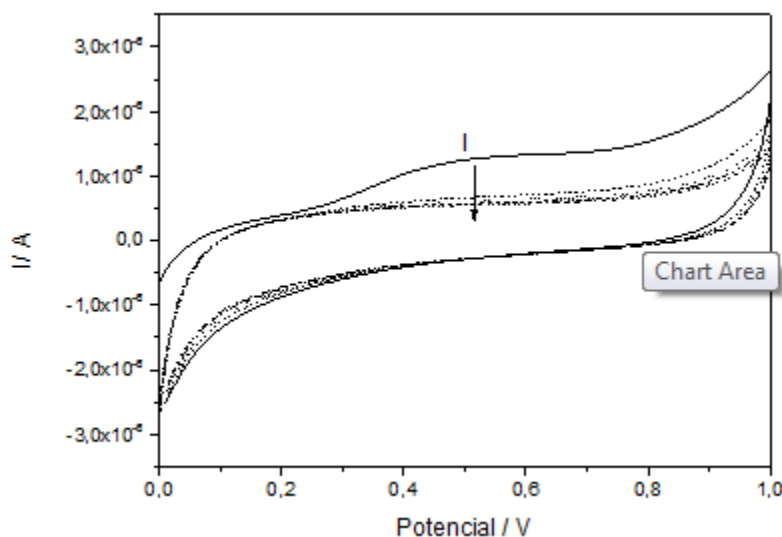


FIGURA 4. 30 - Voltamograma cíclico da FeTcPc, 10^{-4} mol L $^{-1}$ em KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

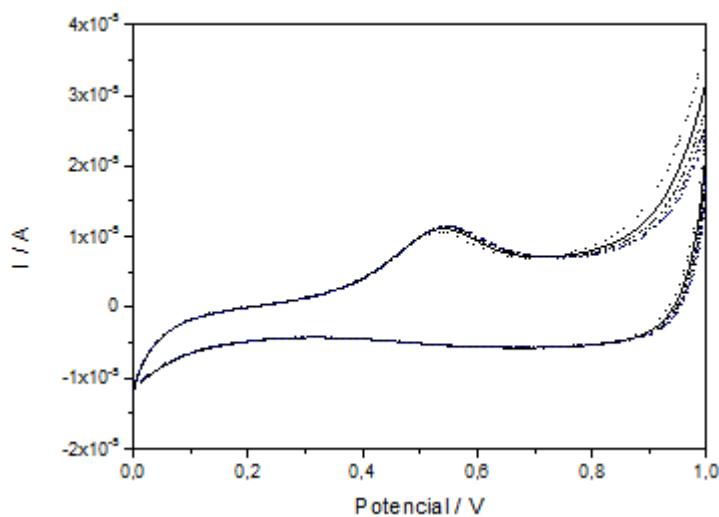


FIGURA 4. 31 - Voltamograma cíclico do filme LbL de FeTcPc/PAH (12 bicamadas) em KCl 0,1 mol L $^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s $^{-1}$.

CHAVES et al.⁸⁰ construíram um eletrodo de carbono vítreo modificado com uma monocamada de FeTcPc e estudaram seu comportamento em solução de NaOH 0,1 mol L $^{-1}$ saturada com N $_2$. Os autores observaram quatro processos reversíveis, dois

relacionados ao centro metálico em -0,45 e -0,15 V, e dois relacionados ao anel Pc, o primeiro em -1,35V, atribuído a $\text{Fe(I)Pc(2-)/Fe(I)Pc(-3)}$, e o segundo em 0,40 V atribuído a $\text{Fe(III)Pc(2-)/Fe(III)Pc(-1)}$.

No voltamograma cíclico da FeTcPc em solução (FIGURA 4.30) observou-se um único processo de oxidação irreversível, com pico catódico em 0,48 V, que similarmente a CHAVES et al.⁸⁰, foi atribuído a oxidação do anel ftalocianina (Pc(-2)/Pc(-1)) para a espécie em solução.

Quando a FeTcPc foi transferida para o filme (FIGURA 4.31), o mesmo processo apresentou um deslocamento para maior potencial (0,54 V) e diferentemente do observado em solução, o processo catódico se manteve por diversas varreduras. De maneira similar ao relatado na literatura⁷⁰ para a FeTsPc, pode-se supor que o coeficiente de difusão da FeTcPc em solução para a superfície do eletrodo é baixo. Dessa forma, a manutenção da oxidação do anel macrocíclico ao longo das varreduras pode ser explicada pois, no filme, a imobilização faz o processo ser independente da difusão do complexo da solução para a superfície do eletrodo, como ocorre para o estudo em solução.

A janela de varredura de potencial é determinada pelo eletrodo de trabalho utilizado e pelo eletrólito suporte. Mudando-se o eletrólito suporte de KCl para HCl foi possível aumentar a janela de varredura e o voltamograma cíclico do filme de FeTcPc em HCl 0,1 mol L⁻¹ foi obtido (FIGURA 4.32).

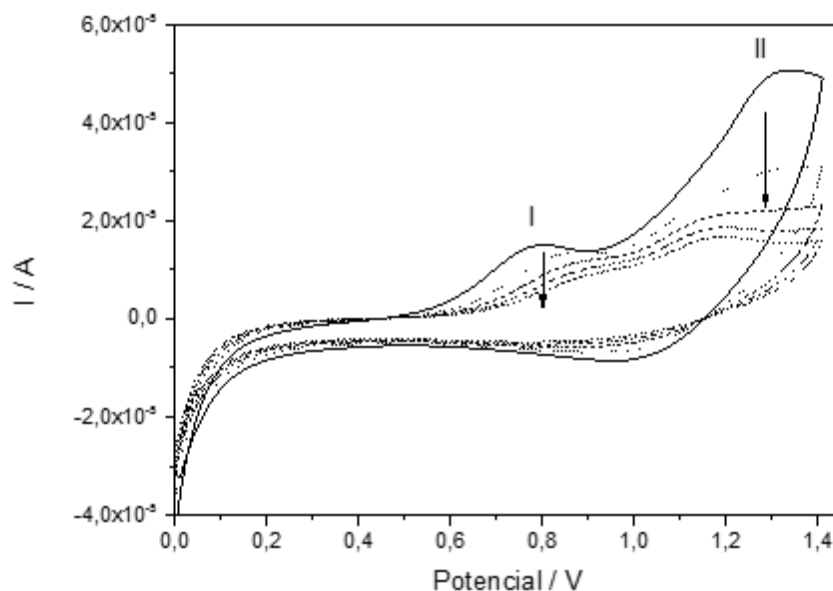


FIGURA 4. 32 - Voltamograma cíclico do filme LbL de FeTcPc/PAH (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. As setas indicam a diminuição da corrente após a primeira varredura.

A alteração do eletrólito causou uma mudança no perfil eletroquímico do filme com relação ao apresentado em KCl. Dois processos catódicos irreversíveis (I e II) puderam ser observados, o primeiro com pico catódico em 0,78 V, atribuído a oxidação do macrociclo, e o segundo com pico catódico em 1,33V, que pode ser atribuído a oxidação Fe(II)/Fe(III). Diferentemente do observado para o eletrólito KCl, os processos não se mantiveram ao longo das varreduras, e a intensidade de corrente de pico diminuiu ao longo dos ciclos. A TABELA 4.8 resume os processos e a atribuição tentativa para a FeTcPc em solução e no filme.

TABELA 4. 8 - Processos eletroquímicos observados para a FeTcPc em solução e na forma de filme LbL e atribuição tentativa.

FeTcPc (solução/ KCl) / V		FeTcPc (filme/ KCl) / V		FeTcPc (filme/ HCl) / V		Atribuição tentativa
E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	
0,48		0,54		0,78		Pc(2-)/Pc(-1)
				1,33		Fe(II)/Fe(III)

Assim como para a FeTsPc, a imobilização deslocou o potencial de oxidação do macrociclo para maiores valores de potencial. Entretanto, a formação do filme não viabilizou a reversibilidade do processo de oxirredução do macrociclo, como para a FeTsPc.

O potencial de pico catódico em 0,54 V, referente a oxidação do anel, foi observado em valor menor para FeTcPc/PAH do que para FeTsPc/PAH (0,65 V), o que pode ser explicado pelo comportamento do substituinte com relação a doação de densidade eletrônica. O grupo carboxilato tem maior capacidade de doar densidade eletrônica que o grupo sulfônico, logo a presença desse grupo na FeTcPc favorece a oxidação do anel Pc, fazendo com que o processo precise de menos energia que a necessária para a FeTsPc.

4.3 - Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de Ferro (FeTMPyP)

4.3.1 - Síntese

A síntese da FeTMPyP foi realizada em três etapas e foi baseada no procedimento descrito por AZZELLINI⁵⁸ com algumas modificações. O procedimento pelo autor é interessante devido sua simplicidade, sem necessidade de precipitação com perclorato de sódio e posterior troca iônica, e uso de atmosfera inerte, como descrito em outros procedimentos^{83,84}.

A primeira etapa consistiu na síntese e purificação do ligante livre tetrakis(4-piridil)porfirina (TPyP) (FIGURA 4.33(a)) seguindo o procedimento descrito previamente sem alterações⁵⁸.

A segunda etapa foi a metalação do ligante TPyP com íons ferro, e como o procedimento de AZZELLINI⁵⁸ aborda o procedimento para outros metais, algumas adaptações foram necessárias. Durante essa etapa, verificou-se que a presença do contra-íon acetato exerce um papel fundamental. Em um primeiro momento a metalação foi realizada utilizando-se o sulfato ferroso como fonte de ferro(II), entretanto não foi observada a metalação do macrociclo. ROTHEMUND E MENOTTI⁵⁹ relataram, sem a apresentação dos motivos, que sais de acetato produzem melhores resultados para a metalação da tetrafenilporfirina (TPP). A síntese foi, então, adaptada e repetida adicionando-se ao meio acetato de sódio, além do sulfato ferroso como fonte de ferro.

Na etapa de purificação da FeTPyP (FIGURA 33(b)), foram necessários dois procedimentos. AZZELLINI⁵⁸ descreve que a utilização de uma coluna de alumina neutra e o eluente clorofórmio/etanol (95:5) é suficiente para a purificação da ZnTPyP. Porém, ao realizar o mesmo procedimento verificou-se que a coluna não foi capaz de separar todo o macrociclo livre TPyP presente na mistura reacional. Para completa remoção do macrociclo foi necessária uma segunda etapa de purificação, utilizando uma coluna de sílica e eluente diclorometano/metanol (12:1).

Na terceira etapa, a metilação dos substituintes periféricos, AZZELLINI⁵⁸ descreve a obtenção de um sólido após evaporação parcial do solvente (DMF), que é posteriormente purificado por lavagem com clorofórmio e acetona. Porém, após a metilação da FeTPyP e evaporação parcial do DMF, nenhum sólido foi obtido. Dessa forma, uma nova metodologia de purificação foi desenvolvida. Primeiramente, o solvente foi totalmente evaporado e o sólido resultante foi dissolvido em clorofórmio. A mistura foi então lavada com água, extraíndo a FeTMPyP (FIGURA 33(c)) do meio. Para purificação foi realizada a recristalização do sólido utilizando metanol e éter etílico. A utilização desses solventes para recristalização já foi relatada para a purificação de derivados da TPyP com carga positiva⁸⁵.

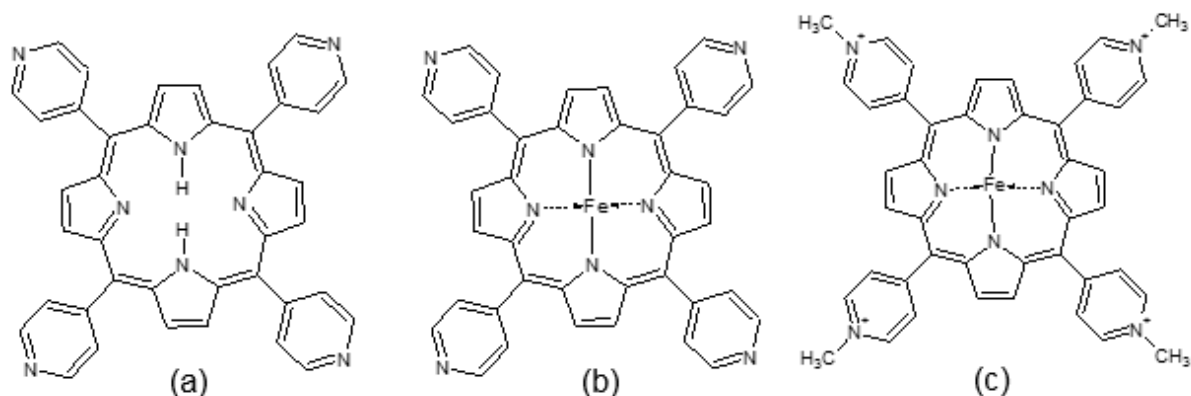


FIGURA 4. 33 - Representação estrutural da TPyP (a), FeTPyP (b) e FeTMPyP (c).

4.3.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os produtos obtidos após cada etapa de síntese da FeTMPyP, o macrociclo livre (TPyP), o macrociclo metalado (FeTPyP), e o metilado (FeTMPyP), foram caracterizados por espectroscopia na região do i.v.

O espectro i.v. do macrociclo livre TPyP (FIGURA 4.34) apresentou as bandas características descritas na literatura^{43,86,87}, como o estiramento C=C em 1543 cm⁻¹, estiramento C=N pirrol em 1468 cm⁻¹, estiramento C-C do pirrol em 1404 cm⁻¹, as deformações C-H no plano em 1188, 1155, 1068 cm⁻¹ e fora do plano em 802 cm⁻¹, o movimento C-H wag em 974, 563 e 534 cm⁻¹, e as deformações pirrol em 848 e 723 cm⁻¹. Também foram observadas as bandas referentes a ligação N-H presente somente no macrociclo desmetalado, o estiramento N-H em 3310 cm⁻¹ (não apresentado na FIGURA 4.34) e a deformação N-H em 1228 cm⁻¹. Além do esqueleto porfirínico, existem as vibrações dos substituintes, o estiramento C=C do grupo piridil em 1593 cm⁻¹ e a deformação C-H do piridil em 1215 cm⁻¹ (TABELA 4.9).

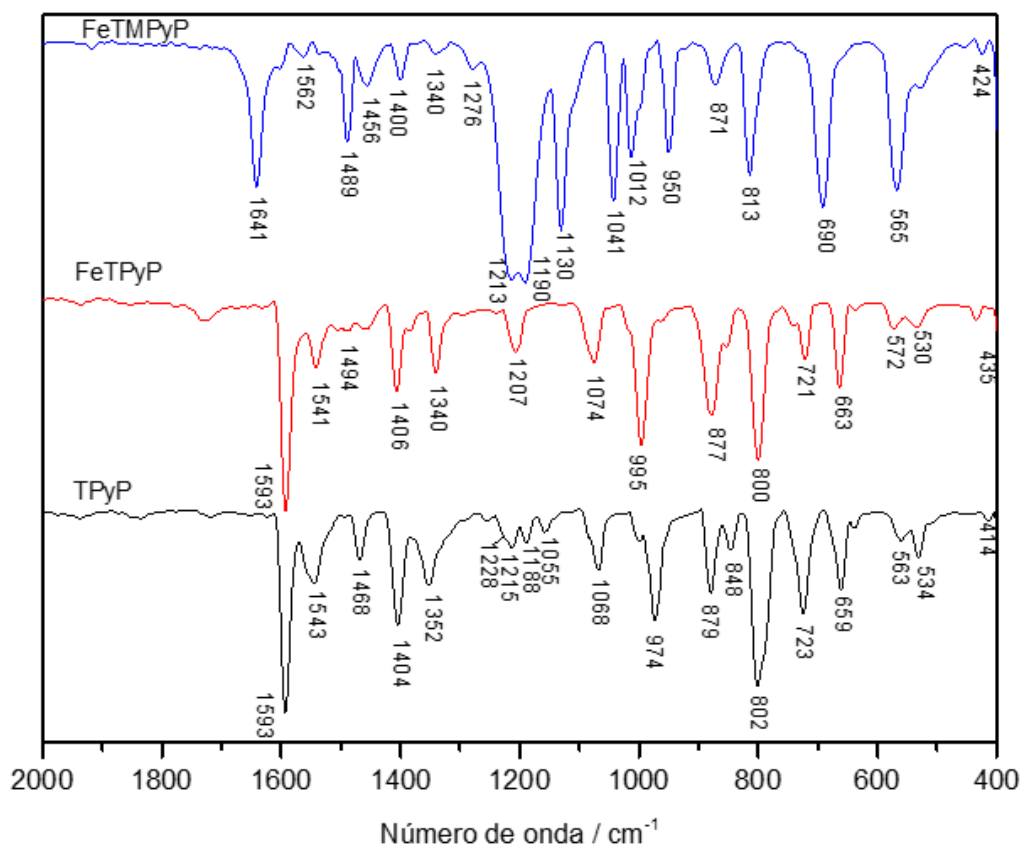


FIGURA 4. 34 - Espectro vibracional da TPyP, FeTPyP e FeTMPyP em pastilha de KBr.

Após a metalação, foi observado o desaparecimento dos modos de vibração N-H, em 3310 e 1228 cm^{-1} . Além disso, se observou o deslocamento e desaparecimento de bandas. Os estiramentos C-N em 1468 e 1352 cm^{-1} na TPyP foram deslocados para menores frequências, 1456 e 1340 cm^{-1} , após a metalação. O deslocamento destes modos vibracionais pode estar associado a coordenação do metal ao anel macrociclo. BOUCHER et al.⁹⁰ observaram que bandas por volta de 1000 cm^{-1} são dependentes do metal inserido na cavidade, e por isso essa região é bastante afetada pela metalação. Como relatado pelos autores, foram observados deslocamentos para as deformações C-H e pirrol, e principalmente na deformação do anel porfirina, que passou de 974 cm^{-1} no ligante livre para 995 cm^{-1} na FeTPyP.

Foi observado também o desaparecimento das bandas em 1188 e 1155 cm^{-1} que estão relacionadas a deformação C-H. A mudança de simetria causada pela

inserção do metal na cavidade do anel, que passa de D_{2h} para D_{4h} , pode causar tanto deslocamentos quanto a supressão de modos vibracionais³⁸, o que pode explicar o desaparecimento de bandas.

TABELA 4. 9 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da TPyP, FeTPyP e FeTMPyP e atribuição tentativa^{59,86-89}. O número entre parênteses representa intensidade relativa.

TPyP / cm^{-1}	FeTPyP / cm^{-1}	FeTMPyP / cm^{-1}	Atribuição tentativa
3310 (11)	-	-	v N-H
		3016 (7)	v C_{sp^3} -H
1593 (100)	1593 (100)	1641 (31)	v piridil (C=N)
1543 (20)	1541 (18)	1562 (2) 1600 (4)	v C=C
1491 (1)	1494 (7)	1489 (18)	v C-C piridíneo
1468 (13)	1460 (6)	1456 (7)	v C=N
1404 (38)	1406 (25)	1400 (6)	v C-C pirrol
1352 (22)	1340 (19)	1340 (1)	v C-N pirrol
1253 (2)	1240 (2)	1276 (4)	v C_m -piridil
1228 (7)	-	-	δ N-H
1215 (10)	1207 (12)	1213 (96)	δ piridil
		1190 (100)	v N^+ -CH ₃
1188 (8)			δ C-H no plano
1155 (5)		1130 (50)	
1068 (17)	1074 (16)	1041 (36)	
998 (8)	1017 (6)	1012 (22)	v C_{α} – C_{meso}
974 (37)	995 (48)	950 (21)	δ anel piridina/ anel metilpiridil
879 (26)	876 (34)	872 (6)	δ anel porfirina
844 (11)	850 (11)		δ pirrol assimétrico
802 (74)	800 (56)	813 (27)	δ C-H fora do plano
723 (34)	721 (15)		δ pirrol simétrico
659 (23)	663 (24)	690 (38)	δ anel porfirina
563 (8)	572 (6)	569 (32)	C-H wag
530 (13)	534 (5)	526 (7)	C-H wag
414 (2)	435 (3)	424 (1)	δ C-C-N

A metilação da FeTPyP pode ser observada pelo aparecimento da banda em 3016 cm^{-1} (TABELA 4.9), característica da vibração C_{sp^3} -H presente na metila⁴³. Os modos vibracionais dos grupos piridil foram diretamente afetados pela metilação, com o

deslocamento para maior frequência do estiramento C=N do grupo piridil, de 1593 cm^{-1} para 1641 cm^{-1} . Observou-se também o surgimento da vibração atribuída⁹¹ a $\text{N}^+\text{-CH}_3$ em 1190 cm^{-1} .

4.3.3 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

O acompanhamento das etapas de síntese da FeTMPyP, a síntese do macrociclo livre, sua metalização e posterior metilação, também foi realizado através da espectroscopia de absorção na região do UV-Visível.

As porfirinas, assim como as ftalocianinas, apresentam um espectro eletrônico típico¹¹, com uma absorção de alta intensidade entre 380 a 450 nm, denominada banda B(ou Soret), e outras absorções de menor intensidade entre 500 a 700 nm, denominadas bandas Q.

O macrociclo livre, TPyP, apresentou a banda Soret em 415 nm, e as quatro bandas Q em 512, 545, 586 e 641 nm (FIGURA 4.35).

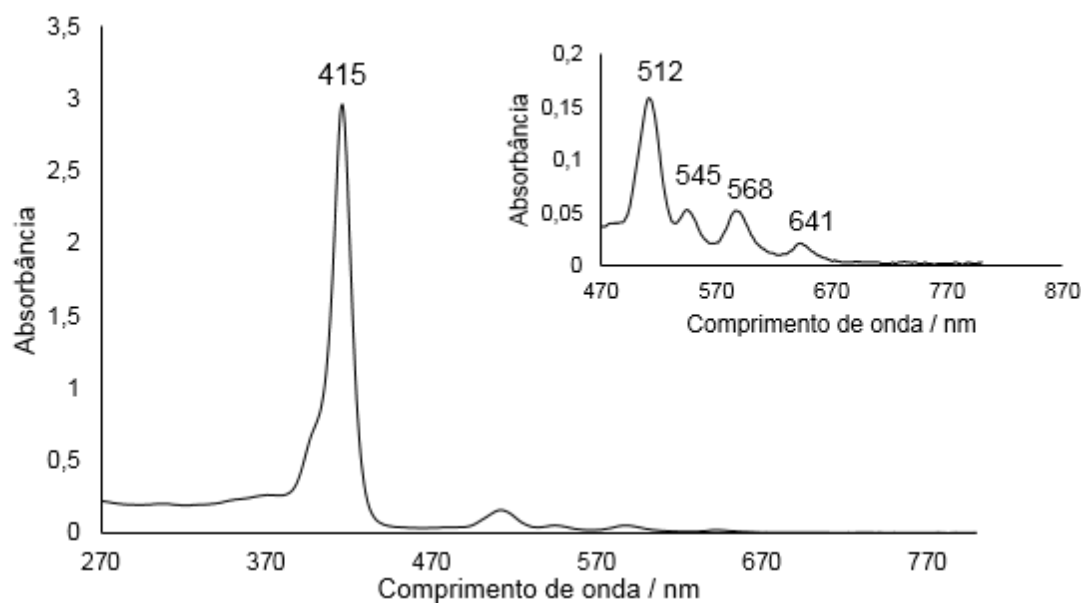


FIGURA 4. 35 - Espectro eletrônico da solução $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de TPyP em diclorometano. *Inset*: aproximação para melhor visualização das bandas Q da TPyP.

O número de bandas Q difere para as porfirinas desmetaladas e metaladas devido ao aumento da simetria de D_{2h} para D_{4h} quando a porfirina é metalada¹¹. Assim,

foram observadas 4 bandas para o macrociclo livre e 2 bandas para o macrociclo metalado, como mostrado no espectro eletrônico da FeTPyP (FIGURA 4.36).

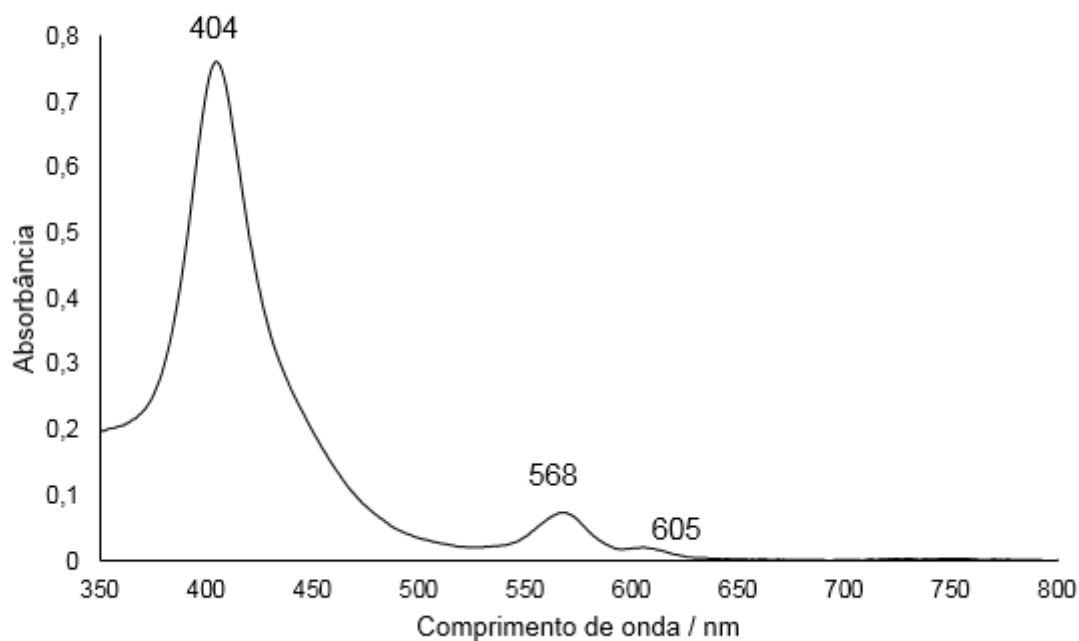


FIGURA 4. 36 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L^{-1} de FeTPyP em diclorometano.

Foi também observado um deslocamento hipsocrômico de 11 nm da banda Soret na FeTPyP em relação ao macrociclo livre. Esse deslocamento é explicado pela retrodoação metal-ligante, uma vez que a interação dos orbitais $d\pi$ do ferro (d_{xz} e d_{yz}) com o π^* da porfirina provoca um aumento na energia do orbital antiligante, provocando uma maior separação de energia dos orbitais π - π^* ⁹².

Foi demonstrado por AZZELLINI⁵⁸ que a completa metilação dos grupos substituintes periféricos não altera a simetria do macrociclo, enquanto que a metilação parcial, gerando macrociclos semi-alquilados, provoca a diminuição de simetria aumentando o número de bandas. O espectro eletrônico para FeTMPyP (FIGURA 4.37) apresentou o mesmo número de bandas antes e depois da metilação, com um deslocamento do máximo de absorção da banda Soret de 404 nm na FeTPyP para 423

nm na FeTMPyP, indicando assim que todos os 4 grupos piridil foram metilados durante o processo.

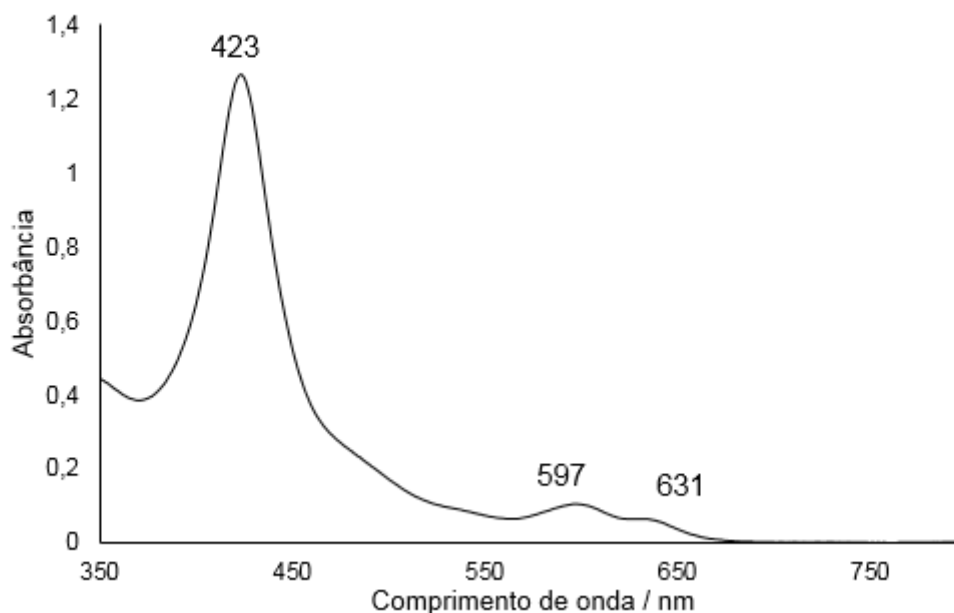


FIGURA 4. 37 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L^{-1} de FeTMPyP em água.

A formação de espécies agregadas entre porfirinas tetrametiladas não é geralmente observada devido a repulsão eletrostática entre os grupos carregados dos anéis, como relatado PARTERNACK et al.⁸³ e HAMBRIGHT et al.⁹³ para a TMPyP metalada com cobre, zinco e níquel. Entretanto, devido a característica do ferro em formar μ -oxo dímeros, em que um oxigênio em ponte liga duas porfirinas através do centro metálico, a FeTMPyP apresenta em solução um equilíbrio entre espécies monoméricas e diméricas^{23,30,94}.

Vários estudos podem ser encontrados na literatura sobre o equilíbrio entre as espécies de FeTMPyP existentes em solução aquosa em função do pH^{23,30,94}. GANDINI et al.²³ observaram que na faixa de pH de 0,8 a 3 duas espécies predominam em solução, uma pentacoordenada (H_2O - FeTMPyP) e outra hexacoordenada (H_2O - FeTMPyP- H_2O). Entre pH 3,0 e 6,0, uma terceira espécie surge, devido a desprotonação de uma água ligada ao ferro, gerando a espécie OH -FeTMPyP- H_2O . Na faixa de pH de 6 a 13 ocorre a dimerização da FeTMPyP, surgindo a espécie FeTMPyP-O-FeTMPyP, e a

segunda desprotonação da água ligada ao ferro, gerando a espécie monomérica OH-FeTMPyP-OH. Através da deconvolução de bandas, foi estabelecido pelos autores as absorções características de cada espécie, como apresentado na TABELA 4.10.

TABELA 4. 10 - Absorções características das espécies encontradas na solução de FeTMPyP²³.

Espécie	Soret / nm	Bandas Q / nm
H ₂ O- FeTMPyP	401, 418	517, 639, 659
H ₂ O-FeTMPyP-H ₂ O	400, 422	506, 628, 654
OH-FeTMPyP-H ₂ O	425	605, 640
FeTMPyP-O-FeTMPyP	423	594, 635
OH-FeTMPyP-OH	440	595, 635

Considerando o trabalho dos autores, verificou-se a presença do equilíbrio de dimerização para a FeTMPyP utilizada nesse trabalho. Na FIGURA 4.38 o efeito da variação de pH sobre o espectro eletrônico da FeTMPyP pode ser observado.

Em meio ácido até pH 4, a banda Soret apresentou duas componentes, uma em 400 e outra em 418 nm, caracterizando um equilíbrio entre espécies penta e hexacoordenadas. A partir de pH 6 até pH 10, a Soret apresentou um deslocamento para 423 nm, indicando a presença de um equilíbrio entre as espécies anteriores, juntamente com o dímero μ -oxo. Em pH 12, a Soret apareceu em 440 nm, indicando a presença majoritária do monômero di-hidroxo. Uma pequena fração do dímero ainda pode existir em solução, uma vez que a maior concentração do monômero OH-FeTMPyP-OH só ocorre em pH 13²³.

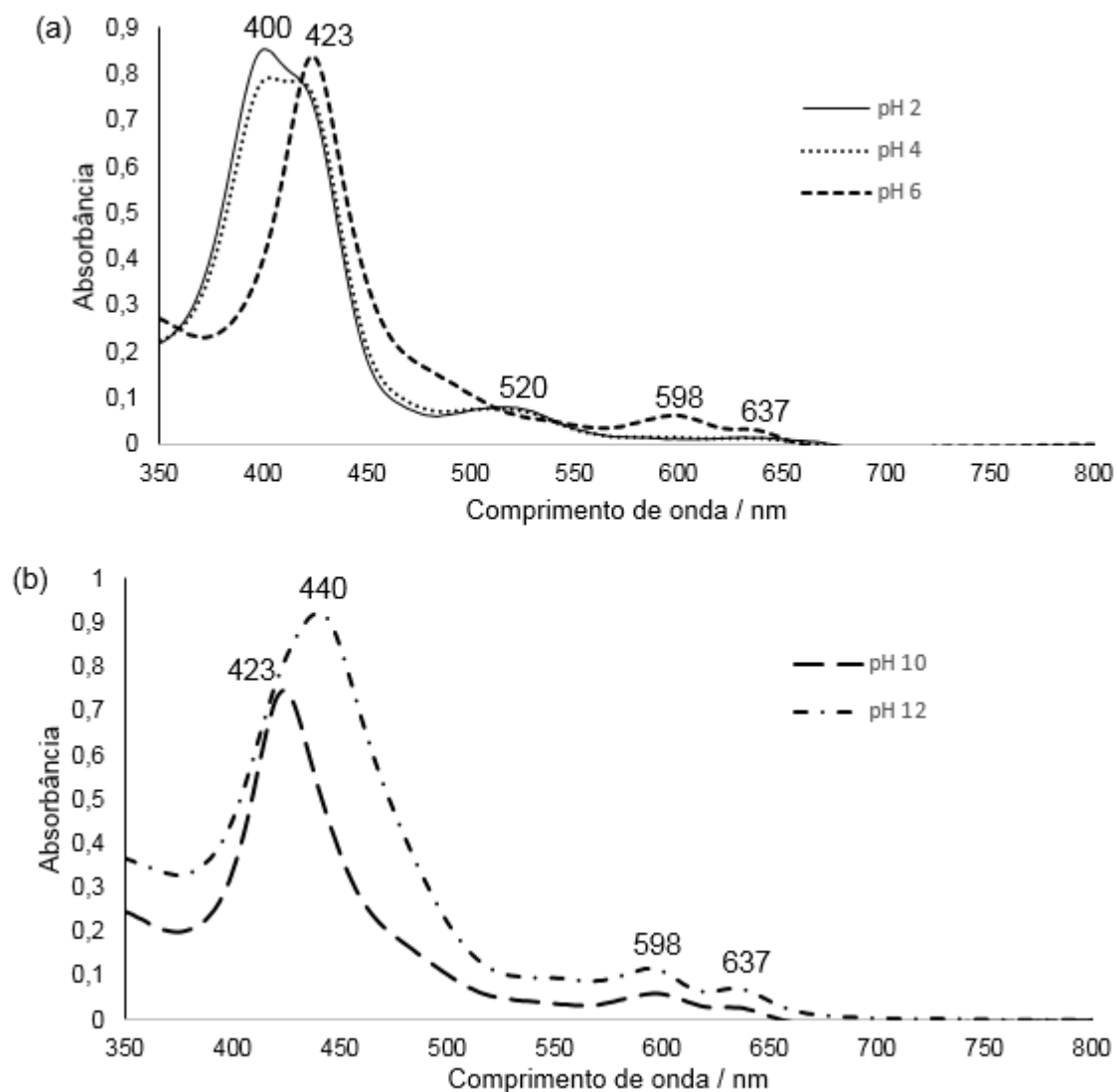


FIGURA 4. 38 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L^{-1} de FeTMPyP em diferentes pHs ácidos, (b) em meio básico.

Similarmente ao estudo realizado para as ftalocianinas substituídas, se estudou a possibilidade da influência de misturas de solventes no equilíbrio das diferentes espécies em solução. Para tanto, testou-se a adição de 50% $v v^{-1}$ de acetona ao meio (FIGURA 4.39).

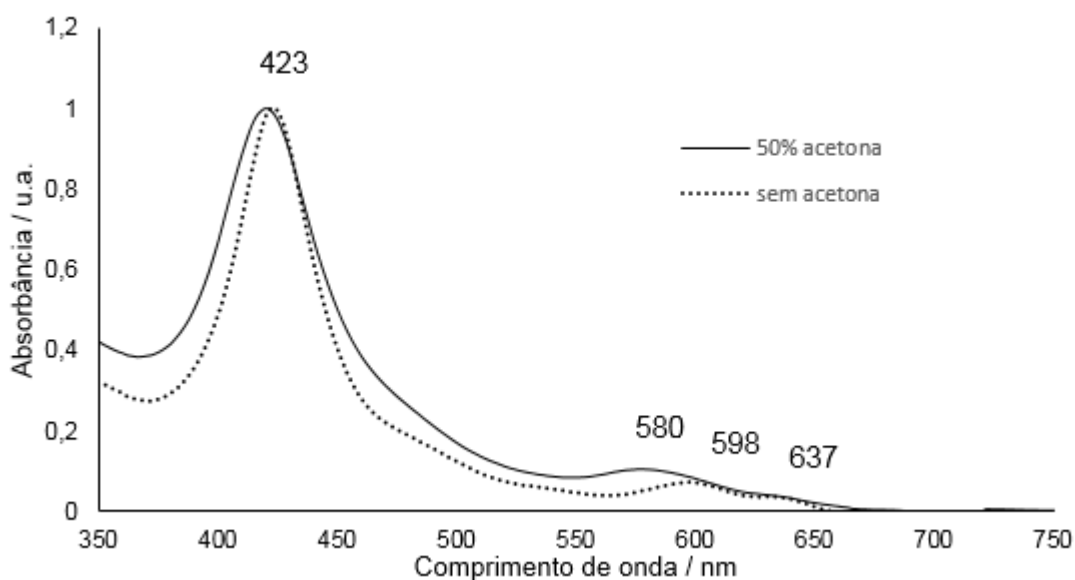


FIGURA 4. 39 - Espectro eletrônico da solução 10^{-5} mol L $^{-1}$ de FeTMPyP com 50% vv $^{-1}$ de acetona e sem adição do solvente.

O espectro eletrônico para uma solução contendo a mistura de solventes (água/acetona) não apresentou deslocamento considerável da Soret, porém observou-se o deslocamento da banda Q em 598 nm para 580 nm, após adição de acetona. Segundo GANDINI et al.²³, espectros eletrônicos com bandas por volta de 570 nm são característicos da espécie dimérica ou do monômero di-hidroxo, quando a Soret está deslocada para 440 nm. Como não foi observado o deslocamento da Soret e no meio não havia íons hidroxila para viabilizar a formação do monômero di-hidroxo, pode-se inferir que a adição de acetona favoreceu a formação da espécie dimérica.

4.3.4 - Caracterização por Análise Térmica

As porfirinas apresentam boa estabilidade térmica, sendo degradadas, normalmente, em temperatura superior a 300° C, como observado para a ZnTPP⁹⁵.

Foi estudado a decomposição térmica da FeTMPyP tanto numa atmosfera inerte, como em ambiente oxidante. O termograma obtido em atmosfera de N₂ está apresentado na FIGURA 4.40 e uma atribuição tentativa dos processos na TABELA 4.11.

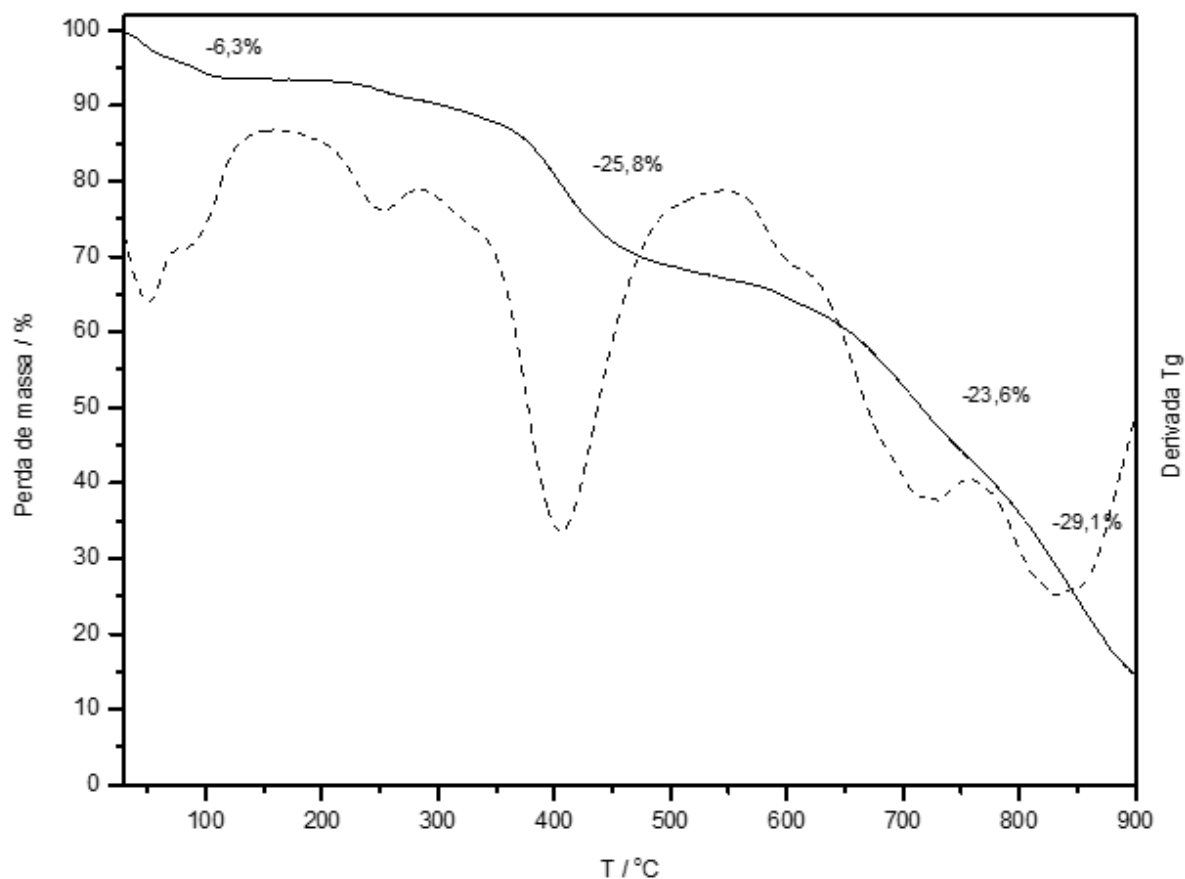


FIGURA 4. 40 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 4. 11 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de N₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 150	48, 88	6,3	7,1	6 H ₂ O
240 a 530	248, 405	25,8	24,4	C ₂₄ H ₂₈ N ₄
530 a 750	598, 725	23,6	22,4	C ₁₄ H ₁₄ S ₂ O ₆
750 a 900	838	29,1	30,8	C ₁₄ H ₁₄ S ₂ O ₆ + C ₈ H ₄ N ₂
Acima de 900	---	14,7	13,1	FeO + C ₈ H ₄ N ₂

Foi observada a perda de 6 moléculas de água até 150° C. Essa perda se dá por dois processos, como pode ser observado pela derivada nessa faixa, que apresentou picos em 48 °C e 88 °C, indicando que as moléculas de água podem estar

interagindo de duas maneiras diferentes com o complexo, como por interação com o contra-íon ou através de coordenação ao centro metálico.

A degradação do complexo metálico se inicia em 240° C, de maneira semelhante ao que é relatado na literatura para a tetrafenilporfirina metalada^{96,97}. O processo parece ser composto por três perdas de massa principais, devido aos três picos de derivada mais intensos observados, em 405, 725 e 838 °C. A primeira perda de massa, de 25,8 % pode ser atribuída a perda dos quatro substituintes metilpiridil do macrociclo. A segunda perda de massa, que ocorre em 725 °C, pode ser atribuída a degradação de dois grupos tosilato. E a terceira degradação, em 838 °C, pode ser devido a perda de mais dois grupos tosilato e dois pirróis. O infravermelho do resíduo apresentou bandas características de material orgânico em 1640 e 1200 cm⁻¹, demonstrando que a degradação do esqueleto macrociclo não foi completa.

Em atmosfera oxidante (FIGURA 4.41, TABELA 4.12), também foi observada a perda de água até 100 °C, como na atmosfera de nitrogênio. A decomposição do complexo se inicia em 300 °C. Apesar de não serem observados na FIGURA 4.41, devido a intensidade do pico da derivada em 424 °C, mais dois picos são observados em 312 e 388 °C, indicando que a degradação do composto ocorreu em três etapas. A primeira perda de 4,2 % pode ser atribuída a perda de SO₂ proveniente dos grupos tosilato. A segunda perda de 14,8 % pode ser atribuída a decomposição de dois grupos substituintes metilpiridil, como observado na TABELA 4.12. E a terceira etapa, com perda de 58,9 % pode ser atribuída a decomposição dos outros dois substituintes metilpiridil, aos quatro grupos tosilato e a decomposição de dois grupos pirróis do anel.

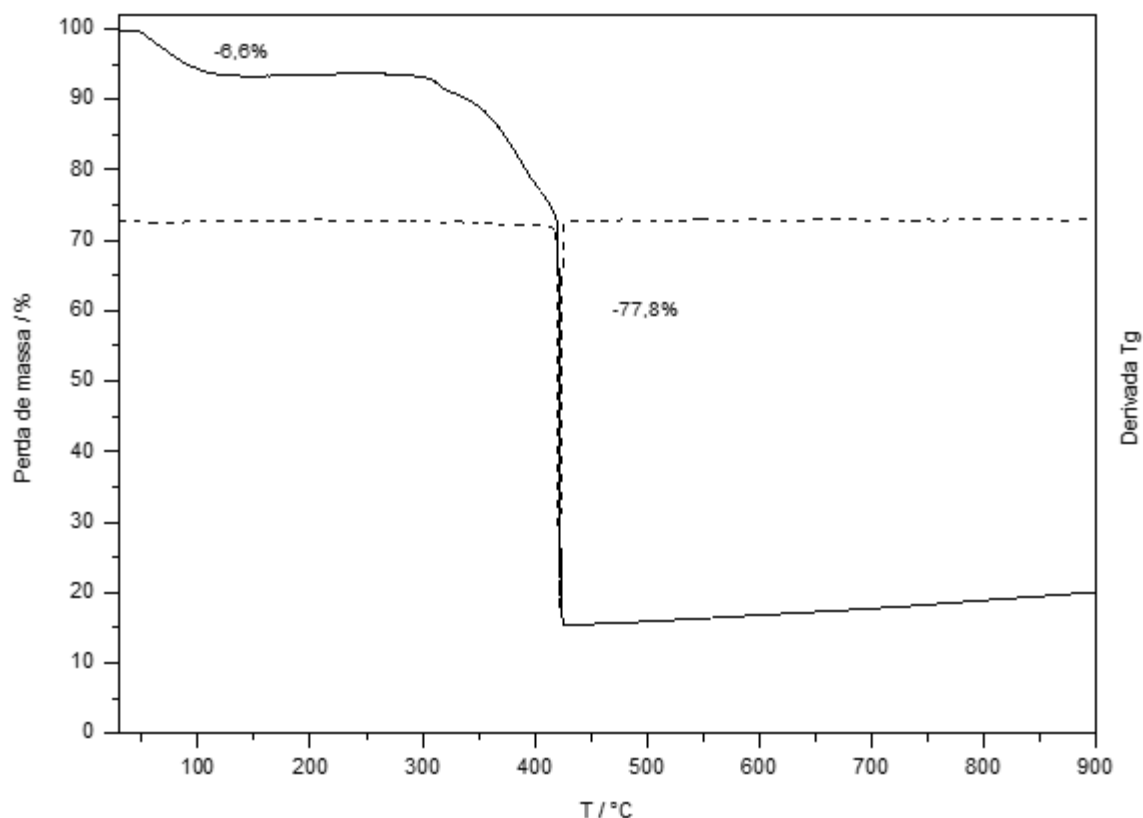


FIGURA 4. 41 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de oxigênio.

TABELA 4. 12 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da FeTMPyP em atmosfera de O₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG/ °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
25 a 100	52	6,6	7,1	6 H ₂ O
300 a 350	312	4,2	4,1	SO ₂
350 a 420	388	14,8	12,2	C ₁₂ H ₁₄ N ₂
420 a 440	424	58,9	60,1	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ + C ₂₈ H ₂₈ S ₃ O ₉ + C ₈ H ₂ N ₂
Acima de 450	---	15,7	18,9	Fe ₂ O ₃ + C ₈ H ₂ N ₂

No trabalho de CORDEIRO⁹⁵, um aumento de massa de 1,84 % entre 558 e 887 °C foi observado no termograma e na curva de calorimetria diferencial (DSC) da tetrafenilporfirina de zinco, sendo atribuído ao rearranjo do resíduo. Observou-se um

aumento similar no termograma da FeTMPyP, que poderia ser devido a um comportamento similar. Entretanto os dados foram inconclusivos, uma vez que não foi realizado o DSC para a FeTMPyP.

4.3.5 - Filmes LbL

DAMOS et al.⁹⁸ utilizaram a técnica LbL para a construção de um eletrodo contendo a FeTMPyP e nanopartículas de ouro funcionalizadas com ciclodextrinas e obtiveram um filme altamente estável, demonstrando que o complexo pode atuar como um bom polieletrólito. Entretanto, a utilização da FeTMPyP como polieletrólito em filme LbL ainda é pouco abordada na literatura.

Para determinar as melhores condições para a deposição da FeTMPyP utilizando como polieletrólito negativo o polímero poliestirenosulfonato (PSS) variou-se a concentração do complexo e do polímero (FIGURA 4.42)

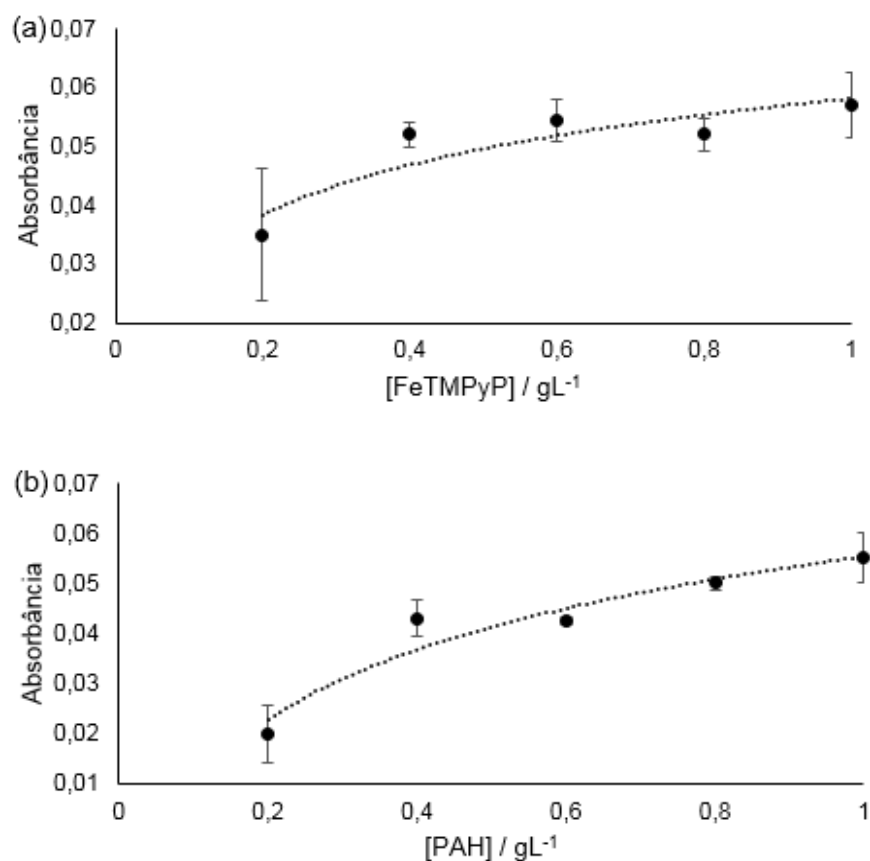


FIGURA 4. 42 - Efeito da concentração na transferência das bicamadas. (a) Variação de concentração de FeTMPyP (b) Variação da concentração de PSS.

Como pode ser observado na FIGURA 4.42, a mínima concentração que garante o máximo de transferência foi de 0,4 g L⁻¹ tanto para a FeTMPyP, quanto para o PSS. Utilizando essas concentrações, foram depositadas 48 bicamadas de FeTMPyP e PSS e o crescimento do filme foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Visível (FIGURA 4.43(a)).

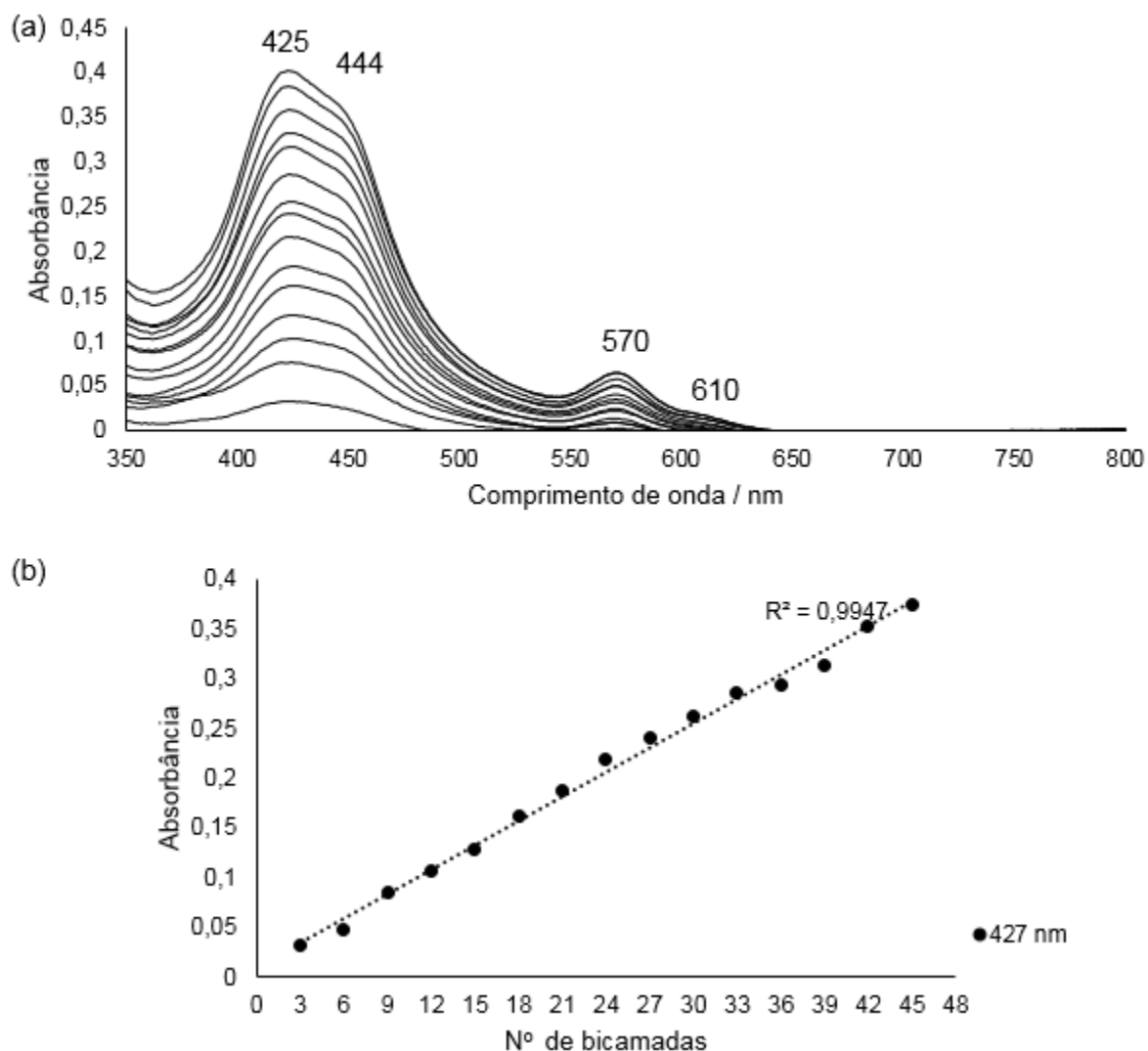


FIGURA 4. 43 - Deposição de filmes LbL entre a FeTMPyP e PSS, concentração $0,4 \text{ g L}^{-1}$, pH 7, 48 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.

Analisando a FIGURA 4.43(b) observou-se que a mesma quantidade de FeTMPyP foi transferida para cada bicamada do filme, demonstrando uma transferência boa e homogênea.

Ao se comparar o espectro eletrônico da FeTMPyP no filme com o espectro em solução (FIGURA 4.44), observou-se um desdobramento da banda Soret, com uma

nova absorção em 444 nm, e deslocamento das bandas Q de 600 e 638 nm em solução para 570 e 610 nm no filme.

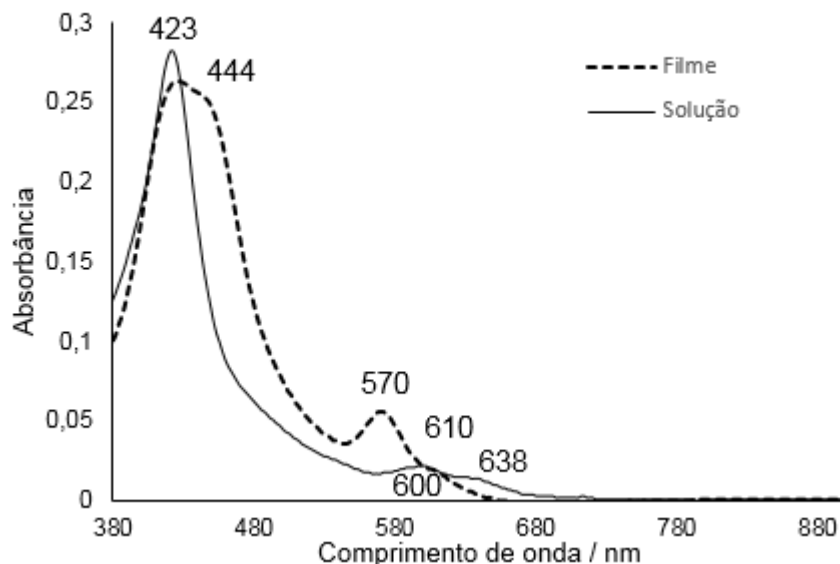


FIGURA 4. 44 - Espectro eletrônico da FeTMPyP em solução, 10^{-5} mol L $^{-1}$, e na forma de filme LbL.

Esse comportamento pode ser devido a transferência de mais de uma espécie para o filme. No pH em que foi depositado, existem em solução espécies monoméricas penta e hexacoordenadas e também o μ -oxo dímero da FeTMPyP. Assim, mais de uma espécie pode ter sido transferida para o filme, o que causaria o desdobramento observado.

A formação de agregados J ou H no filme também pode estar ocorrendo, entretanto, devido ao desdobramento da banda Soret e a possibilidade de existir mais de uma espécie no filme, a análise do deslocamento das bandas para atribuição de agregados não foi possível.

4.3.6 - Comportamento Eletroquímico

O comportamento eletroquímico da FeTMPyP em meio ácido foi investigado por FORSHEY et al.³⁰ utilizando um eletrodo de carbono vítreo e uma solução de ácido sulfúrico $0,1$ mol L $^{-1}$, como eletrólito suporte, borbulhada com N $_2$. Os autores observaram

um processo reversível em 0,18 V, atribuído ao par redox Fe(II)/Fe(III). Ao trabalhar em pH básico, os autores observaram outros processos em valores de potencial mais negativos, e atribuíram a presença de espécies diméricas em solução. A partir dessas observações e utilizando a espectroeletroquímica, os autores também abordaram o equilíbrio de agregação da FeTMPyP em função do pH e propuseram a existência de quatro ferriporfirinas e duas ferroporfirinas para explicar os resultados eletroquímicos observados.

Neste trabalho investigou-se o comportamento eletroquímico da solução de FeTMPyP em meio neutro (FIGURA 4.45).

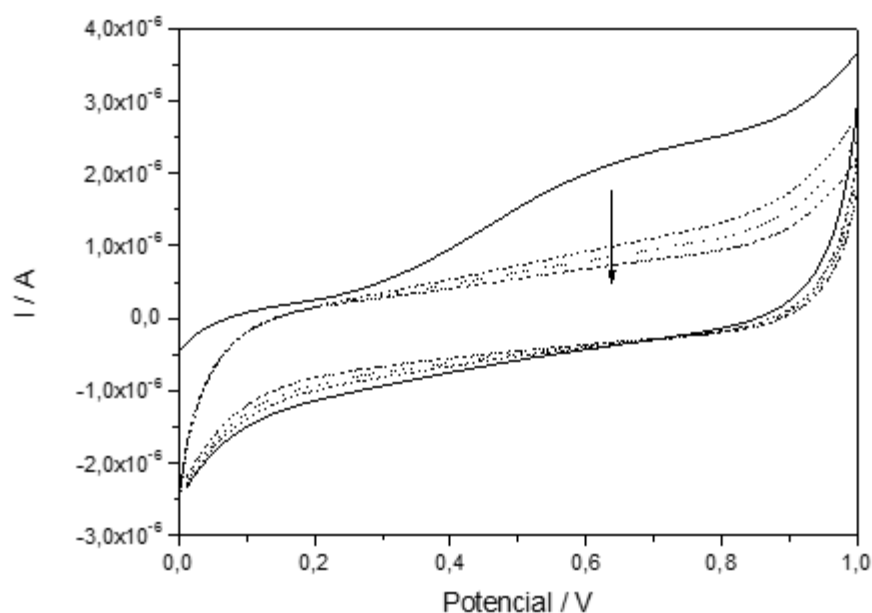


FIGURA 4. 45 - Voltamograma cíclico da solução 10^{-4} mol L^{-1} de FeTMPyP em KCl 0,1 mol L^{-1} , 4 varreduras, 100 mV s^{-1} . A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

Diferentemente do observado por FORSHEY et al.³⁰, em pH neutro um processo irreversível foi observado, com pico catódico em 0,62 V. A resposta eletroquímica pode variar de acordo com o eletrólito e o eletrodo utilizado, logo esse comportamento diferenciado pode ser atribuído as diferentes condições. O processo catódico em 0,62 V pode ser atribuído a oxidação do centro metálico (Fe(II)/Fe(III)).

O filme da FeTMPyP não apresentou nenhum processo eletroquímico na mesma janela de potencial de 0 a 1 V, em KCl 0,1 mol L⁻¹. Entretanto, quando a janela de potencial foi ampliada de 1 V para 1,4 V utilizando-se HCl como eletrólito suporte, observou-se um processo irreversível com pico catódico em 1,36 V, que se mantém ao longo das varreduras (FIGURA 4.46).

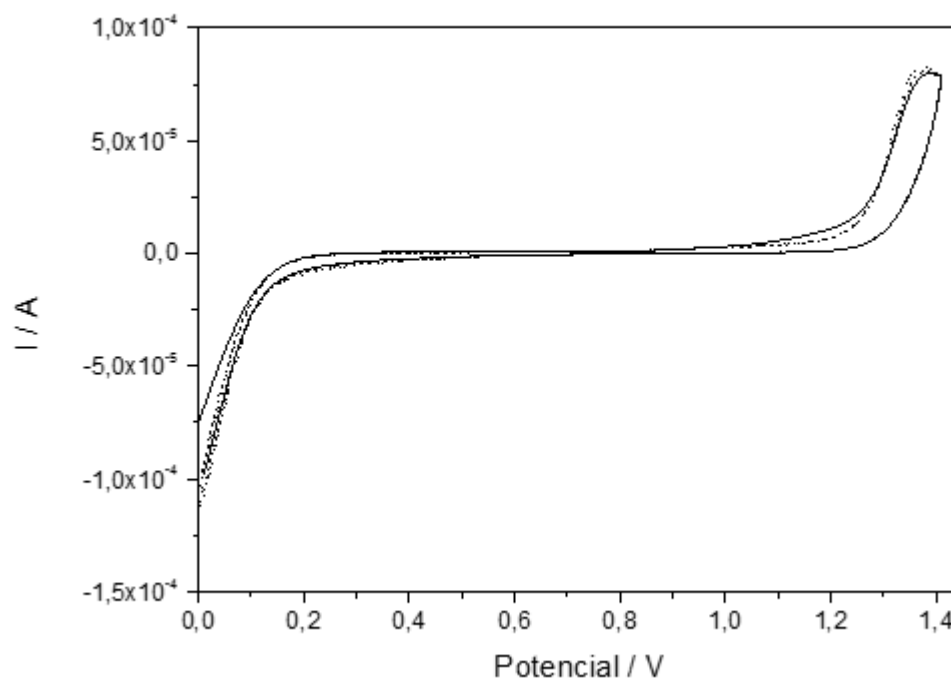


FIGURA 4. 46 - Voltamograma cíclico do filme de FeTMPyP (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L⁻¹, 3 varreduras, 100 mV s⁻¹.

Processos relacionados ao anel macrocíclico TMPyP são relatados na literatura em valores de potencial negativos⁹⁹, enquanto que a oxidação Fe(III)/Fe(IV) foi observada¹³ em valores de potencial acima de 0,8 V. Dessa forma, o processo com pico catódico em 1,36 V pode ser atribuído a oxidação de Fe(III) a Fe(IV).

4.4 - Formação de Heterocomplexos entre FeTcPc ou FeTsPc e FeTMPyP

A ideia de aliar ftalocianinas e porfirinas num mesmo composto através de um arranjo iônico foi primeiramente proposta por GASPARD em 1984, como relatado por TRAN-THI³⁴. Desde então, uma série de estudos foram realizados alternando diferentes porfirinas e ftalocianinas afim de se explorar como as propriedades ópticas, de oxirredução, de transferência eletrônica e de condutividade podem ser alteradas com a formação dos heterocomplexos devido a interação entre as densidades eletrônicas dos macrociclos³⁴.

Os heterocomplexos, além de apresentarem propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos precursores individuais, exibem a possibilidade de absorver em uma ampla faixa do espectro visível, que aliado a flexibilidade de oxirredução da ftalocianina em relação a porfirina, tornam o arranjo iônico interessante para utilização em captação de energia. Recentemente, SUBBAIYAN e D'SOUZA¹⁰⁰ relataram a aplicação da heterodíade ZnTsPc/ZnTMPyP num eletrodo modificado de SiO₂ e observaram uma transferência de elétrons fotoinduzida da heterodíade no estado excitado para a superfície do eletrodo.

Em nosso laboratório foi estudado a formação de um heterocomplexo entre a Tetrakis-N-metil(4-piridil)porfirina de cobalto e a tetrassulfoftalocianina de cobalto⁴³. Foi observada a formação de uma tríade composta por duas ftalocianinas e uma porfirina central, que apresentou uma significativa interação dos níveis eletrônicos dos anéis macrociclos devido ao acoplamento das densidades eletrônicas viabilizada no arranjo face-a-face.

É bem conhecido que macrociclos tetrapirrólicos de ferro apresentam uma série de aplicações tecnológicas, que vão desde as primeiras tentativas de mimetizar sistemas biológicos¹¹ até sua utilização como catalisadores de uma série de reações, como na oxidação de moléculas orgânicas como fenóis, alcanos e oleofinas^{5,12}, e na reação de redução de oxigênio^{4,86}. Esses complexos também encontram aplicações como fotossensibilizadores em células solares²⁰, em dispositivos óticos¹⁰¹, em sensores^{49,54,55}, na produção de nanofibra de carbono¹⁰², entre outros campos. Grande parte dessas aplicações se fundamentam na capacidade do ferro em assumir vários estados de oxidação, além de sua capacidade de coordenação axial, que torna o centro metálico um sítio ativo para a catálise¹¹. Entretanto, pouco se é abordado na literatura

sobre a utilização dos macrociclos tetrapirrólicos de ferro em arranjos iônicos supramoleculares.

Dessa forma, verificou-se a possibilidade formação de heterocomplexos entre a FeTcPc e FeTMPyP e entre a FeTsPc e a FeTMPyP, determinando a estequiometria desses heterocomplexos através de titulações espectroscópicas, com os resultados analisado pelo método de Job¹⁰³.

O método de Job se baseia no fato de que o espectro eletrônico de compostos que não reagem em solução é a soma dos espectros eletrônicos das unidades individuais. Assim, qualquer desvio da soma dos espectros, a medida que a composição do meio é alterada, é interpretado como a formação de um novo complexo. Alguns requisitos devem ser obedecidos para que o método possa ser aplicado¹⁰³:

- 1) O sistema deve obedecer a Lei de Beer;
- 2) A soma da concentração total dos reagentes deve permanecer constante;
- 3) Apenas um complexo deve prevalecer em solução nas condições experimentais;
- 4) O pH e a força iônica devem permanecer constantes.

A estequiometria do complexo formado é determinada por pontos de inflexão no gráfico de Job, obtido ao se plotar a função $F(x)$, que representa o desvio da idealidade onde não há formação do heterocomplexo, em função da fração molar de ftalocianina (x), através das equações:

$$x = \frac{[Pc]}{[Pc]+[P]} \quad (I)$$

$$F(x) = d(x) - (\epsilon_{Pc} - \epsilon_P)x - \epsilon_P \quad (II)$$

$$d(x) = \frac{Abs}{[Pc]+[P]} \quad (III)$$

onde $[Pc]$ é a concentração da ftalocianina em mol L⁻¹, $[P]$ é a concentração em mol L⁻¹ de porfirina, $d(x)$ é a densidade ótica da solução (Abs) num determinado

comprimento de onda dividido pela soma das concentrações dos complexos, x é a fração molar de Pc, ϵ_{Pc} e ϵ_P são as absorvidades molar da Pc e da P, respectivamente.

Os valores de absorvidade molar da banda Soret da FeTMPyP e da banda Q tanto da FeTsPc quanto da FeTcPc foram determinados através da tangente do gráfico de absorbância em função da concentração, sendo de $\epsilon_{FeTMPyP} = 2,73 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$, $\epsilon_{FeTsPc} = 3,14 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ e $\epsilon_{FeTcPc} = 5,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$.

TRAN-THI et al.¹⁰⁴ utilizaram a titulação espectroscópica e o método de Job no estudo da formação de heterocomplexos entre ZnTMPyP e CuTsPc, determinando a formação de heterodíades ou tríades dependendo do meio utilizado. Os autores utilizaram uma solução de concentração $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ titulada com pequenas alíquotas de outra solução a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A utilização dessa metodologia se baseia em algumas aproximações para considerar que a condição 2 seja mantida, e tem tido sucesso para titulação de ftalocianinas sulfonadas^{41,43,85,104}.

A metodologia de titulação espectroscópica relatada por TRAN-THI et al.¹⁰⁴ foi aplicada a tetrapiridilporfirinas metiladas e ftalocianinas tetrassulfonadas, entretanto, quando aplicada a titulação da FeTcPc com a FeTMPyP, alguns desvios foram observados e um gráfico de Job irregular foi obtido. Para verificar a origem dos desvios observados, realizou-se a titulação da FeTcPc com a FeTMPyP, mantendo-se o volume total constante, assegurando assim, o cumprimento do requisito 2. Os resultados obtidos nesta condição mostraram-se coerentes com a metodologia, indicando que a variação do volume total influenciava significativamente nos resultados para os sistemas estudados no presente trabalho. Assim, todo estudo apresentado foi baseado na metodologia de volume constante, tanto para a titulação da FeTcPc, quanto da FeTsPc.

4.4.1 - Titulação Espectroscópica entre FeTcPc e FeTMPyP

A formação de heterocomplexos com uma variedade de porfirinas e ftalocianinas tem sido investigada utilizando-se diferentes centros metálicos e em meios utilizando solventes com alto poder doador, como DMSO, e em outros com baixo poder doador, como numa mistura de água e dioxano³⁴. Nesses estudos, altas constantes de formação foram obtidas, da ordem de 10^8 a 10^{17} , quando o solvente utilizado foi DMSO, indicando a alta estabilidade dos heterocomplexos formados.

TRAN-THI et al.¹⁰⁴ estudaram uma série de fatores que interferem na formação dos arranjos iônicos entre Pcs e Ps e observaram que a habilidade do centro metálico de coordenar dois ou um ligante axial, o poder doador do solvente e a posição relativa dos substituintes periféricos no macrociclo governam a formação dos heterocomplexos.

AZZELLINI et al.⁸⁵ investigaram o efeito da adição de diferentes substituintes na porfirina frente a formação de heterocomplexos com ftalocianinas tetrassulfonadas e observaram que substituintes grandes podem afetar a associação do macrociclo devido ao impedimento estérico.

Porém o efeito de diferentes substituintes na ftalocianina ainda não foi investigado. Assim, neste trabalho foi utilizada a tetracarboxiftalocianina e a tetrassulfoftalocianina a fim de se investigar como os diferentes substituintes nesse macrociclo podem afetar a formação do heterocomplexo.

A titulação espectroscópica da FeTcPc com a FeTMPyP (FIGURA 4.47) foi realizada em pH 12, de forma a favorecer a desprotonação dos grupos carboxila, intensificando a interação eletrostática entre os complexos. Em pH 12, a forma monomérica da FeTMPyP foi favorecida, evitando-se assim, que outros equilíbrios coexistissem em solução. O gráfico de Job está apresentado na FIGURA 4.48.

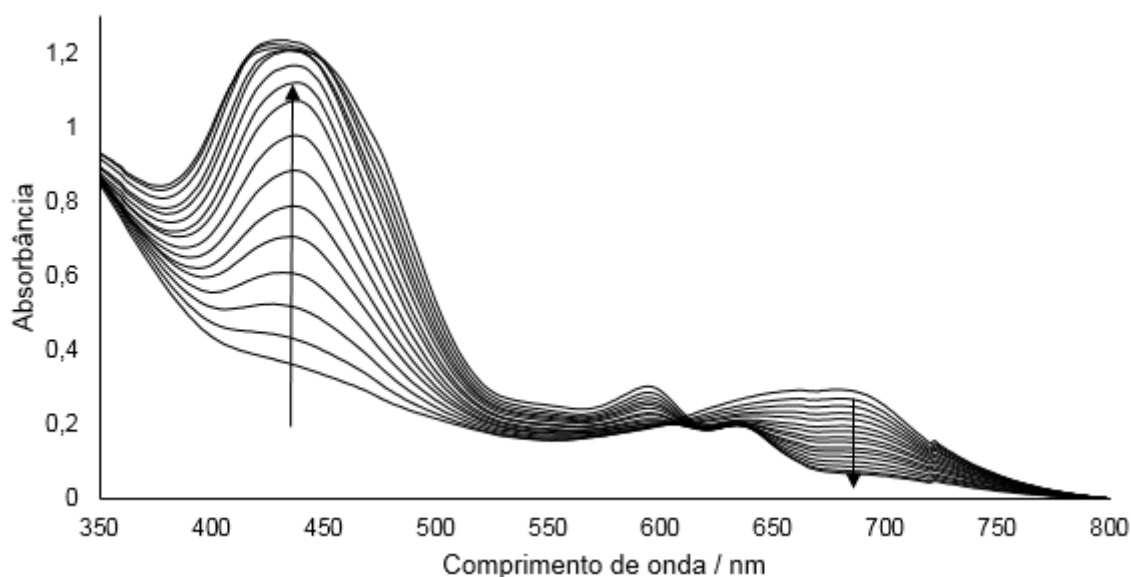


FIGURA 4. 47- Titulação espectroscópica da solução de FeTcPc 10^{-4} mol L $^{-1}$ com a solução de FeTMPyP 10^{-4} mol L $^{-1}$, ambas em pH 12. As setas indicam o aumento da intensidade da Soret da FeTMPyP e a diminuição da intensidade da banda Q da FeTcPc com a diminuição da fração molar de Pc.

Pode-se observar na FIGURA 4.47 que com a diminuição da fração molar de FeTcPc ocorre o aumento da intensidade das bandas em 440 e 595 nm correspondentes a transição π - π^* da porfirina e a diminuição de intensidade da banda em 680 nm, referente a ftalocianina.

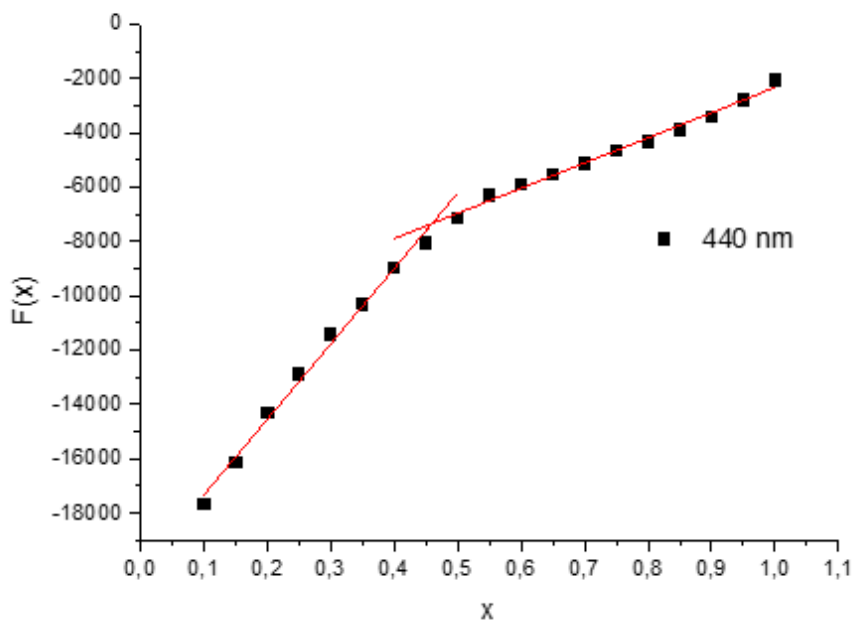


FIGURA 4. 48 - Curva $F(x)$ x fração molar de FeTcPc para a titulação espectroscópica entre FeTcPc e FeTMPyP.

Construindo um gráfico pelo método Job (FIGURA 4.48), pôde-se observar um ponto de inflexão em fração molar de aproximadamente 0,5, indicando a formação de um heterocomplexo na proporção de 1:1.

4.4.1.1 - Isolamento e Caracterização do Heterocomplexo FeTcPc/FeTMPyP

A maioria dos estudos de formação de heterocomplexos entre porfirinas e ftalocianinas encontrados na literatura referem-se ao comportamento das espécies em solução^{41,85,104}, uma vez que o isolamento é dificultado devido a alta solubilidade dos heterocomplexos. Dessa forma, desenvolveu-se uma metodologia para o isolamento do heterocomplexo formado através da mudança da constante dielétrica do meio.

Utilizando-se as condições para formação do heterocomplexo derivadas do método de Job, preparou-se e isolou-se o heterocomplexo FeTcPc/FeTMPyP, precipitando-se um sólido de coloração verde.

Os heterocomplexos de porfirina/ftalocianina são formados em solução aquosa, entretanto, após o isolamento e purificação do heterocomplexo observou-se que

a heterodíade era insolúvel em água e em diversos solventes, tais como etanol, éter, hexano e clorofórmio. TASSO⁴³ observou que a mudança de solubilidade de heterotríades em água era decorrente da presença do contra-íon tosilato e que a troca do contra-íon por brometo aumentava a solubilidade da heterotríade em meio aquoso. Assim, realizou-se a troca do contra-íon por ânions brometo, aumentando a solubilidade da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP em água significativamente.

A heterodíade foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho e UV-visível, análise térmica e voltametria cíclica, e verificou-se a possibilidade de formação de filmes pela técnica LbL.

4.4.1.1.1 - Caracterização Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de vibracional da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP, juntamente com o espectro das unidades individuais, está apresentado na FIGURA 4.49. Na TABELA 4.13 estão resumidas as principais bandas de absorções e a atribuição tentativa dos modos vibracionais.

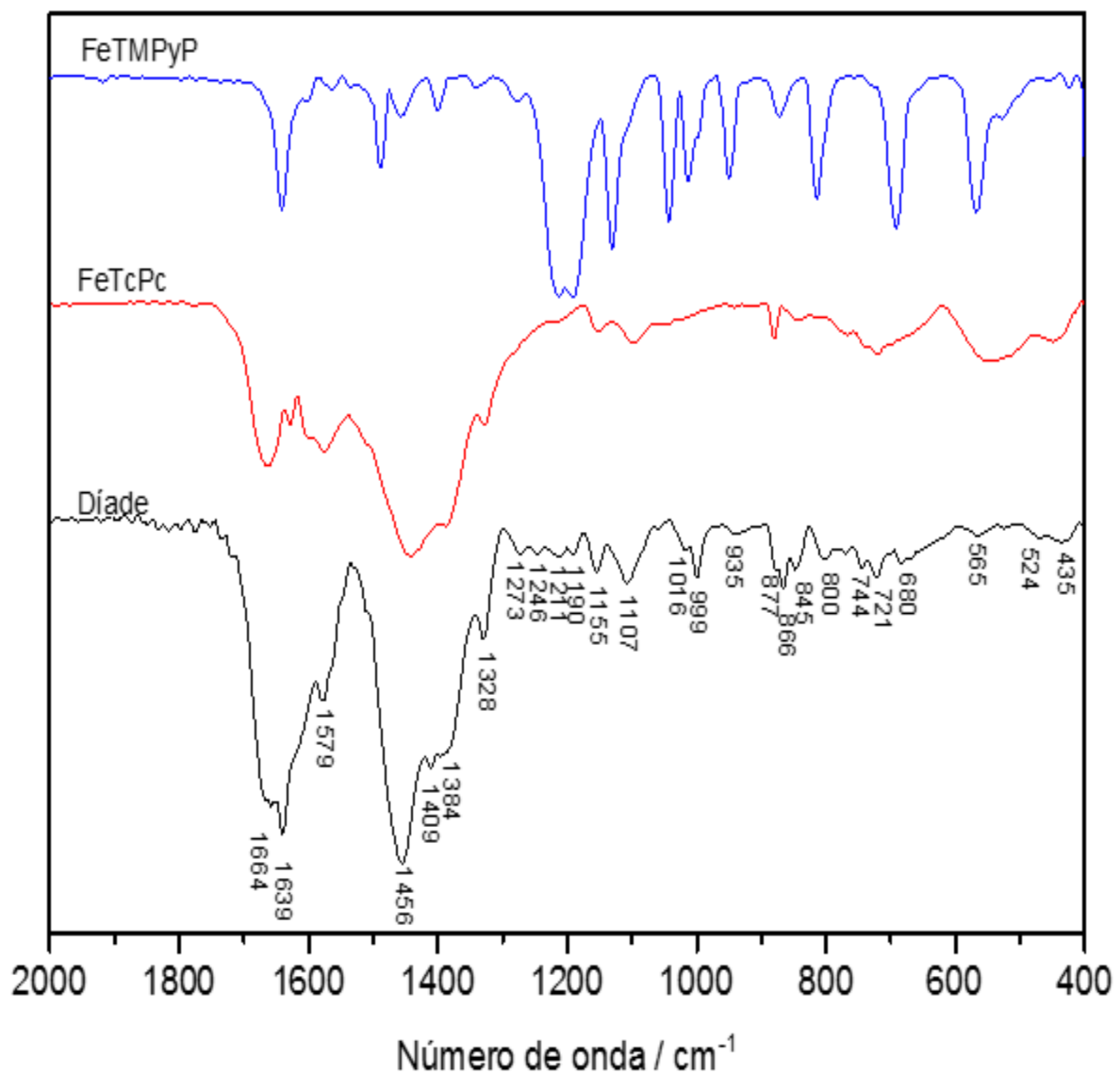


FIGURA 4. 49 - Espectro vibracional da díade FeTcPc/FeTMPyP, e dos complexos FeTcPc e FeTMPyP em pastilha de KBr.

TABELA 4. 13 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTcPc, FeTMPyP e da heterodiáde FeTcPc/FeTMPyP e atribuição tentativa. O número entre parênteses representa intensidade relativa.

FeTcPc / cm ⁻¹	FeTMPyP / cm ⁻¹	Heterodiáde / cm ⁻¹	Atribuição tentativa
	3016 (7)	3044 (26)	v Csp ³ -H
1664 (57)		1664 (72)	v COO ⁻
	1641 (31)	1639 (82)	v piridil (C=N)
1575 (53)		1579 (60)	v C=C benzeno
1442 (100)		1456 (100)	v isoindol
	1400 (6)	1409 (72)	v pirrol (C=N)
1328 (51)		1328 (37)	v pirrol (C=C) / v C-O
	1276 (4)	1273 (14)	v C _m -piridil
	1213 (96)	1211 (7)	δ piridil
	1190 (100)	1190 (7)	v N ⁺ -CH ₃
1151 (24)		1155 (12)	Respiração pirrol
1095 (27)		1107 (17)	δ C-H no plano
	1012 (22)	999 (19)	δ anel tetrametilpiridina
943 (14)		935 (4)	δ Fe-Pc
881 (25)		877 (9)	δ C-H fora do plano
	872 (6)	866 (12)	δ anel P
	813 (27)	800 (7)	δ C-H pirrol fora do plano
769 (23)		769 (7)	v anel Pc
721 (29)		721 (9)	δ C-H fora do plano
	690 (38)	680 (9)	δ anel P
	569 (32)	565 (7)	C-H wag

O heterocomplexo FeTcPc/FeTMPyP apresentou absorções características dos dois macrociclos, como o estiramento dos grupos isoindol do anel Pc em 1456 cm^{-1} , do pirrol do anel porfirina em 1409 cm^{-1} , a deformação anel Pc em 769 cm^{-1} e anel porfirina em 680 cm^{-1} .

Não foram observados deslocamentos significativos na posição das bandas de absorção dos grupos substituintes, a carboxilato e o metilpiridil, como seria esperado para uma interação eletrostática. Observou-se, entretanto, uma diminuição na intensidade relativa do modo de deformação dos grupos metilpiridil, indicando uma mudança no ambiente químico, que pode ser causada por uma certa interação com os grupos carboxilato.

O estiramento do isoindol foi deslocado para maior energia, passando de 1442 cm^{-1} na FeTcPc para 1456 cm^{-1} no heterocomplexo, e a deformação Fe-Pc foi deslocada para menor energia, de 943 cm^{-1} para 835 cm^{-1} . Mudanças mais significativas foram observadas para os modos de deformação do anel porfirínico, como a deformação do substituinte metilpiridil em 999 cm^{-1} , a deformação C-H e C-N do pirrol em 800 e 1409 cm^{-1} , e as próprias deformações anel porfirina em 866 e 680 cm^{-1} . Os deslocamentos dos modos vibracionais diretamente relacionados com as interações com o centro metálico podem indicar que esteja ocorrendo uma interação via centros metálicos na formação da heterodíade, através de um ligante axial.

4.4.1.1.2 - Caracterização Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

O espectro de absorção na região UV-vis da solução aquosa da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP, juntamente com os espectros da FeTcPc e da FeTMPyP para comparação encontram-se na FIGURA 4.50.

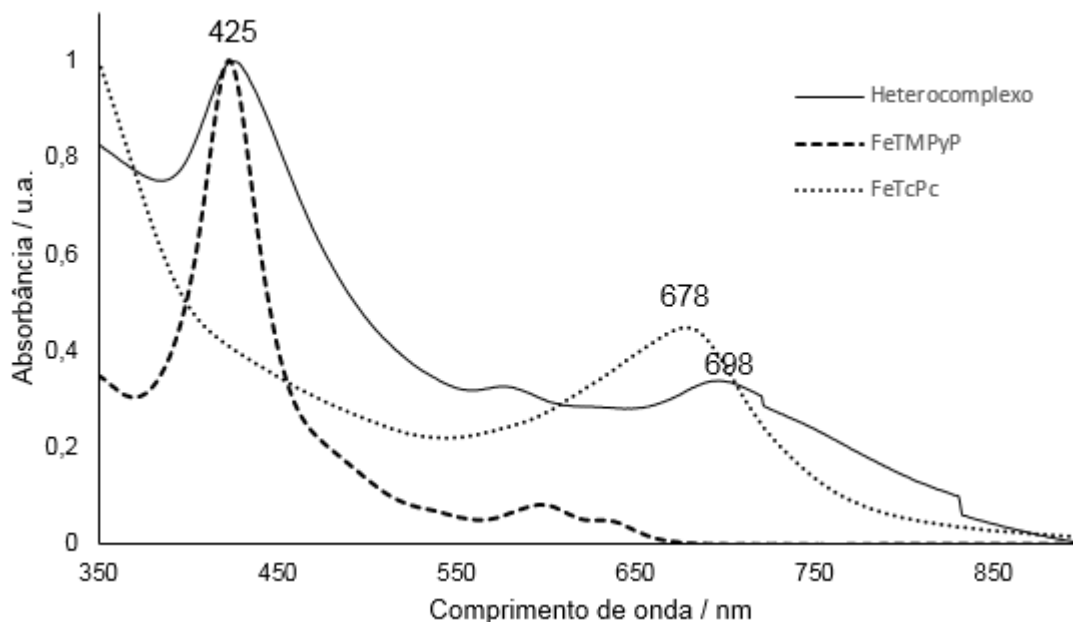


FIGURA 4. 50 - Espectro eletrônico da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP, juntamente com os espectros eletrônicos complexos individuais.

O espectro eletrônico da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP não se apresentou como uma soma dos espectros de cada componente demonstrando que os níveis eletrônicos no estado fundamental foram afetados pela formação da heterodíade. A banda do anel ftalocianina apresentou deslocamento de 20 nm para o vermelho e foi observado alargamento da banda em 425 nm, referente a Soret do anel porfirínico. Os deslocamentos dos máximos de absorção e o alargamento das bandas são indicativos de uma perturbação dos níveis eletrônicos dos macrociclos porfirina e ftalocianina no arranjo adotado no heterocomplexo.

Resultados similares foram relatados por diversos autores^{34,43,85,104} ao estudar a formação de heterocomplexos com outros macrociclos. Os autores interpretaram as mudanças no espectro eletrônico como uma evidência da formação de heterocomplexos num arranjo face-a-face, onde existe uma forte interação entre as densidades eletrônicas dos dois macrociclos.

Em trabalhos que relatam a formação de heterocomplexos através da ligação entre os centros metálicos por um oxigênio em ponte^{105,106} foram observados deslocamentos para o vermelho da banda Q da ftalocianina e alargamento do espectro como um todo. O comportamento similar observado para a FeTcPc/FeTMPyP aliado ao

observado pelo espectro infravermelho, pode indicar que a interação entre os complexos ocorra através da interação de um ligante em ponte e não somente pela interação eletrostática entre os substituintes periféricos.

4.4.1.1.3 - Caracterização por Análise Térmica

Realizou-se a análise térmica da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP por TGA para verificar o efeito da formação do heterocomplexo sobre a degradação dos complexos (FIGURA 4.51).

Três perdas de massa foram observadas (TABELA 4.14), a primeira de 12,0%, observada entre 240 e 350 °C, atribuída a degradação dos quatro substituintes carboxilato periféricos da FeTcPc. A segunda perda de 16,1 % foi observada entre 350 e 450 °C, atribuída a degradação de três grupos metilpiridil da FeTMPyP. A terceira perda de 40,5%, observada entre 750 e 900 °C, pode ser devido a degradação de um grupo metilpiridil, juntamente com a degradação de um tosilato, presente como contra-íon, e a degradação dos esqueletos macrocíclicos, como degradação dos grupos isoindol e pirrol. Diferentemente do observado para os complexos individuais, não foi observada perda de água de hidratação no termograma da heterodíade.

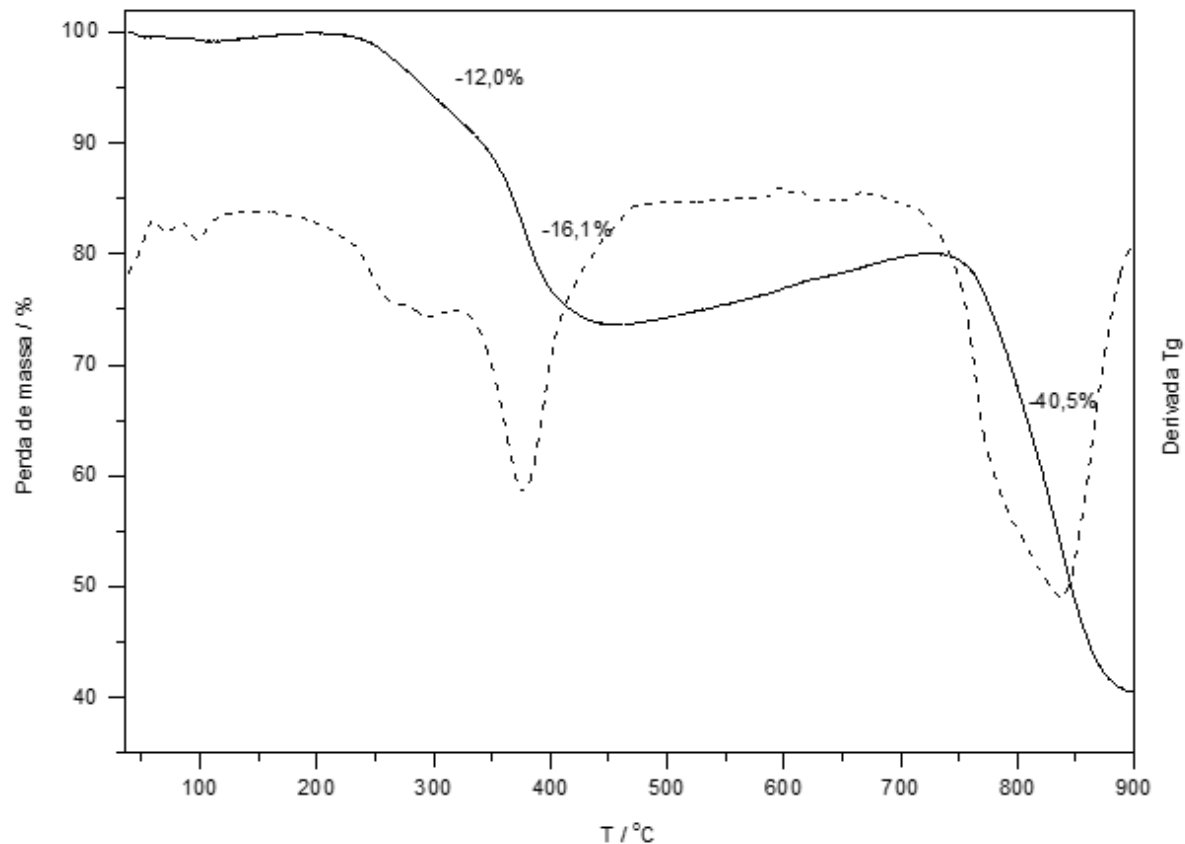


FIGURA 4. 51 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da díade FeTcPc/FeTMPyP em atmosfera de nitrogênio.

TABELA 4. 14 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP em atmosfera de O₂.

Faixa de temperatura/ °C	Pico DTG/ °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição tentativa
240 a 350	236, 296	12,0	10,4	4 CO ₂
350 a 450	375	16,1	16,5	C ₁₈ H ₂₁ N ₃
750 a 900	837	40,5	39,0	C ₆ H ₇ N + C ₇ H ₇ SO ₃ + C ₂₄ H ₂₄ + C ₄ H ₂ N
Acima de 900	---	40,9	37,4	C ₂₄ H ₁₂ N ₁₂ + Fe ₂ O ₃

Assim como para a FeTMPyP, foi observado um aumento de massa de 6% entre 450 e 750 °C, que pode ser devido a algum rearranjo do resíduo, como a degradação do esqueleto macrocíclico, que causa a desmetalização do anel e, conseqüentemente, a formação do óxido de ferro.

Ao se comparar a degradação dos complexos individuais com a degradação da heterodíade, observou-se que os grupos substituintes foram decompostos na mesma faixa de temperatura, o que pode ser um indicativo de uma fraca interação eletrostática, uma vez que uma interação forte deveria modificar a temperatura de degradação dos grupos substituintes.

Entretanto, a degradação do esqueleto do macrociclo só foi observada a partir de 750 °C na heterodíade, enquanto que para a FeTcPc foi observada em 450 °C e para a FeTMPyP em 420 °C. Esse aumento na temperatura de degradação dos macrociclos pode indicar a existência de uma interação via ligante em ponte coordenado ao centro metálico que os estabiliza termicamente.

Dessa forma, analisando os dados da espectroscopia de absorção na região do i.v. e do UV-Vís e da análise térmica, uma possível representação do arranjo adotado pela FeTcPc/FeTMPyP, obtida e otimizada através do programa ChemSketch®, encontra-se representado na FIGURA 4.52

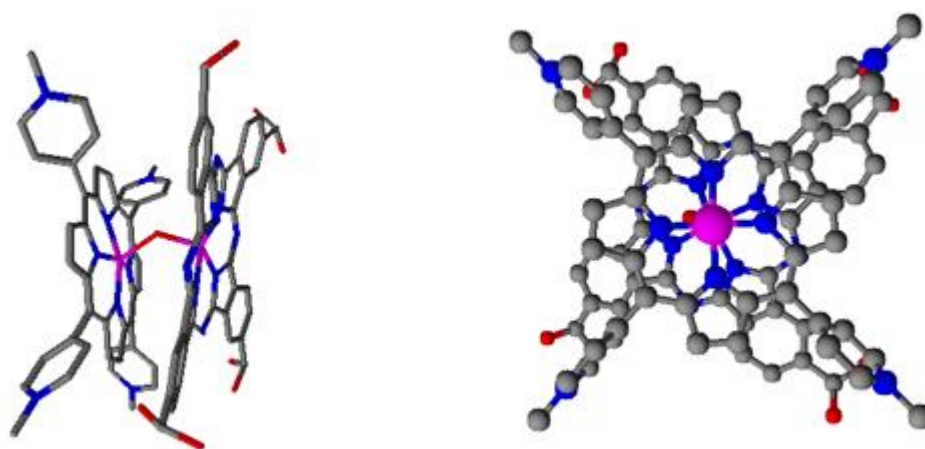


FIGURA 4. 52 - Possível arranjo adotado pelos complexos na heterodíade FeTcPc/FeTMPyP.

4.4.1.1.4 - Filmes LbL

Antes de estudar a formação de filmes para a heterodiáde FeTcPc/FeTMPyP, verificou-se a possibilidade da formação de filmes mistos, alternando-se a deposição de FeTcPc e FeTMPyP.

Foram depositadas 21 bicamadas de FeTcPc e FeTMPyP, sendo a deposição foi linear até 18 bicamadas (FIGURA 4.53). A eficiência de transferência (FIGURA 4.53(b)) foi menor para o filme misto que para os filmes dos complexos isolados, indicando que o filme formado foi menos homogêneo e que os complexos não atuaram tão bem como polieletrólitos.

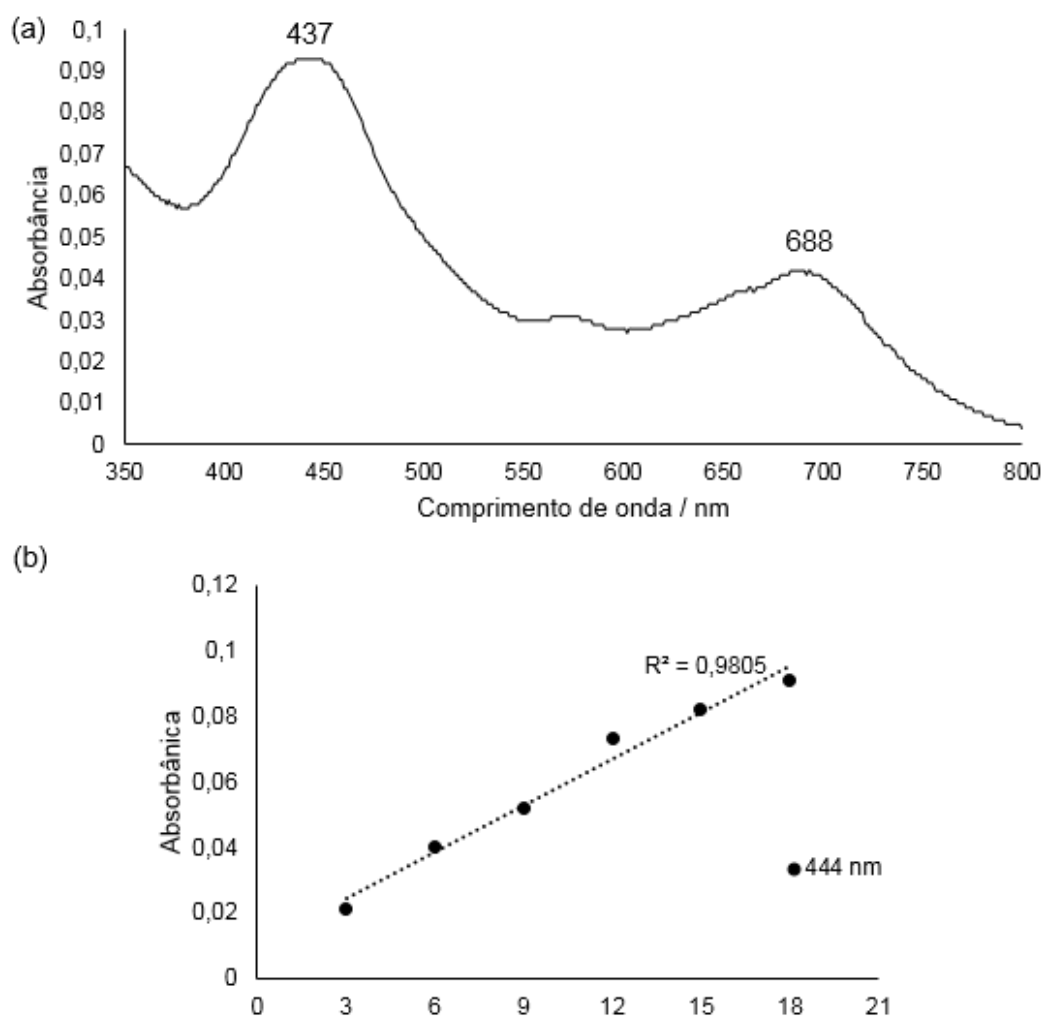


FIGURA 4. 53 - Deposição de filmes LbL misto entre FeTcPc e FeTMPyP, concentração $0,4 \text{ g L}^{-1}$, pH 7, 18 bicamadas. (a) Espectro eletrônico para diversas bicamadas. (b) Eficiência do processo de transferência.

O espectro eletrônico para o filme misto apresentou-se como a somatória dos espectros eletrônicos dos filmes dos complexos isolados (FIGURA 4.53), o que indica que a interação entre os anéis macrociclos no filme misto pode ser diferente do tipo de interação observada para o heterocomplexo em solução. Como a formação de filmes LbL é geralmente dirigida pela interação eletrostática entre as bicamadas⁴⁹, pode-se supor que a interação preferencial existente entre os complexos no filme misto é eletrostática, diferentemente do observado para a heterodíade em solução, e que a formação do filme misto não favoreceu a orientação face-a-face, como observado em solução.

Filmes LbL da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP utilizando como polieletrólito tanto o polímero PAH quanto o PSS foram preparados, porém, não foi observada uma transferência efetiva da heterodíade para o substrato, demonstrando que o heterocomplexo não se comporta como um bom polieletrólito. Foi possível a obtenção de um filme após a tentativa de deposição de 12 bicamadas (PAH/Heterodíade), mas sem eficiência de transferência e provavelmente um filme não homogêneo, como demonstrado pelo espectro na FIGURA 4.54, com bastante ruído de fundo.

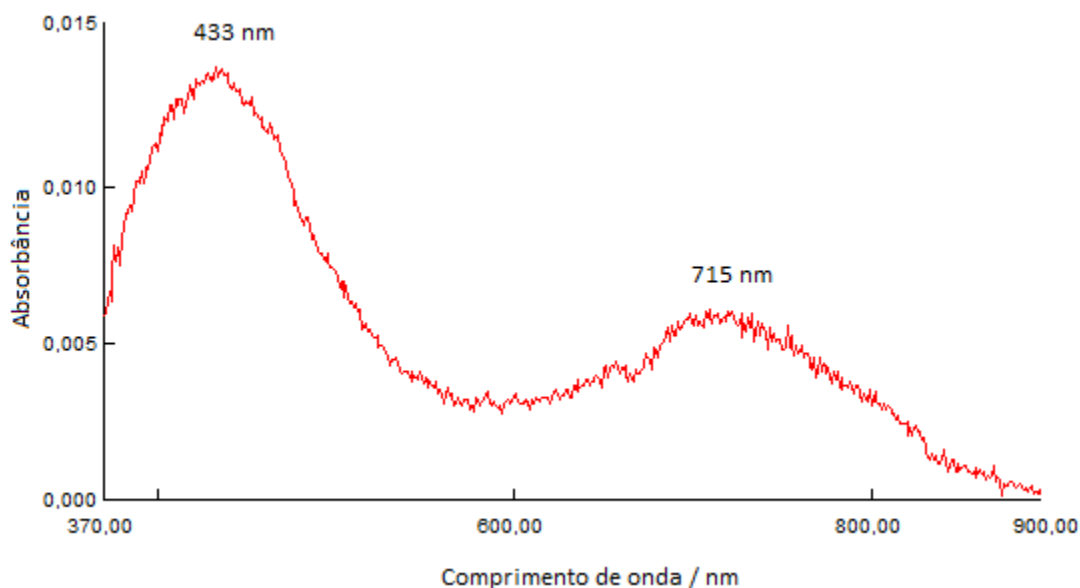


FIGURA 4. 54 - Filme da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP após tentativa de deposição de 12 bicamadas.

Diferentemente do observado para o filme misto, foram observados deslocamentos batocrômicos tanto na banda Soret, observada em 425 nm na

heterodíade em solução e em 433 nm no filme, quanto na banda Q, que aparece em 715 nm no filme e é observada em 698 nm na heterodíade em solução. Tal comportamento pode indicar a presença de interações entre as heterodíades no filme, com a formação de agregados, como proposto para os filmes individuais.

4.4.1.1.5 - Comportamento Eletroquímico

O efeito da formação dos heterocomplexos sobre os processos eletroquímicos foi investigado para a heterodíade em solução. Um único processo catódico foi observado em 0,75 V, cuja intensidade de corrente de pico diminui após a primeira varredura (FIGURA 4.55).

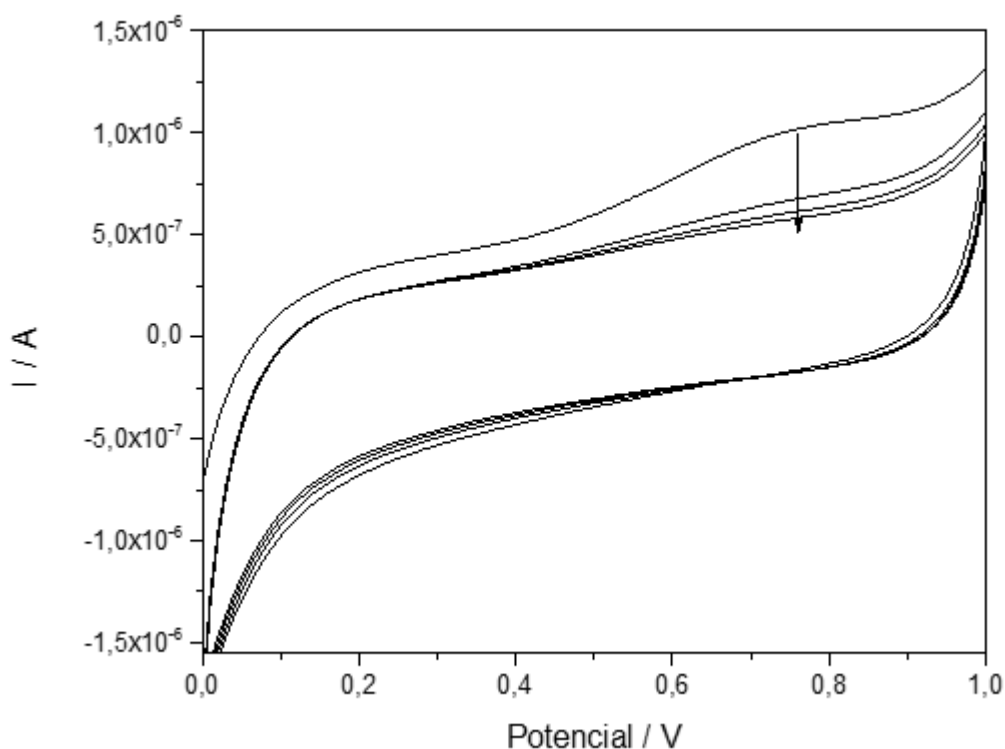


FIGURA 4. 55 - Voltamograma cíclico da solução da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP em KCl 0,1 mol L⁻¹, 4 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente após a primeira varredura.

O processo redox com E_{pc} em 0,62 V, atribuído a oxidação do centro metálico da porfirina em solução, pode ser observado em 0,75 V para a heterotriade sob

as mesmas condições (TABELA 4.15). Entretanto, não foi observado o processo de oxidação do anel Pc, presente no voltamograma cíclico da FeTcPc em solução, mostrando que o comportamento eletroquímico da heterodíade não é somente a soma dos processos observados para os complexos individuais. A não observação do processo do anel pode estar relacionado ao deslocamento da banda Q para menor energia, indicando que a diferença entre os níveis eletrônicos π - π^* foi diminuída, o que deslocaria o processo Pc(-2)/Pc(-1) para um valor de potencial menor.

O deslocamento do processo Fe(II)/Fe(III) da porfirina para maior potencial mostra que a densidade eletrônica do centro metálico foi alterada com a formação da heterodíade, e que uma maior estabilização do estado de oxidação do metal foi obtida, provavelmente devido a interação dos anéis através do centro metálico.

TABELA 4. 15 - Atribuição tentativa dos processos observados para a heterodíade FeTcP/FeTMPyP.

FeTcPc (solução) / V		FeTMPyP (solução) / V		Heterodíade (solução) / V		Atribuição tentativa
E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	
0,48						Pc(2-)/Pc(-1)
		0,62		0,75		Fe(II)/Fe(III)TMPyP

O comportamento eletroquímico do filme LbL da heterodíade está apresentado na FIGURA 4.56. Foram observados dois processos, o primeiro reversível com pico catódico em 0,45 V e pico anódico em 0,40 V, e o segundo irreversível com pico catódico em 1,14 V.

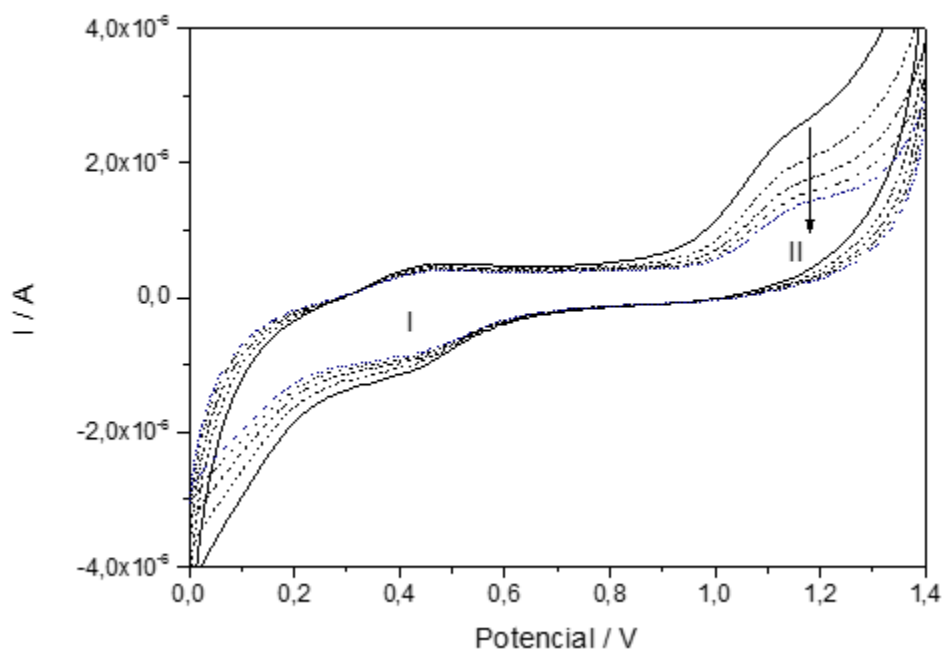


FIGURA 4. 56 - Voltamograma cíclico do filme PAH/heterodíade (12 bicamadas) em HCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente ao longo das varreduras.

O processo I pode ser atribuído a oxirredução do anel ftalocianina deslocado para menor potencial com relação ao observado para o filme da FeTcPc, que apresenta pico catódico em 0,78 V (TABELA 4.16). O deslocamento do processo Pc(2-)/Pc(-1) para menor potencial pode estar relacionado ao deslocamento para menor energia observado na banda Q da ftalocianina com a formação da heterodíade.

O processo II pode ser atribuído a oxidação Fe(II)/Fe(III) da porfirina deslocada para maior potencial, uma vez que é observada em 0,62 V para a FeTMPyP em solução.

A comparação entre o comportamento eletroquímico do filme da heterodíade com o observado para os filmes das unidades individuais (TABELA 4.16), mostrou que o filme da heterodíade não se comportou como a somatória dos complexos individuais, apresentando uma distribuição eletrônica diferenciada.

TABELA 4. 16 - Atribuição tentativa dos processos observados para a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP na forma de filme LbL.

Processo	FeTcPc (filme/ HCl) / V		FeTMPyP (filme/HCl) / V		Heterodíade (filme/ HCl) / V		Atribuição tentativa
	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	
I	0,78				0,45	0,40	Pc(2-)/Pc(-1)
II					1,14		Fe(II)/Fe(III)TMPyP
	1,33						Fe(II)/Fe(III)TcPc
			1,36				Fe(III)/Fe(IV)TMPyP

Além do filme LbL para heterocomplexo, o comportamento eletroquímico para o filme misto entre FeTcPc e FeTMPyP foi estudado para comparação e o voltamograma cíclico pode ser observado na FIGURA 4.57.

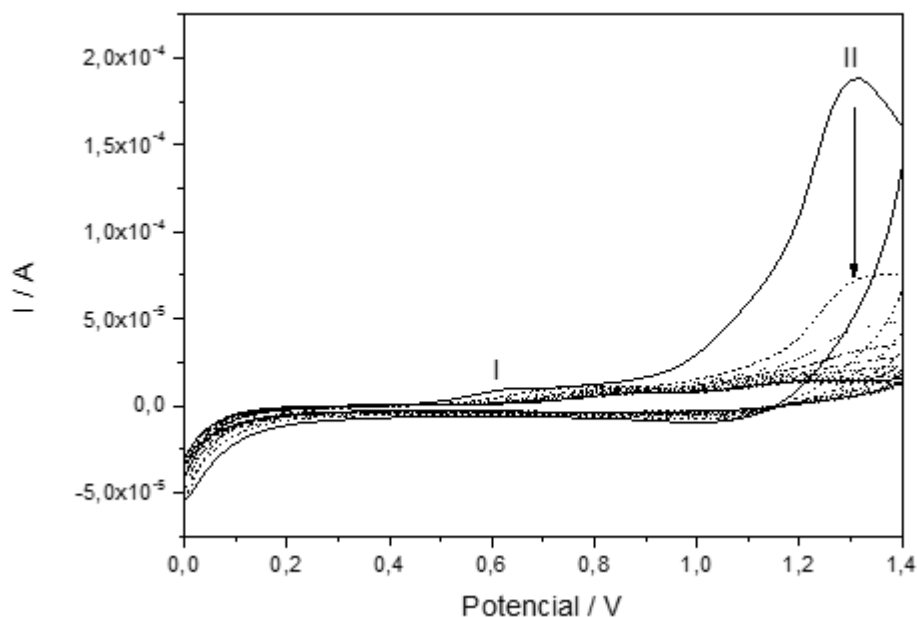


FIGURA 4. 57 - Voltamograma cíclico do filme misto entre FeTcPc e FeTMPyP (21 bicamadas) em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, 10 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente com o aumento do número de varreduras.

Dois processos irreversíveis foram observados para o filme misto, o primeiro com pico catódico em 0,64 V e o segundo com pico catódico em 1,31 V. Como pode ser

observado pela TABELA 4.17, os potenciais de pico catódico apresentados pelo filme misto são semelhantes aos observados para os filmes LbL das unidades isoladas.

TABELA 4. 17 - Processos eletroquímicos para os filmes de FeTcPc, FeTMPyP, heterocomplexo e filme misto utilizando eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹.

Processo	FeTcPc (filme/HCl) / V		FeTMPyP (filme/HCl) / V		Filme misto (HCl) / V		Atribuição tentativa
	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	
I		0,78				0,64	Pc(-2)/Pc(-1)
II						1,31	Fe(III)/Fe(IV)TMPyP
		1,33					Fe(II)/Fe(III)TcPc
				1,36			Fe(III)/Fe(IV)TMPyP

Entretanto, os processos redox para o filme misto apresentaram um perfil completamente diferenciado em relação ao filme da heterodíade, demonstrando que a interação entre as densidades eletrônicas dos macrociclos no filme misto se diferencia da existente no heterocomplexo. Na heterodíade parece haver uma interação via centro metálico, o que pode ter causado o deslocamento observado para o processo em 1,14 V, enquanto que no filme misto essa interação não parece existir, fazendo com que o processo relacionado ao centro metálico praticamente não sofresse deslocamento no potencial.

4.4.2 - Titulação espectroscópica entre FeTsPc e FeTMPyP

Em uma tentativa preliminar, o meio para a realização da titulação da FeTMPyP com a ftalocianina tetrassulfonada foi uma mistura de solventes água/acetona em 50 % vv⁻¹ de acetona. Nesta condição, o equilíbrio entre dímero e monômero da ftalocianina em solução encontra-se deslocado para o monômero da FeTsPc, como demonstrado no item 4.1.3, evitando assim a presença de mais de um equilíbrio durante a titulação. Durante a evolução da titulação observou-se mais de um ponto isobéstico em 370, 495 e 609 nm, como pode ser visto na FIGURA 4.58.

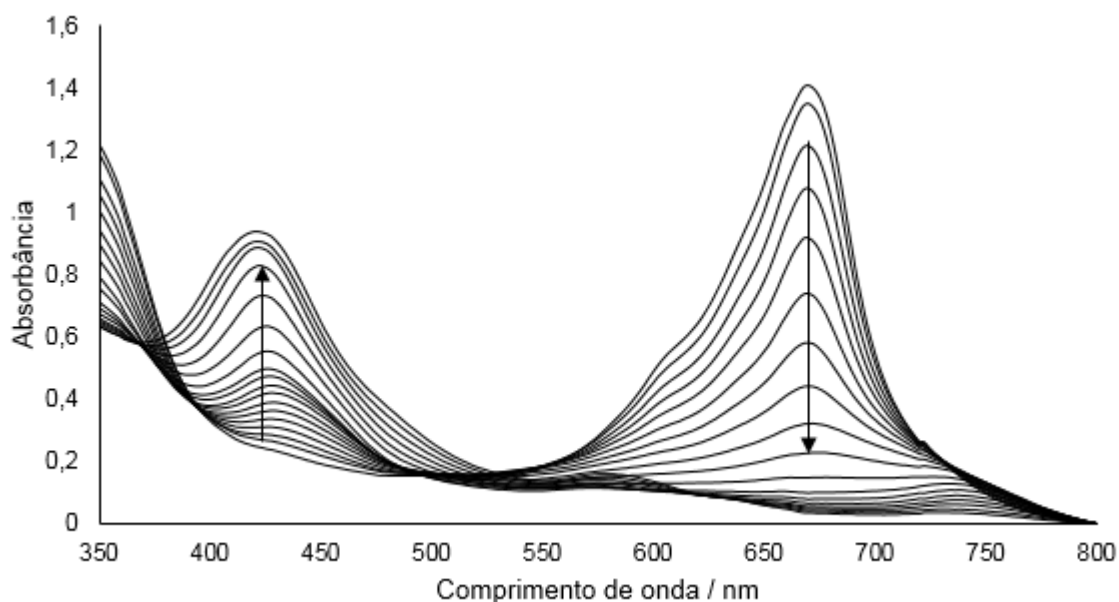


FIGURA 4. 58 - Titulação espectroscópica da solução de FeTsPc 10^{-4} molL $^{-1}$ com a solução de FeTMPyP 10^{-4} mol L $^{-1}$, ambas com 50 %vv $^{-1}$ de acetona. As setas indicam a diminuição do máximo de absorção da banda Q da FeTsPc e aumento do máximo de absorção da banda Soret da FeTMPyP com a diminuição da fração molar de Pc.

Aplicando-se o método de Job (FIGURA 4.59), notou-se a presença de mais de um ponto de inflexão.

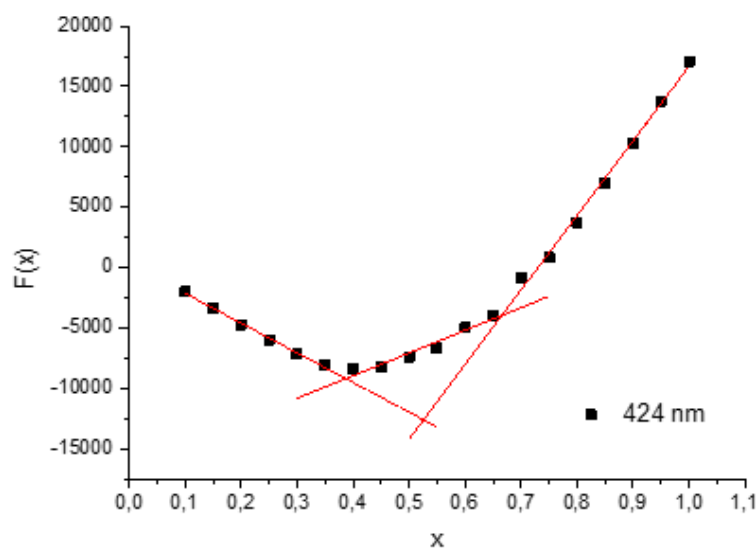


FIGURA 4. 59 - Curva $F(x)$ x fração molar de FeTsPc para a titulação espectroscópica entre FeTsPc e FeTMPyP em 50 % vv $^{-1}$ de acetona.

O primeiro ponto de inflexão aparece na fração molar de 0,38, indicando a formação de um heterocomplexo na proporção de 2 FeTMPyP: 1 FeTsPc. O segundo ponto ocorre na fração molar 0,52, indicando a formação de um heterocomplexo na proporção 1:1. E o terceiro ponto ocorre na fração molar de 0,66, indicando a formação de um heterocomplexo de proporção inversa do primeiro ponto, sendo 2 FeTsPc: 1 FeTMPyP.

A formação de mais de um heterocomplexo já foi observada em estudos anteriores^{34,43} e ocorre principalmente em meio aquoso, quando a formação de tríades não é impedida devido a presença de ligantes axiais provenientes dos solventes coordenados ao centro metálico. Entretanto, ao compararmos o comportamento dos possíveis heterocomplexos nas proporções 2 FeTMPyP: 1 FeTsPc e 2 FeTsPc: 1 FeTMPyP não foi possível estabelecer um comportamento diferenciado.

O espectro de absorção da FeTMPyP em meio aquoso contendo 50% vv⁻¹ de acetona apresentou deslocamento de uma das bandas Q para 580 nm, como mostrado na FIGURA 4.39. Segundo GANDINI et al.²³, bandas em torno de 570 nm indicam a presença de espécies diméricas em solução. Assim, a possibilidade da existência de mais de um equilíbrio em solução (requisito 3 do método de Job) poderia estar influenciando os resultados observados nas FIGURAS 4.58 e 4.59.

De forma a verificar se o equilíbrio de dimerização da FeTMPyP poderia estar interferindo, uma nova titulação espectroscópica foi realizada, trabalhando-se com uma solução de FeTMPyP em pH 12, onde a espécie está majoritariamente como monômero, e com a solução de FeTsPc 50% vv⁻¹ de acetona. A evolução da titulação espectroscópica nas novas condições pode ser observada na FIGURA 4.60, e o gráfico de Job na FIGURA 4.61.

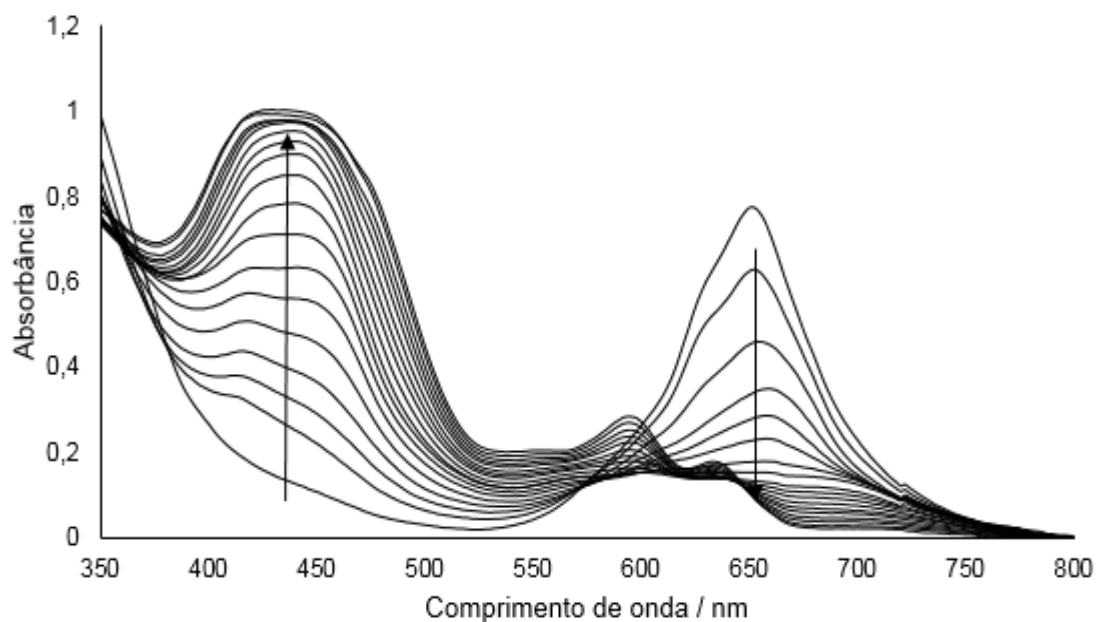


FIGURA 4. 60 - Titulação espectroscópica da solução de FeTsPc 10^{-4} mol L^{-1} com 50 % vv^{-1} de acetona com a solução de FeTMPyP 10^{-4} mol L^{-1} , pH 12. As setas indicam a diminuição do máximo de absorção da banda Q da FeTsPc e aumento do máximo de absorção da banda Soret da FeTMPyP com a diminuição da fração molar de Pc.

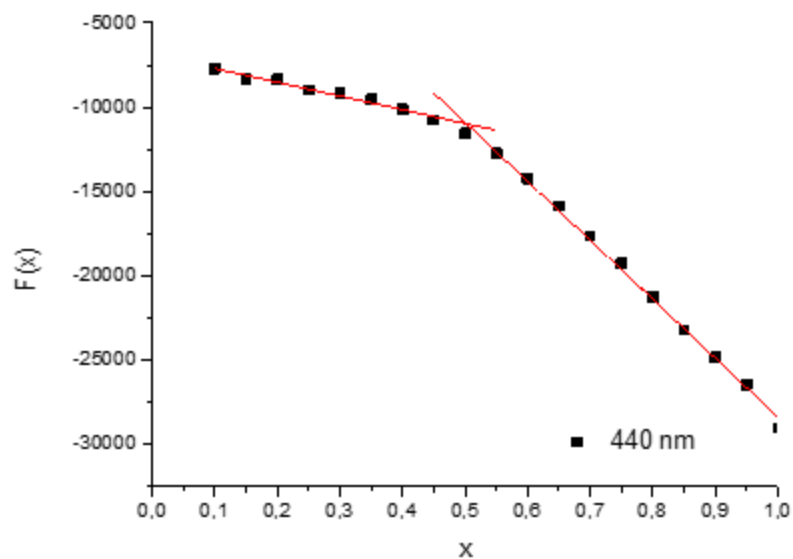


FIGURA 4. 61 - Curva $F(x)$ x fração molar de FeTsPc para a titulação espectroscópica entre FeTsPc (50 % vv^{-1} acetona) e FeTMPyP (pH 12).

Observou-se somente a presença de um único ponto de inflexão na curva em fração molar de 0,5 indicando a formação de uma heterodíade entre FeTsPc e FeTMPyP. Os resultados demonstraram que os dados analisados pelo método de Job para a titulação espectroscópica são fortemente influenciados pela presença de mais de um equilíbrio em solução, podendo levar a falsos resultados.

Considerando os resultados acima, utilizou-se uma solução de FeTMPyP em pH 12 e uma solução de FeTsPc com 50 % vv⁻¹ para a síntese e isolamento da heterodíade da solução.

4.4.2.1 - Isolamento e Caracterização do Heterocomplexo FeTsPc/FeTMPyP

O isolamento da heterodíade da solução foi realizado favorecendo-se a precipitação do sólido pela adição de acetona e a mistura foi deixada em decantação por dois dias.

Diferentemente da heterodíade com a tetracarboxifalocianina, a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP foi solúvel em água. Provavelmente as diferentes condições utilizadas para a formação das heterodíades possam ter ocasionado a diferença na solubilidade da FeTsPc/FeTMPyP. Para a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP a solução dos complexos foi mantida em pH 12, enquanto que para a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP a solução da ftalocianina continha 50% de acetona e pH neutro.

4.4.2.1.1 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

No espectro de i.v. da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP, observou-se absorções características tanto do anel ftalocianina, como em 1512 cm⁻¹ do estiramento C-N do pirrol, em 1461 cm⁻¹ do estiramento isoindol, em 1109 cm⁻¹ da deformação C-H no plano e em 748 da deformação anel Pc, quanto do anel porfirina, como em 1571 cm⁻¹ do estiramento C=C e 1275 cm⁻¹ do estiramento C-piridil (FIGURA 4.62, TABELA 4.18).

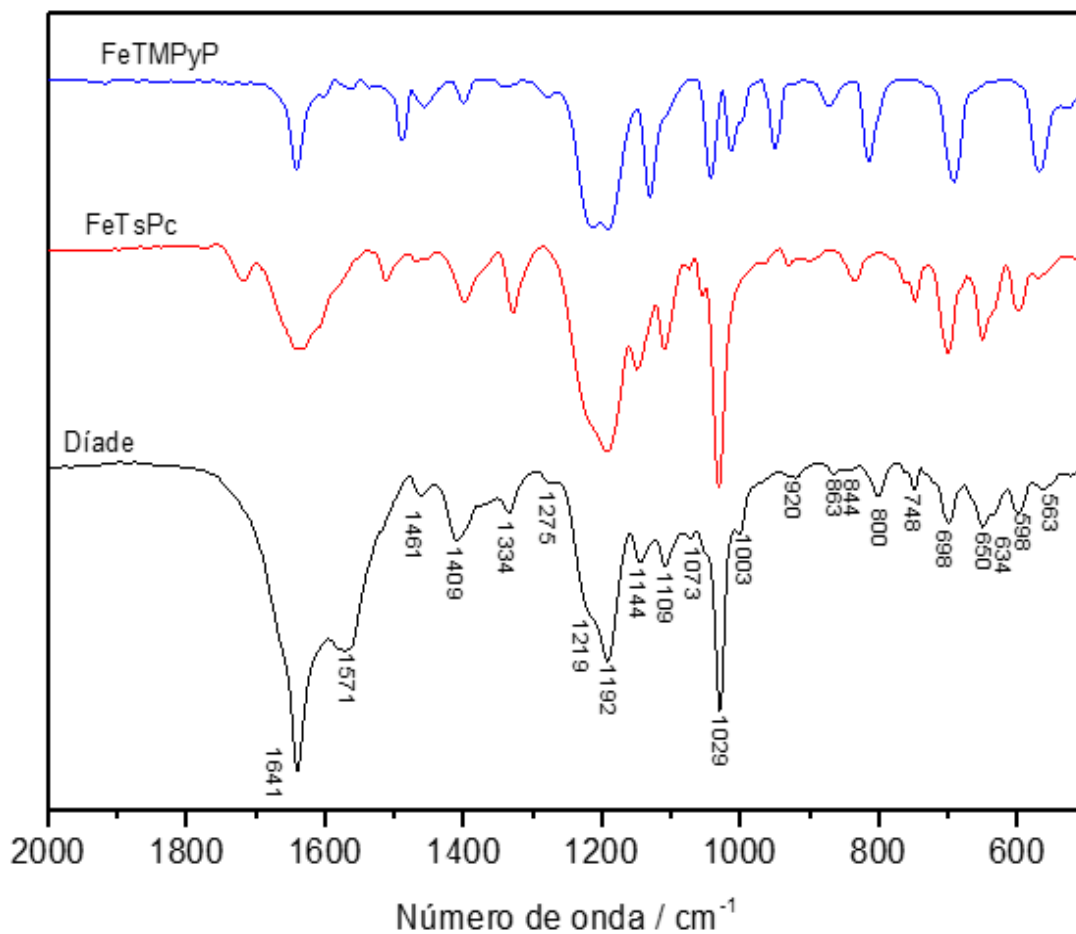


FIGURA 4. 62 - Espectros vibracionais da FeTsPc, FeTMPyP e da díade FeTsPc/FeTMPyP em pastilha de KBr.

TABELA 4. 18 - Principais bandas observadas no espectro vibracional da FeTsPc, FeTMPyP e da heterodiáde FeTsPc/FeTMPyP e atribuição tentativa. O número entre parênteses representa intensidade relativa.

FeTsPc / cm ⁻¹	FeTMPyP / cm ⁻¹	Heterodiáde / cm ⁻¹	Atribuição Tentativa
	3016 (7)	3050 (40)	ν C _{sp3} -H
1639 (40)	1641 (31)	1641(100)	ν C=C / ν piridil
	1562 (2)	1571 (57)	ν C=C
1514 (13)		1516 (16)	ν C-N pirrol
1465 (4)		1461 (7)	ν isoindol
1400 (22)	1400 (6)	1409 (22)	ν pirrol/ ν isoindol
1327 (25)	1328 (50)	1334 (13)	ν C-C pirrol
	1276 (4)	1275 (4)	ν C _m -piridil
	1213 (96)	1219 (47)	δ piridil
1193 (84)	1190 (100)	1192 (60)	δ N ⁺ -CH ₃ / ν SO ₃ ⁻
1147 (48)	1130 (50)	1144 (28)	Respiração pirrol
1109 (40)		1109 (29)	δ C-H no plano
	1043 (36)		δ C-H no plano
1030 (100)		1029 (78)	ν SO ₃ ⁻
	1012 (22)	1003 (19)	δ anel metilpiridil
966 (7)		968 (4)	δ C-H fora do plano
	950 (21)		δ anel porfirina
929 (8)		920 (3)	δ Fe-Pc
898 (5)			δ C-H fora do plano
	872 (6)	863 (1)	δ anel porfirina
835 (13)		844 (1)	δ C-C-C
	813 (27)	800 (8)	δ pirrol
748 (21)		748 (7)	ν anel Pc
700 (41)	690 (38)	698 (16)	Respiração anel Pc/ δ anel porfirina
650 (36)		650 (17)	δ isoindol
636 (24)		634 (14)	δ isoindol
600 (12)		598 (13)	δ anel benzeno
567 (6)	569 (32)	563 (6)	C-H wag

Com exceção do estiramento C_{sp3}-H, não foram observados deslocamentos significativos nos modos vibracionais referentes aos grupos substituintes (TABELA 4.18), porém, observou-se mudanças nas intensidades relativas, indicando que esses grupos estão em um novo ambiente químico.

Deslocamentos mais significativos ocorreram para os modos vibracionais do pirrol, como os estiramentos em 1409 e 1334 cm^{-1} que se encontram deslocados para maior energia e a deformação em 800 cm^{-1} que foi deslocada para menor energia. Também foram observados deslocamentos no modo vibracional de deformação da porfirina que passou de 872 cm^{-1} para 863 cm^{-1} , na deformação C-C-C da ftalocianina que foi deslocada em 9 cm^{-1} para 844 cm^{-1} e na deformação Fe-Pc que passou de 835 para 844 cm^{-1} .

Mudanças nos modos vibracionais relacionados ao centro metálico indicam que a interação entre os complexos pode estar ocorrendo via centro metálico, da mesma forma que para a heterodíade com a tetracarboxiftalocianina. Os deslocamentos dos modos vibracionais associados a coordenação do anel macrociclo com o centro metálico foram menores para a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP do que para a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP. Como exemplo, observou-se que a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP apresentou um deslocamento do estiramento isoindol de 14 cm^{-1} , enquanto a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP o deslocamento foi de 4 cm^{-1} , mostrando que o modo vibracional associado ao centro metálico, foi menos afetado na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP. Entretanto, os modos vibracionais referentes aos grupos substituintes foram mais afetados para a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP que para a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP. O comportamento observado pode indicar que a interação eletrostática entre os grupos substituintes seja mais intensa na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP com uma menor participação dos centros metálicos.

4.4.2.1.2 - Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Ao se comparar o espectro eletrônico do heterocomplexo FeTsPc/FeTMPyP com os espectros das unidades individuais (FIGURA 4.63), notou-se que a banda Q do anel ftalocianina sofreu uma diminuição mais acentuada na intensidade do que o anel porfirina. Observou-se também um alargamento da banda Soret da porfirina, como já observado em estudos anteriores de formação de heterocomplexos iônicos^{34,43,85}.

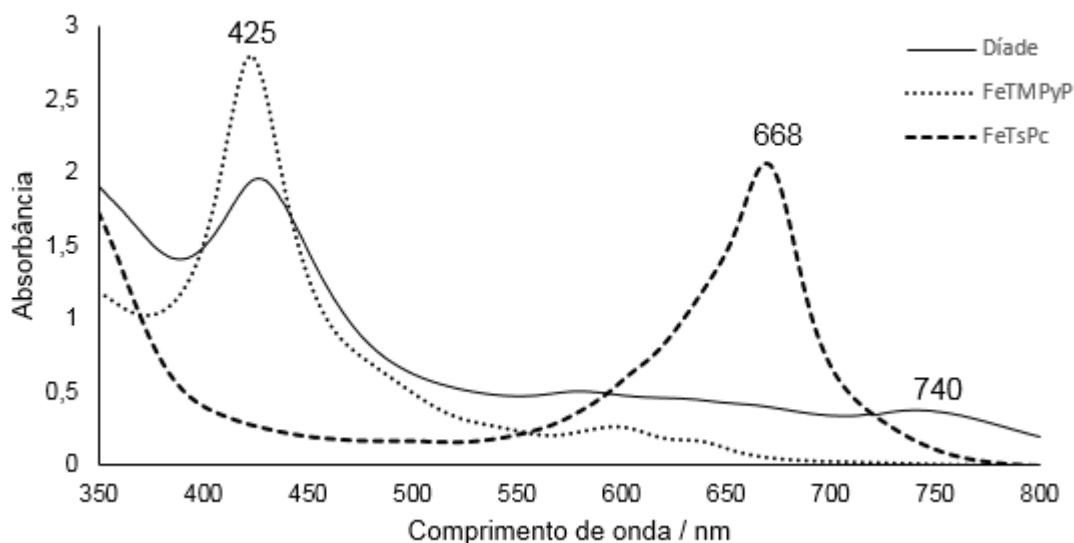


FIGURA 4. 63 - Espectro eletrônico da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em comparação com os espectros das unidades individuais.

Uma nova banda de absorção foi observada em 740 nm, indicando que um novo nível eletrônico foi formado. A formação de heterocomplexos geralmente é explicada pela interação face-a-face dos anéis macrociclos que ocorre através da atração coulômbica entre os grupos substituintes, juntamente com a interação hidrofóbica π - π entre os macrociclos¹⁰⁴. Esse tipo de arranjo favorece a sobreposição entre as densidades eletrônicas dos complexos, o que altera a energia dos níveis eletrônicos dos anéis. Assim, o acoplamento das densidades eletrônicas pode explicar as modificações observadas no espectro eletrônico, como os deslocamentos e o surgimento de uma nova absorção.

Para a CoTsPc e CoTMPyP observou-se a formação preferencial de uma tríade, com a porfirina no centro e duas ftalocianinas terminais⁴³. A interação entre a CoTsPc e a CoTMPyP se deu primordialmente por interação eletrostática entre os grupos substituintes, evidenciado pelos deslocamentos observados nos modos vibracionais dos grupos substituintes. A não formação de uma tríade tanto para a FeTsPc e FeTMPyP, quanto para a FeTcPc e FeTMPyP, pode estar relacionada ao centro metálico e a capacidade de coordenação de ligantes adicionais, como é característico de porfirinas e ftalocianinas de ferro.

A presença de uma nova absorção na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP que não foi observada para a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP pode indicar que a interação entre as densidades eletrônicas dos complexos em cada heterodíade esteja ocorrendo de maneira diferenciada.

A proximidade dos anéis macrocíclicos em um arranjo face-a-face, como também a orientação relativa entre os complexos pode interferir no acoplamento das densidades eletrônicas dos macrociclos. Como a interação eletrostática parece ser maior na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP, pode-se supor que o arranjo adotado pelos complexos nessa heterodíade tenha modificado o acoplamento entre as densidades eletrônicas em relação ao observado para a FeTcPc/FeTMPyP, possibilitando a formação de um novo nível eletrônico

4.4.2.1.3 - Caracterização por Análise Térmica

O termograma da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em atmosfera de oxigênio, como pode ser observado na FIGURA 4.64, apresentou uma perda de massa e 4,2 % até 100 °C, que pode ser atribuída a perda de quatro moléculas de água de hidratação (TABELA 4.19).

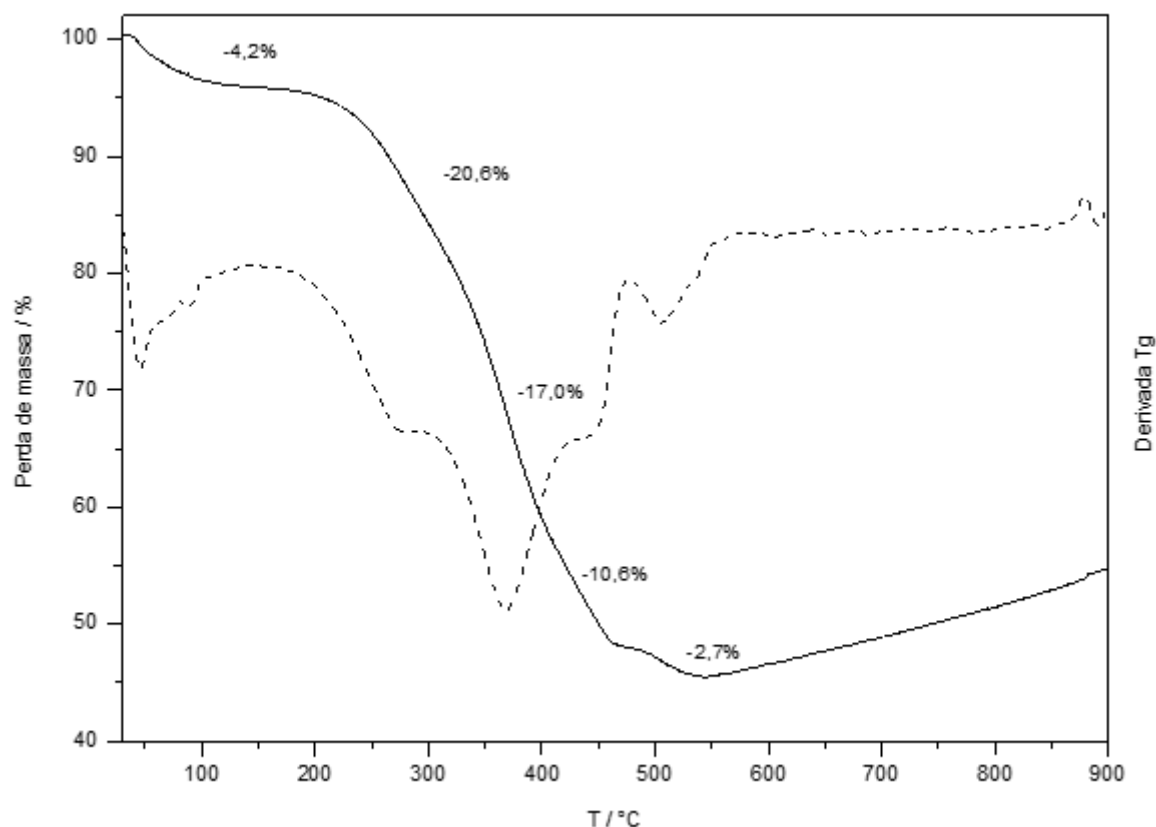


FIGURA 4. 64 - Curva termogravimétrica e primeira derivada da curva termogravimétrica da diáde FeTsPc/FeTMPyP em atmosfera de oxigênio.

TABELA 4. 19 - Perda de massa experimental e calculada e atribuição tentativa para a curva termogravimétrica da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em atmosfera de O₂.

Faixa de temperatura / °C	Pico DTG / °C	Perda de massa experimental / %	Perda de massa calculada / %	Atribuição Tentativa
25 a 100	45, 87	4,2	4,0	4 H ₂ O
200 a 340	277	20,6	20,8	C ₂₄ H ₂₈ N ₄
340 a 400	365	17,0	17,6	4 SO ₃
400 a 460	445	10,6	10,5	C ₁₂ H ₆ N ₃
460 a 540	507	2,7	3,0	2 CO
Acima de 540	---	45,5	45,0	C ₃₈ H ₁₄ N ₉ + Fe ₂ O ₃ + Na ₂ O

A partir de 200 °C foram observadas quatro perdas de massa, a primeira de 20,6%, atribuída a degradação dos quatro grupos metilpiridil da porfirina, a segunda de

17,0 %, atribuída a degradação dos grupos sulfônicos da ftalocianina, a terceira de 10,6%, atribuída a degradação de três grupos pirróis da porfirina e a quarta, de 2,7 % que condiz com a saída de duas moléculas de CO.

O elevado percentual de massa observado para o resíduo indicou que a heterodíade não foi totalmente degradada, mostrando a estabilidade do heterocomplexo mesmo em atmosfera oxidante. Entretanto, foi observado que a degradação dos grupos periféricos se iniciou numa temperatura menor que a observada para as subunidades. Isso pode indicar que a proximidade dos complexos na heterodíade pode ter desestabilizado termicamente os grupos periféricos, facilitando sua degradação.

Nenhuma das duas heterodíades foram totalmente degradadas mesmo em atmosfera oxidante. Entretanto, a heterodíade FeTcPc/FeTMPyP iniciou a degradação dos esqueletos dos macrociclos numa temperatura superior (750 °C) a observada para a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP. O comportamento diferenciado com relação a degradação térmica das duas heterodíades pode estar relacionado com o tipo de interação existente entre os complexos em cada um dos sistemas.

Dessa forma, analisando os dados da espectroscopia de absorção na região do i.v. e do UV-Vís e da análise térmica, uma possível representação do arranjo adotado pela FeTsPc/FeTMPyP, obtida e otimizada através do programa ChemSketch®, encontra-se representado na FIGURA 4.65

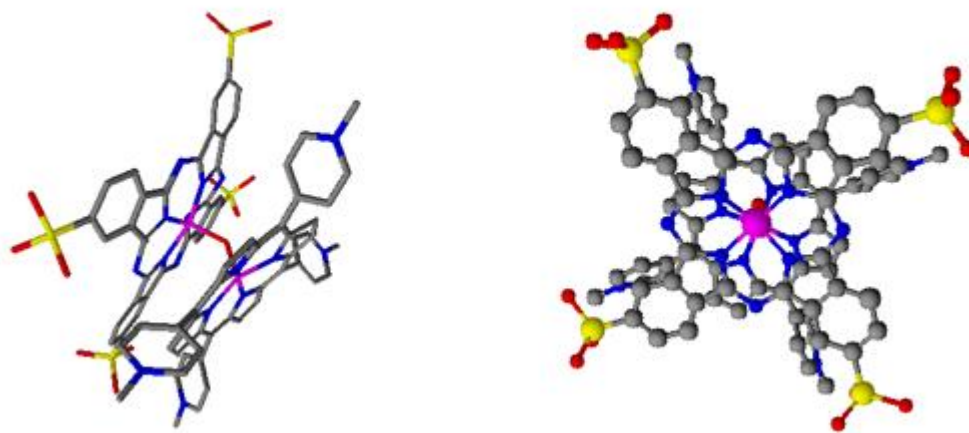


FIGURA 4. 65 - Possível arranjo adotado pelos complexos na heterodíade FeTsPc/FeTMPyP.

4.4.2.1.4 - Filmes LbL

Foi investigado a formação do heterocomplexo através da deposição de filmes mistos, contendo camadas intercaladas de FeTsPc e FeTMPy. O espectro eletrônico do filme misto está apresentado na FIGURA 4.66(a). A deposição foi linear até 12 bicamadas (FIGURA 4.66 (b)), entretanto a eficiência da transferência foi menor que a observada para os complexos individuais, indicando que para a formação do filme misto, os precursores não foram polieletrólitos eficientes.

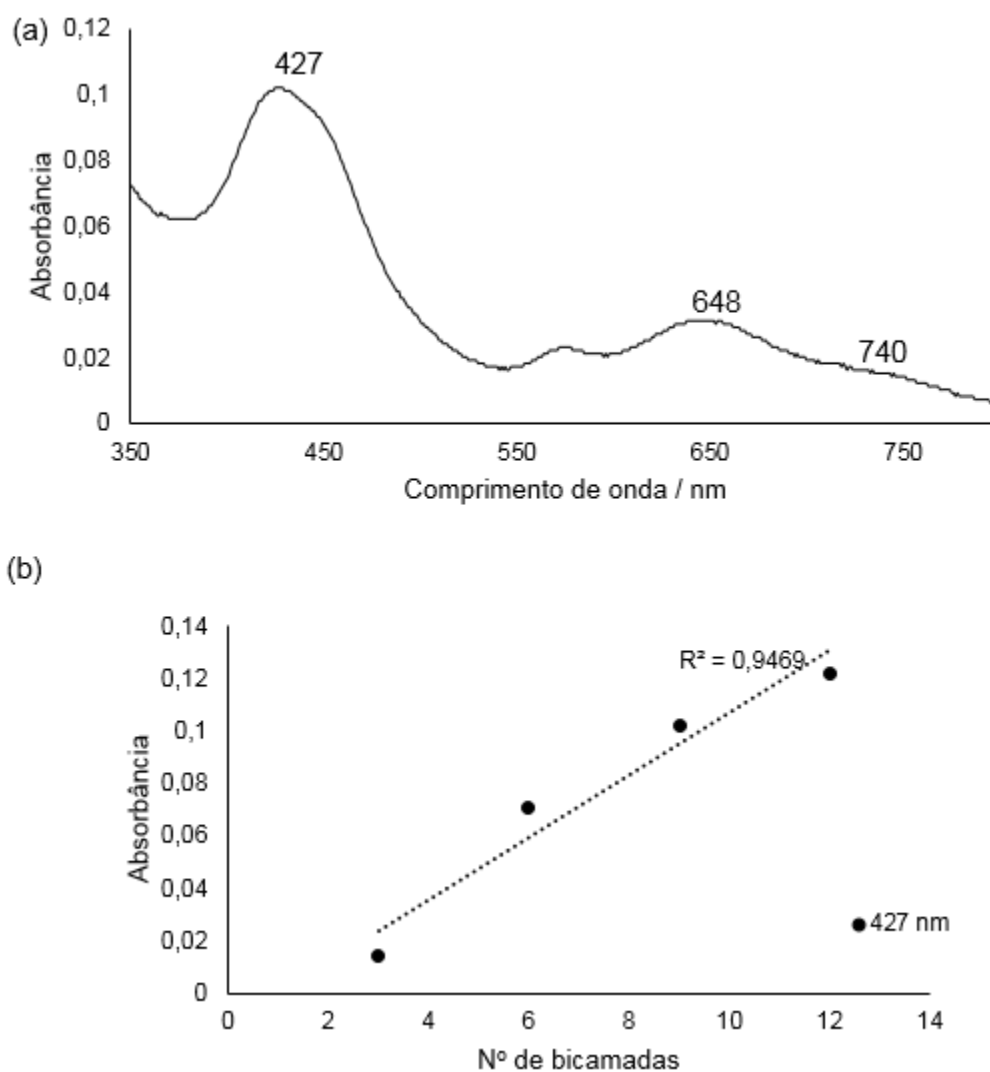


FIGURA 4. 66 - (a) Filme misto formado entre FeTsPc e FeTMPyP, 9 bicamadas; (b) Eficiência do processo de transferência.

O espectro eletrônico do filme misto apresentou deslocamento da banda Q, de 660 nm para 648 nm em relação ao filme da FeTsPc, e uma absorção em 740 nm (FIGURA 4.67), esta última observada no espectro da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP. A semelhança dos espectros entre o filme misto e a heterodíade pode ser um indicativo de que os complexos assumem um arranjo estrutural no filme misto semelhante ao heterocomplexo em solução.

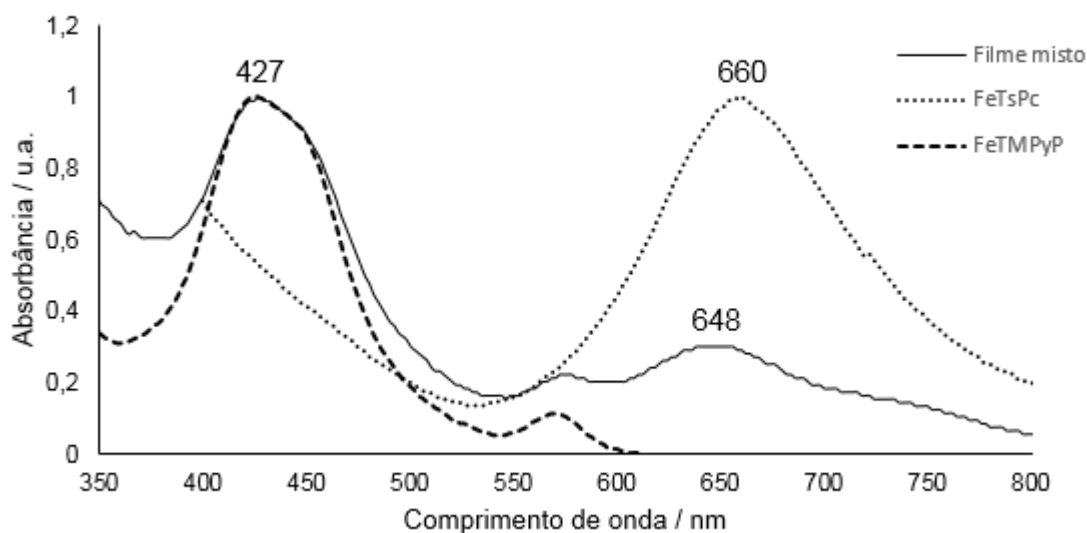


FIGURA 4. 67 - Espectro eletrônico do filme misto em comparação aos espectros eletrônicos dos filmes da FeTsPc e FeTMPyP.

As diferenças de comportamento entre os filmes mistos FeTsPc/FeTMPyP e FeTcPc/FeTMPyP podem indicar que a interação via ligante em ponte possui uma contribuição maior no arranjo estrutural da heterodíade FeTcPc/FeTMPyP, do que para a heterodíade FeTsPc/FeTMPyP.

O perfil do espectro eletrônico foi semelhante ao espectro eletrônico da heterodíade em solução (FIGURA 4.68(a)), indicando que a transferência não afetou a estrutura do heterocomplexo. A heterodíade apresentou boa transferência para o filme quando polímero utilizado foi o PAH, com linearidade até 12 bicamadas (FIGURA 4.68(b)).

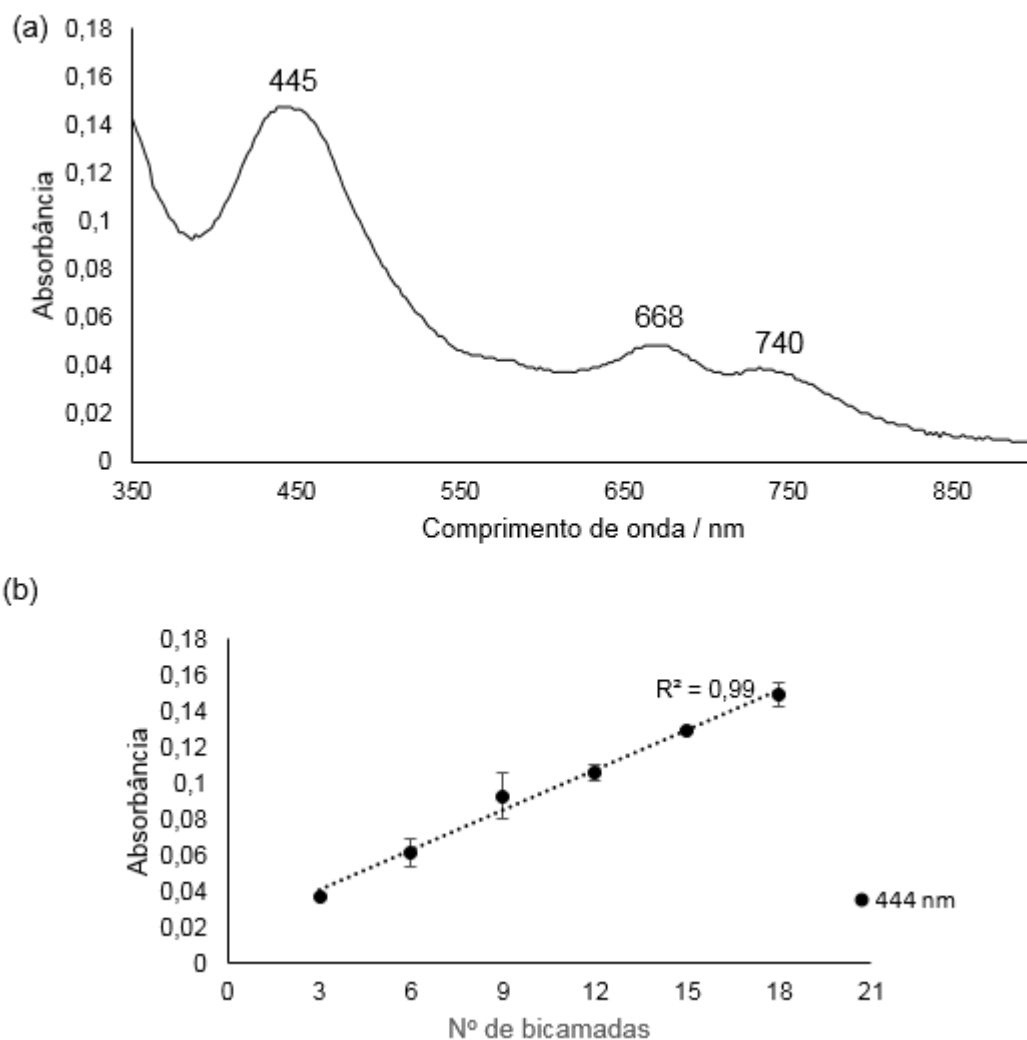


FIGURA 4. 68 - (a) Espectro eletrônico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP, 12 bicamadas; (b) Eficiência do processo de transferência.

O espectro eletrônico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP apresentou deslocamentos batocrômicos na banda Soret do anel porfirínico e da banda Q do anel ftalocianina em relação a heterodíade em solução, de 18 e 20 nm, respectivamente (FIGURA 4.69).

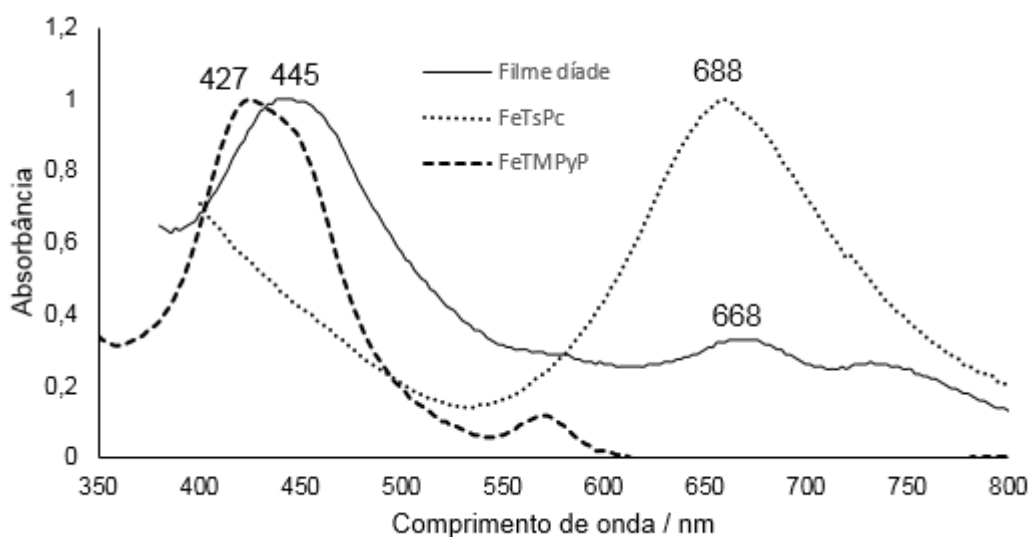


FIGURA 4. 69 - Espectro eletrônico da díade FeTsPc/FeTMPyP em solução e na forma de filme LbL.

Da mesma forma que os complexos individuais, a heterodíade pode se arranjar no filme formando agregados. Os deslocamentos para menor energia indicam que, possivelmente, um agregado J esteja sendo formado.

4.4.2.1.5 - Comportamento Eletroquímico

Dois processos de oxidação irreversível, denominados I e II, foram observados no voltamograma cíclico da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em solução (FIGURA 4.70). O processo I apresentou um pico catódico em 0,37 V e o processo II em 0,80 V.

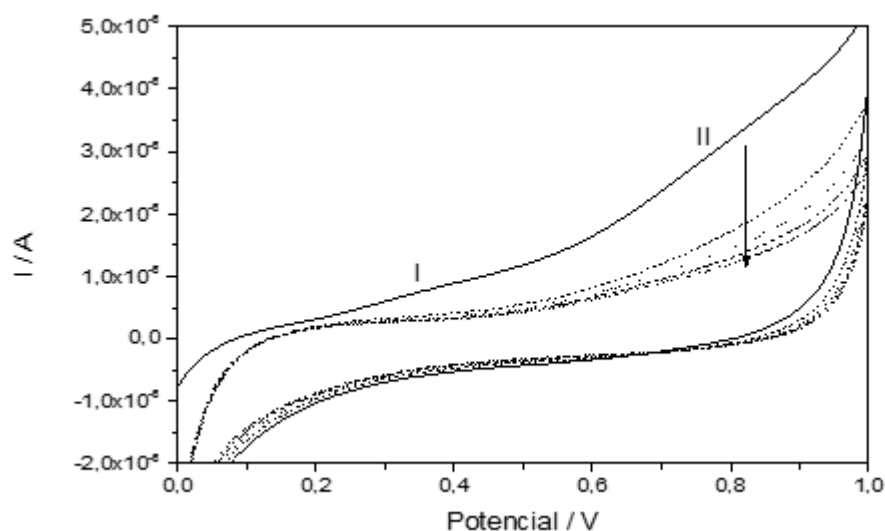


FIGURA 4. 70 - Voltamograma cíclico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.

O primeiro processo (I) pode ser atribuído a oxidação do anel Pc, de maneira similar ao que é observado para a FeTsPc em solução (TABELA 4.20), enquanto o processo II, atribuído a oxidação Fe(II)/Fe(III) do anel porfirínico, encontra-se deslocado para maior potencial.

TABELA 4. 20 - Processos eletroquímicos para solução da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em comparação aos processos das unidades individuais em KCl 0,1 mol L⁻¹.

Processo	FeTsPc (solução) / V		FeTMPyP (solução) / V		Heterodíade (solução) / V		Atribuição tentativa
	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	
I	0,38				0,37		Pc(2-)/Pc(-1)
II			0,62		0,80		Fe(II)/Fe(III)TMPyP

Utilizando o HCl como eletrólito suporte foi realizado a voltametria cíclica do filme LbL da heterodíade (FIGURA 4.71) e dois processos de oxidação irreversíveis foram observados. O primeiro (I) com potencial de pico catódico em 1,13 V e o segundo (II) em 1,31 V.

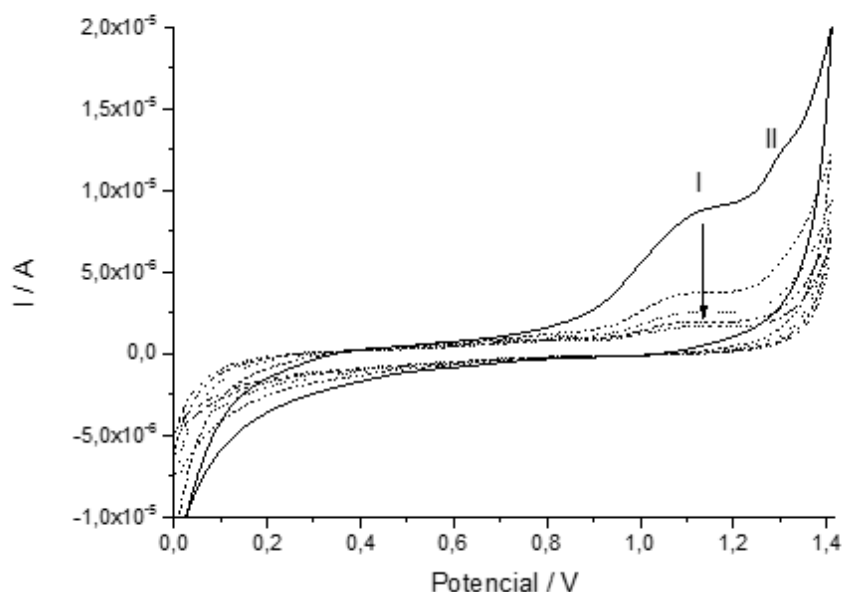


FIGURA 4. 71 - Voltamograma cíclico do filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP em solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 5 varreduras, 100 mV s^{-1} . A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.

O processo I, atribuído a oxidação Fe(II)/Fe(III), encontra-se deslocado para maior potencial em relação ao observado no filme da FeTsPc, e o processo II, oxidação Fe(III)/Fe(IV), foi observado com pequeno deslocamento em relação ao filme da FeTMPyP (Tabela 4.21).

O comportamento eletroquímico do filme misto foi investigado e o ciclo voltamograma apresentou um perfil similar ao observado para o filme da heterodíade (FIGURA 4.72, Tabela 4.21).

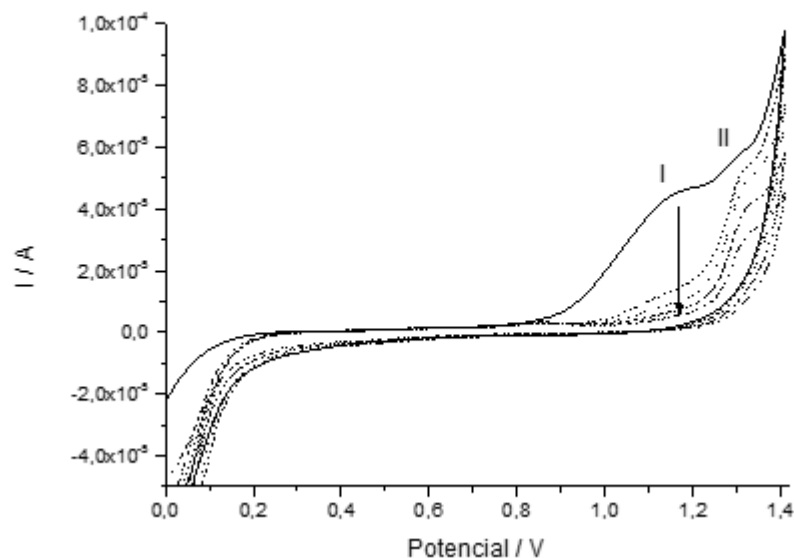


FIGURA 4. 72 - Voltamograma cíclico do filme misto em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, 5 varreduras, 100 mV s⁻¹. A seta indica a diminuição da corrente observada após a primeira varredura.

TABELA 4. 21 - Processos eletroquímicos para os filmes de FeTsPc, FeTMPyP, heterocomplexo e filme misto utilizando como eletrólito HCl 0,1 mol L⁻¹.

Filme FeTsPc / V		Filme FeTMPyP / V		Filme Heterodíade / V		Filme misto / V		Atribuição tentativa
E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	
0,41	0,70							Pc(-2)/Pc(-1)
	1,08			1,13		1,16		Fe(II)/Fe(III)TsPc
	1,26							Pc(-1)/Pc(0)
			1,36	1,31		1,31		Fe(III)/Fe(IV)TMPyP

A observação dos mesmos processos tanto para o filme da heterodíade FeTsPc/FeTMPyP, quanto para o filme misto pode indicar que o heterocomplexo foi formado durante a deposição das camadas de FeTsPc e FeTMPyP.

O comportamento diferenciado tanto do filme misto quanto do filme da heterodíade em relação ao perfil apresentado pelos filmes dos complexos individuais indica que a formação do heterocomplexo afetou a densidade eletrônica dos macrociclos.

CAPÍTULO V

5. Conclusões

Os complexos FeTsPc, FeTcPc e FeTMPyP foram sintetizados com bons rendimentos. Foi possível a obtenção e isolamento do sal sódico da FeTcPc pela adaptação do método de purificação, o que possibilitou a utilização de pH neutro.

O estudo do equilíbrio de agregação em solução demonstrou que a FeTsPc apresenta equilíbrio de agregação monômero/dímero sensível as condições do meio, sendo o monômero favorecido com a adição de 50 % $v v^{-1}$ de acetona, enquanto que apenas o monômero foi observado para a FeTcPc em solução. A FeTMPyP também apresentou equilíbrio de agregação, sendo este sensível ao pH e a adição de acetona ao meio, com o monômero favorecido em pH acima de 12.

Os ciclovoltagemogramas das mataloftalocianinas apresentaram somente processos dos anéis (Pc(-2)/Pc(-1)), enquanto que a FeTMPyP apresentou a oxidação do centro metálico. Poucos processos foram observados em relação ao filme, o que pode ser devido ao baixo coeficiente de difusão dessas espécies para a superfície do eletrodo.

Filmes LbL foram obtidos para os complexos FeTsPc e FeTcPc com o polímero PAH e para a FeTMPyP com o polímero PSS, apresentando deposição linear até 48 bicamadas. A voltametria cíclica dos filmes contendo a FeTcPc e a FeTsPc apresentaram os mesmos processos que em solução, porém deslocados, enquanto que para o filme da FeTMPyP o processo observado em solução foi suprimido, indicando que a imobilização, de maneira geral, afetou os processos observados para os filmes em relação aos observados em solução.

A formação dos heterocomplexos entre FeTsPc e FeTMPyP e entre FeTcPc e FeTMPyP foi acompanhada por titulações espectroscópicas utilizando a metodologia de volume constante, e os resultados foram analisados pelo método de Job. Em ambos os casos foi identificado a formação de uma díade entre a ftalocianina e a porfirina, que foi isolada da solução através da mudança da constante dielétrica do meio.

Deslocamentos nas bandas de absorção na região do i.v. para as díades foram observados de maneira mais significativa para os modos vibracionais do complexo

relacionados ao centro metálico do que aqueles relacionados aos grupos substituintes, indicando uma interação adicional via ligante coordenado aos dois centros metálicos.

O espectro eletrônico apresentou deslocamentos e alargamento de bandas, indicando a perturbação dos níveis eletrônicos com a formação do heterocomplexo. O espectro eletrônico da díade FeTsPc/FeTMPyP apresentou uma maior perturbação dos níveis eletrônicos do que o espectro da díade FeTcPc/FeTMPyP.

A estabilidade térmica da díade FeTsPc/FeTMPyP mostrou uma maior influência dos grupos periféricos na decomposição do heterocomplexo do que a observada para a FeTcPc/FeTMPyP.

O ciclovoltagemograma da díade FeTsPc/FeTMPyP apresentou os mesmos processos eletroquímicos observados para as unidades individuais em solução, com alguns deslocamentos, enquanto que a FeTcPc/FeTMPyP apresentou somente o processo relacionado a FeTMPyP. Essas observações indicam que a densidade eletrônica foi alterada pela formação do heterocomplexo.

A díade FeTsPc/FeTMPyP apresentou propriedades diferentes da FeTcPc/FeTMPyP, como solubilidade, espectro eletrônico, estabilidade térmica e potenciais redox, mostrando que a interação entre os precursores ocorre por diferentes mecanismos em cada díade.

Na díade FeTcPc/FeTMPyP a interação entre os complexos parece se dar via combinação entre atração eletrostática entre os substituintes e coordenação através da formação de uma ligação em ponte entre os centros metálicos, enquanto que na díade FeTsPc/FeTMPyP a contribuição da interação eletrostática entre os substituintes periféricos parece ser mais significativa.

A díade FeTcPc/FeTMPyP não apresentou boa transferência para o filme, enquanto que a transferência da FeTsPc/FeTMPyP se mostrou linear até 12 bicamadas. As medidas de voltametria cíclica dos filmes das díades demonstraram que os potenciais dos processos eletroquímicos relacionados ao centro metálico foram deslocados para menor potencial, indicando que a formação do heterocomplexo alterou, principalmente, a densidade eletrônica do centro metálico.

Filmes mistos contendo camadas de FeTcPc ou FeTsPc e FeTMPyP foram obtidos, entretanto a deposição foi eficiente para um menor número de bicamadas do que para os filmes das unidades isoladas. O espectro eletrônico do filme misto entre FeTcPc

e FeTMPyP se mostrou como a soma dos espectros eletrônicos dos complexos individuais, enquanto que o espectro eletrônico do filme misto FeTsPc e FeTMPyP apresentou deslocamentos nas posições das bandas dos complexos, além de nova absorção, como observado para a díade FeTsPc/FeTMPyP.

Os resultados obtidos nesse trabalho são inéditos e contribuem para o melhor entendimento do efeito do substituinte e do centro metálico na formação de arranjos supramoleculares iônicos entre porfirinas e ftalocianinas.

CAPÍTULO VI

6. Referências

- [1] MILES, R. W.; HYNES, K. M.; FORBES, I. "Photovoltaic solar cells: an overview of state-of-the-art cell development and environmental issues". *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **51** : 1, 2005.
- [2] IMAHORI, H.; UMEYAMA, T.; ITO, S. "Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells". *Acc. Chem. Res.*, **42** : 1809, 2009.
- [3] MARTÍNEZ-DÍAZ, M.V.; INCE, M.; TORRES, T. "Phthalocyanines: colorful macroheterocyclic sensitizers for dye-sensitized solar cells". *Monatsh. Chem.*, **142** : 699, 2011.
- [4] MASA, J.; OZOEMENAB, K.; SCHUHMANN, W.; ZAGAL, J.H. "Oxygen reduction reaction using N4 –metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **16** : 761, 2012.
- [5] SOROKIN, A. B. "Phthalocyanine metal complexes in catalysis". *Chem. Rev.*, **113** : 8152, 2013.
- [6] SONG, X.; SHE, Y.; JI, H.; ZHANG, Y. "Highly efficient, mild, bromide-free and acetic acid-free dioxygen oxidation of p -nitrotoluene to p -nitrobenzoic acid with metal phthalocyanine catalysts". *Organic Process Research & Development.*, **9** : 297, 2005.
- [7] DUMOULIN, F.; DURMUŞ, M.; AHSEN, V.; NYOKONG, T. "Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs". *Coord. Chem. Rev.*, **254** : 2792, 2010.
- [8] JIANG, Z.; SHAO, J.; YANG, T.; WANG, J.; JIA, L. "Pharmaceutical development, composition and quantitative analysis of phthalocyanine as the photosensitizer for cancer photodynamic therapy". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **87** : 98, 2014.
- [9] RAMOS, A. A. Obtenção e Caracterização de Ftalocianinas com Substituintes Quirais com Potencial Aplicação em Terapia Fotodinâmica. Santo André, Programa de Pós-Graduação em Ciência & Tecnologia – Química – Universidade Federal do ABC, 2012. Dissertação de mestrado, 12 p.
- [10] IDOWU, M.; CHEN, J-Y.; NYOKONG, T. "Photoinduced energy transfer between water-soluble CdTe quantum dots and aluminium tetrasulfonated phthalocyanine". *New J. Chem.*, **32** : 290, 2008.
- [11] MILGROM, L. R. The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. 1a ed. Oxford, Oxford University press, 1997. p.84.
- [12] MEUNIER, B. "Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage". *Chem. Rev.*, **92** : 1411, 1992.
- [13] LEI, J.; JU, H.; IKEDA, O. "A novel supramolecular assembly film of porphyrin bound DNA: characterization and catalytic behaviors towards nitric oxide." *Sensors*, **5** : 171, 2005.
- [14] LI, J.; TU, W.; LEI, J.; TANG, S.; JU, H. "Porphyrin-functionalized gold nanoparticles for selective electrochemical detection of peroxyacetic acid". *Electrochim. Acta*, **56** : 3159, 2011.

- [15] DAVIA, K.; KING, D.; HONG, Y.; SWAVEY, S. "A porphyrin–ruthenium photosensitizer as a potential photodynamic therapy agent". *Inorg. Chem. Comm.*, **11** : 584, 2008.
- [16] SCHWAB, A. D.; SMITH, D. E.; BOND-WATTS, B.; JOHNSTON, D. E.; HONE, J.; JOHNSTON, A. T.; DE PAULA, J. C.; SMITH, W. F. "Photoconductivity of self-assembled porphyrin nanorods". *Nano Lett.*, **4** : 1261, 2004.
- [17] DEND, C. E.; LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. "Phthalocyanines. Part VI. The structure of phthalocyanines". *J. Chem. Soc.*, **2** : 1033, 1934.
- [18] LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. *Phthalocyanines Properties and Applications*. 1a ed. New York, V.C.H. Publishers, 1989. p. 139.
- [19] NABID, M. R.; SEDGHI, R.; JAMAAT, P. R.; SAFARI, N.; ENTEZAMI, A. A. "Synthesis of conducting water-soluble polyaniline with iron(III) porphyrin". *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** : 2929, 2006.
- [20] WALTER, M. G.; RUBINE, A. B.; WAMSER, C. C. "Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14** : 759, 2010.
- [21] CHERIAN, S.; WAMSER, C. C. "Adsorption and photoactivity of tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) on nanoparticulate TiO₂". *J. Phys. Chem. B*, **104** : 3624, 2000.
- [22] IVANCA, M. A.; LAPPIN, A. G.; SCHEIDT, W. R. "Water-soluble ferric porphyrinates: solution and solid-state species". *Inorg. Chem.*, **30** : 711, 1991.
- [23] GANDINI, S. C.M.; VIDOTO, E. A.; NASCIMENTO, O. R.; TABAK, M. "Spectroscopic study of a water-soluble iron(III) meso-tetrakis(4-N-methylpyridiniumyl) porphyrin in aqueous solution: effects of pH and salt". *J. Inorg. Biochem.*, **94** : 127, 2003.
- [24] KUWANA, T.; FUJIHIRA, M.; SUNAKAWA, K.; OSA, T. "Catalytic electroreduction of molecular oxygen using water soluble iron porphyrin". *J. Electroanal. Chem.*, **88** : 299, 1978.
- [25] CHEN, J.; IKEDA, O.; HATASA, T.; KITAJIMA, A.; MIYAKE, M.; YAMATODANI, A. "Oxidation of NO mediated by water-soluble iron porphyrin". *Electrochem. Commun.*, **1** : 274, 1999.
- [26] TASSO, T. T.; FURUYAMA, T.; KOBAYASHI, N. "Absorption and electrochemical properties of cobalt and iron phthalocyanines and their quaternized derivatives: aggregation equilibrium and oxygen reduction electrocatalysis". *Inorg. Chem.*, **52** : 9206, 2013.
- [27] SHAPOSHNIKOV, G. P.; MAIZLISH, V. E.; KULINICH, V. P. "Carboxy-substituted Phthalocyanine Metal Complexes". *Russ. J. Gen. Chem.*, **75** : 1280, 2005.
- [28] KOBAYASHI, N.; NISHIYAMA, Y. "Catalytic electroreduction of molecular oxygen Using Iron or Cobalt 4,4',4",4"-Tetracarboxyphthalocyanine". *J. Phys. Chem.*, **89** : 1167, 1985.
- [29] NEVIN, W. A.; LIU, W.; MELNFK, M.; LEVER, A.B.P. "Spectroelectrochemistry of cobalt and iron tetrasulphonated phthalocyanines". *J. Electroanal. Chem.*, **213** : 217, 1986.
- [30] FORSHEY, P. A.; KUWANA, T. "Electrochemical and spectral speciation of iron tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin in aqueous media". *Inorg. Chem.*, **20** : 693, 1981.
- [31] LAGORIO, M. G.; DICELIO, L. E.; ROMAN, E. S. "Visible and near-IR spectroscopic and photochemical characterization of substituted metallophthalocyanines". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72** : 153, 1993.

- [32] HANACK, M.; DEGER, S.; LANGE, A. "Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes". *Coord. Chem. Rev.*, **83** : 115, 1988.
- [33] KAMEYAMA, K.; SATAKE, A.; KOBUKE, Y. "Light-harvesting composites of directly connected porphyrin-phthalocyanine dyads and their coordination dimers". *Tetrahedron Lett.*, **45** : 7617, 2004.
- [34] TRAN-THI, T.-H. "Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties". *Coord. Chem. Rev.*, **160** : 53, 1997.
- [35] LENG, X.; CHOI, C-F.; LO, P-C.; NG, D. K. P. "Assembling a mixed phthalocyanine-porphyrin array in aqueous media through host-guest interactions". *Org. Lett.*, **9** : 231, 2007.
- [36] LO, P.-C.; LENG, X.; NG, D. K. P. "Hetero-arrays of porphyrins and phthalocyanines". *Coord. Chem. Rev.*, **251** :2334, 2007.
- [37] CORDEIRO, M. R. Efeito do Ligante Espaçador nas Propriedades Eletrônicas de Heterotríades Formadas por Cobaltoftalocianina e Cobaltotetrafenilporfirina. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Tese de doutorado, 12 p.
- [38] MARTINS, T. J. Síntese e Caracterização de Heteropentâmeros Formados por Cobaltoftalocianina e Cobaltotetrafenilporfirina. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2012. Dissertação de mestrado, 24 p.
- [39] LACHKAR, M.; DE CIAN, A.; FISCHER, J.; WEISS, R. "Novel sandwich-type complexes – synthesis, structure, spectral and redox properties of 1 to 1 porphyrin-phthalocyanine cerium(IV) complexes – Ce(Po)(Pc)". *New J. Chem.*, **16** : 729, 1988.
- [40] GAO, J.; LU, G.; KAN, J.; CHEN, Y.; BOUVET, M. "Solution-processed thin films based on sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) europium triple-deckers: Structures and comparative performances in ammonia sensing". *Sens. Actuators, B.* **166-167** : 500, 2012.
- [41] TRAN-THI, T.-H.; LIPSKIER, J. F.; HOUDE, D.; PÉPIN, C.; KESZEI, E.; JAYGERIN, J. P. "Subpicosecond excitation of strongly coupled porphyrin-phthalocyanine mixed dimers". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** : 2129, 1992.
- [42] AGIRTAS, S.; ION, R.-M.; BEKAROGLU, O. "Spectral study of the supramolecular assemblies porphyrins-phthalocyanines". *Mater. Sci. Eng., C.*, **7** : 105, 2000.
- [43] TASSO, T. T. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Eletrônicas de Heterocomplexos Formados por 4,4',4'',4''', Tetrassulfoftalocianina de Cobalto (II) e Tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirina de Cobalto (II) e Formação de Filmes Layer-by-Layer. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 15 p.
- [44] LI, X-Y.; NG, D. K. P. "Self-assembly of meso-pyridylporphyrins and zinc phthalocyanines through axial coordination". *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1** : 1845, 2000.
- [45] BARRET, P. A.; DENT, C. E.; LINSTED, R. P. "Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives". *J. Chem. Soc.*, 1719, 1936.
- [46] BOUVET, M.; GAUDILLAT, P.; SUISSE, J-M. "Lanthanide macrocyclic complexes: from molecules to materials and from materials to devices". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **17** : 628, 2013.
- [47] SHIMIDZU T.; IYODA, T. "Accordion-type aggregate of water-soluble meso-tetraphenylporphyrin derivatives". *Chem. Lett.*, **7** : 853, 1981.

- [48] SANTOS, A. C.; LUZ, R. A. S.; FERREIRA, L. G. F.; RIBEIRO, J. S.; SILVA, W.C.; CRESPILO, F.N. "Organização supramolecular da ftalocianina de cobalto(II) e seu efeito na oxidação do aminoácido cisteína". *Quim. Nova*, **33** : 539, 2010.
- [49] ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L., MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA JR., O. N. "Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films". *J. Phys. Chem. B*, **107** : 3733, 2003.
- [50] DENG, Z. J.; MORTON, S. W.; BEN-AKIVA, E.; DREADEN, E.C.; SHOPSOWITZ, K. E.; HAMMOND, P. T. "Layer-by-layer nanoparticles for systemic codelivery of an anticancer drug and siRNA for potential triple-negative breast cancer treatment". ; *ACS nano*, **7** : 9171, 2013.
- [51] KOO, B.; BAEK, H.; CHO, J. "Control over memory performance of layer-by-layer assembled metal phthalocyanine multilayers via molecular-level manipulation". *Chem. Mater.*, **24** : 1091, 2012.
- [52] SANTOS, A. C.; ZUCOLOTTO, V.; CONSTANTINO, C. J. L.; CUNHA, H. N.; DOS SANTOS, J. R.; EIRAS, C. "Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(0-methoxyaniline) for sensing". *J. Solid State Electrochem.*, **11** : 1505, 2007.
- [53] ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J.L.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA, O. N. "Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications". *Sens. Actuators B.*, **113** : 809, 2006.
- [54] DUARTE, J. C.; LUZ, R.C. S.; DAMOS, F. S.; TANAKA, A.A.; KUBOTA, L. T. "A highly sensitive amperometric sensor for oxygen based on iron(II)tetrasulfonated phthalocyanine and iron(III) tetra-(N-methyl-pyridyl)-porphyrinmultilayers". *Anal. Chim. Acta.*, **612** : 29, 2008.
- [55] COSTA, C.O.; SOUZA, A.A.; LUZ, R.C.S.; LEMOS, T.L.G.; PESSOA, O.D.L.; KUBOTA, L.T.; GOULART, M.O.F. "Electrochemical determination of oncocalyxone A using an iron-phthalocyanine/iron-porphyrin modified glassy carbon electrode". *J. Braz. Chem. Soc.*, **19** : 697, 2008.
- [56] WEBER, J. H.; BUSCH, D. H. "Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4",4"-tetrasulfophthalocyanine". *Inorg. Chem.*, **4** : 469, 1964.
- [57] MIKHALENKO, S. A.; SOLOV'EVA, L. I.; LUK'YANETS, E. A. "Phthalocyanines and related compounds:XXXVII¹. Synthesis of covalent conjugates of carboxy-substituted phthalocyanines with α -amino acids". *Russ. J. Gen. Chem.*, **3** : 451, 2004.
- [58] AZZELLINI, G.C. Síntese de Porfirinas e Metaloporfirinas n-alquilpiridil Substituídas: Estudo da Influência dos Substituintes Alquílicos em Processos de Fotossensibilização. São Paulo, Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 1992. Tese de doutorado, 26p.
- [59] ROTHEMUND, P.; MENOTTI, A. R. "Porphyrin studies. V.The metal complex salts of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetraphenylporphin". *J. Am. Chem. Soc.*, **70** : 1808, 1948.
- [60] KOBAYASHI, T.; KUROKAWA, F.; UYEDA, N.; SUITO, E. "The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanine". *Spectrochim. Acta*, **26** : 1305, 1970.
- [61] SOUTO J.; GORBUNOVA, Y.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M. L.; KUDREVICH, S.; VAN LIER, J. E.; SAJA, J. A. "Langmuir-Blodgett film formation and spectroscopic characterization of sulphonated derivatives of zinc phthalocyanine". *J. Raman Spectrosc.*, **27** : 649, 1996.

- [62] LIU, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; JIANG, J. "Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines". *Spectrochim. Acta, Part A.*, **67** : 1232, 2007.
- [63] GAFFO, L.; CORDEIRO, M.R.; FREITAS, A. R.; MOREIRA, W. C.; GIROTTI, E. M.; ZUCOLOTTO, V. "The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine film". *J. Mater. Sci.*, **45** : 1366, 2010.
- [64] MCKEOWN, N.B. "Phthalocyanine Materials". 1^a ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1998. p. 93.
- [65] ABEL, E.W.; PRATT, J. M.; WHELAN, T. R. "The association of cobalt(ii) tetrasulphophthalocyanine". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **6** : 509, 1976.
- [66] BORKER, P.; SALKER, A. V. "Synthesis, characterization and photocatalytic studies of some metal phthalocyanines". *Indian J. Chem. Technol.*, **13** : 341, 2006.
- [67] BARBOSA, C. A. S.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R. L. "Preparation and characterization of cu(II) phthalocyanine tetrasulfonate intercalated and supported on layered double hydroxides". *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **42** : 15, 2002.
- [68] CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; SIQUEIRA, J. R.; CARVALHO, A. J. F.; NART, F. C.; OLIVEIRA, O. N. "Using electrochemical data to obtain energy diagrams for Layer-By-Layer films from metallic phthalocyanines". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **1** : 151, 2006.
- [69] ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M C.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N.; SILVA, W. C. "Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine Layer-by-Layer films". *J. Phys. Chem. C*, **111** : 12817, 2007.
- [70] ZECEVIC, S.; SIMIC-GLAVASKI, B.; YEAGER, E. "Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines. Part V. Voltametric studies of adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines (MTsPc) in aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **196** : 339, 1985.
- [71] NEMYKIN, V. N.; LUKYANETS, E. A. "Synthesis of substituted phthalocyanines". *Arkivoc*, **1** : 136, 2010.
- [72] SEOUDI, R.; EL-BAHY, G. S.; EL SAYED, Z. A. "FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes". *J. Mol. Struct.*, **753** :119, 2005.
- [73] MUGADZA, T.; NYOKONG, T. "Covalent linking of ethylene amine functionalized single-walled carbon nanotubes to cobalt (II) tetracarboxyl-phthalocyanines for use in electrocatalysis". *Synth. Met.*, **160** : 2089, 2010.
- [74] GRANADOS, G. O.; PÁEZ-MOZO, C. A.; MARTINEZ, F. O.; PÁEZ-MOZO, E. A. "Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines". *Catal. Today*, **107-108** : 589, 2005.
- [75] BAHADORAN, F.; DIALAMEH, S. "Microwave assisted synthesis of substituted metallo- phthalocyanines and their catalytic activity in epoxidation reaction". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9** : 163, 2005.
- [76] SILVA, R. N.; MOREIRA, W. C.; TASSO, T. T.; ZUCOLOTTO, V. "Estudo das propriedades eletrônicas da tetracarboxiftalocianina de cobalto em solução aquosa e formação de filmes finos". *Anais do XIX Congresso de Iniciação Científica (XIX CIC)*. São Carlos, SP, 2001. vol 7, p. 1.

- [77] LALANDE, G.; CÔTÉ, R.; TAMIZHMANI, G.; GUAY, D.; DODELET, J. P.; DIGNARD-BAILEY, L.; WENG, L. T.; BERTRAND, P.; "Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells". *Electrochim. Acta*, **40** : 2635, 1995.
- [78] PILLAY, S.; PILLAY, J.; EJKEME, P. M.; MAKGOPA, K.; OZOEMENA, K. I. "Nanostructured cobalt(II) tetracarboxyphthalocyanine complex supported within the MWCNT frameworks: electron transport and charge storage capabilities" *Electroanal.*, **27** : 1707, 2015.
- [79] FUKUZAWA, T.; KOYAMA, T.; SCHNEIDER, G.; HANABUSA, K.; SHIRAI, H. "Functional metallomacrocyclic derivatives and their polymers. 31. Preparation and electrochromic properties of novel cobaltophthalocyanine thin films on electrodes". *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **4** : 261, 1994.
- [80] CHAVES, J. A. P.; ARAÚJO, M. F. A.; VARELA, J. J. G.; TANAKA, A. A. "Eletrocatalise da reação de redução de oxigênio sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina tetracarboxilada de ferro". *Ecl. Quím.*, **28** : 9, 2003.
- [81] MARINGA, A.; MASHAZI, P.; NYOKONG, T. "Characterization of electrodes modified by one pot or step by step electro-click reaction and axial ligation of iron tetracarboxyphthalocyanine". *Electrochim. Acta*, **145** : 237, 2014.
- [82] AGUIRRE, M. J.; ISAACS, M.; ARMIJO, F.; BASÁEZ, L.; ZAGAL, J. H. "Effect of the substituents on the ligand of iron phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes on their activity for the electrooxidation of 2-mercaptoethanol". *Electroanal.*, **14** : 356, 2002.
- [83] PASTERNAK, R. F.; HUBER, P. R.; BOYD, P.; ENGASSER, G.; FRANCESCONI, L.; GIBBS, E.; FASELLA, P.; VENTURO, G. C.; HINDS, L. D. "On the aggregation of meso-substituted water-soluble porphyrins". *J. Am. Chem. Soc.*, **94** : 4511, 1971.
- [84] CHI, Y.; CHEN, J.; AOKI, K. "Electrochemical generation of free nitric oxide from nitrite catalyzed by iron meso-tetrakis(4-methylpyridiniumyl)porphyrin". *Inorg. Chem.*, **43** : 8437, 2004.
- [85] RIBEIRO, M. G.; AZZELLINI, G. C. "Synthesis of new cationic metalloporphyrins and heterodimer formation with anionic metallophthalocyanines". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** : 914, 2003.
- [86] POPOVICI, S.; LEYFFER, W.; HOLZE, R. "The mechanism of dioxygen reduction at iron meso-tetrakis(pyridyl) porphyrin: a spectroelectrochemical study". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2** : 249, 1998.
- [87] YAO, P.; HAN, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; JIANG, J. "Structures and spectroscopic properties of meso-tetrasubstituted porphyrin complexes: Meso-substitutional and central metallic effect study based on density functional theory calculations". *Vib. Spectrosc.*, **50** : 169, 2009.
- [88] QU, J.; FREDERICKS, P. M. "Investigation of the SERS behaviour of porphyrins with different surface concentrations on electrochemically prepared Ag-surface". *Spectrochim. Acta, Part A*, **56** : 1637, 2000.
- [89] OGOSHI, H.; SAITO, Y.; NAKAMOTO, K. "Infrared spectra and normal coordinate analysis of metalloporphyrins". *J. Chem. Phys.*, **57** : 4194, 1972.
- [90] BOUCHER, L. J.; KATZ, J. J. "The infrared spectra of metalloporphyrins (4000-160 cm⁻¹)". *J. Am. Chem. Soc.*, **89** : 1340, 1967.

- [91] BLOM, N.; ODO, J.; NAKAMOTO, K.; STROMMEN, D. P. "Resonance raman studies of metal tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphine: band assignments, structure-sensitive bands, and species equilibria". *J. Phys. Chem.*, **90** : 2847, 1986.
- [92] MARSH, D. F.; MINK, L. M. "Microscale synthesis and electronic absorption spectroscopy of tetraphenylporphyrin H₂(TPP) and metalloporphyrins ZnII(TPP) and NiII(TPP)". *J. Chem. Educ.*, **73** : 1188, 1996.
- [93] HAMBRIGHT, P.; FLEISCHER, E. B. "The acid-base equilibria, kinetics of copper ion incorporation, and acid-catalyzed zinc ion displacement from the water-soluble porphyrin $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetra(4-N-methylpyridyl)porphine". *Inorg. Chem.*, **9** : 1757, 1970.
- [94] PASTERNAK, R. F.; LEE, H.; MALEK, P.; SPENCER, C. "Solution properties of tetrakis-(4-N-methyl)pyridylporphineiron(III)". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39** : 1865, 1977.
- [95] CORDEIRO, M. R. Estudo das Etapas Sintéticas de Complexos Mistos de Ftalocianinas de Zinco e Cobalto com Tetrafenilporfirina de Zinco. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 66 p.
- [96] MA, J.; WU, J.; ZHENG, J.; LIU, L.; ZHANG, D.; XU, X.; YANG, X.; TONG, Z. "Synthesis, characterization and electrochemical behavior of cationic iron porphyrin intercalated into layered niobate". *Microporous Mesoporous Mater.*, **151** : 325, 2012.
- [97] ZHANG, X.; WANG, M.; LI, D.; LIU, L.; MA, J.; GONG, J.; YANG, X.; XU, X.; TONG, Z. "Electrochemical investigation of a novel metalloporphyrin intercalated layered niobate modified electrode and its electrocatalysis on ascorbic acid". *J. Solid State Electrochem.*, **17** : 3177, 2013.
- [98] DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. "Development of an electroactive layer-by-layer assembly based on host-guest supramolecular interactions". *J. Electroanal. Chem.*, **639** : 36, 2010.
- [99] QIU, S.; SUN, L.; CHU, H.; ZOU, Y.; XU, F.; MATSUDA, N. "Study of adsorption behaviors of meso-tetrakis (4-N-Methylpyridyl) porphine p-Toluenesulfonate at indium-tin-oxide electrode/solution interface by in-situ internal reflection spectroscopy and cyclic voltammetry". *Thin Solid Films*, **517** : 2509, 2009.
- [100] SUBBAIYAN, N. K.; D'SOUZA, F. "Light-to-electron converting panchromatic supramolecular solar cells of phthalocyanine-porphyrin heterodimers adsorbed onto nanocrystalline SnO₂ electrodes". *Chem. Commun.*, **48** : 3641, 2012.
- [101] CALVETE, M.; YANG, G. Y.; HANACK, M. "Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting". *Synth. Met.*, **141** : 231, 2004.
- [102] MALDONADO, S.; STEVENSON, K. J. "Direct preparation of carbon nanofiber electrodes via pyrolysis of iron(II) phthalocyanine: electrocatalytic aspects for oxygen reduction". *J. Phys. Chem. B*, **108** : 11375, 2004.
- [103] HILL, Z. D.; MACCARTHY, P. "Novel approach to Job's method". *J. Chem. Educ.*, **63** : 162, 1986.
- [104] LIPSKI, J. F.; TRAN-THI, T. H. "Supramolecular assemblies of porphyrins and phthalocyanines bearing oppositely charged substituents. First evidence of heterotrimer formation". *Inorg. Chem.*, **32** : 722, 1993.
- [105] CAMMIDGE, A. N.; NEKELSON, F.; HUGHES, D. L.; ZHAO, Z.; COOK, M. J. "Stepwise syntheses of complex μ -oxo-linked heterochromophore arrays containing phthalocyanine, porphyrin and sub phthalocyanine ligands". *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14** : 1001, 2010.

[106] ZOBİ, F.; STYNES, D. V. "Hetero trinuclear oxo-bridged complexes of ruthenium porphyrin and iron phthalocyanine". *Can. J. Chem.*, **79** : 795, 2001.