



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese e Caracterização de pentafluorofenil-piridil-porfirinas substituídas com complexos de rutênio.

Emmanuel Zimmermann Moreira

Dissertação que será apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Ribeirão Preto –SP

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese e Caracterização de pentafluorofenil-piridil-porfirinas substituídas com complexos de rutênio.

Emmanuel Zimmermann Moreira

Dissertação que será apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Orientadora: Profa. Dra. Yassuko Yamamoto

Ribeirão Preto –SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Moreira, Emmanuel Zimmermann
Síntese e Caracterização de pentafluorofenil-piridil-porfirinas
substituídas com complexos de rutênio. Ribeirão Preto, 2007.
114 p.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia de
Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Ribeiro, Yamamoto, Yassuko.

1. Porfirina. 2. Complexo de Rutênio. 3. Eletroquímica. 4.
Luminescência.

“A imaginação é mais importante que o Conhecimento.”
(Albert Einstein)

Dedico

Aos meus pais

Vocês foram às pessoas mais importantes em todo esse grande percurso. Sem vocês eu já teria desistido faz tempo. Obrigado por vocês me mostrarem o maravilhoso caminho dos estudos. Agradeço pelo suor por vocês derramado, pela luta e pela confiança em mim depositada, para que um dia eu pudesse me tornar uma pessoa com um pouco mais de conhecimento.

Amo vocês Tininha e Luizinho.

A minha irmã

Obrigada pelos ótimos momentos vividos e pelo seu incentivo nos momentos em que eu estava desanimado e sem rumo na vida. Agradeço por você agüentar meu mau humor nas horas em que eu me encontrava angustiado. Agora minha querida irmãzinha, mas uma etapa do ciclo da vida chega ao fim. É muito bom poder acordar e ver que nós e nossos pais formamos uma linda família, e espero que esta família continue assim pela eternidade.

Amo você Dandan.

A minha namorada Tatiana

"A distância não é ruim, ela apenas nos mostra o quanto é bom estarmos juntos."

Adoro poder estar junto a ti, e são nesses momentos que eu consigo relaxar e ter calma para tomar as decisões mais corretas, porque eu penso em como aquela decisão vai afetar a nossa vida como um casal. Obrigada pela sua calma, paciência e por sempre estar disposta a me ajudar mesmo entendendo pouco daquilo que eu pesquiso.

Amo você, é muito bom realizar qualquer tarefa ao seu lado.

Obrigado por você ter aparecido em minha vida.

Agradecimentos

À Professora Yassuko pelas discussões e pela liberdade de trabalho durante todos esses anos.

À Professora Sofia Nikolaou pelas discussões e por colaborar intensivamente na realização deste trabalho.

Ao Professor Serra pela sua disposição em sempre querer ajudar.

Aos Professores prof Luiz Alberto Beraldo de Moraes, Marcos Nogueira Eberlin e Norberto Peporine Lopes pelos espectros de massa.

À Professora Zenis e ao professor Roberto Santana pelo auxílio na eletroquímica.

Ao meu amigo Fábio Vinhado (Cozido) pela sua grande paciência, por ter me apresentado ao mundo porfirínico e pelas boas risadas.

Às minhas amigas Tatiana e Mariana que sempre se mostraram muito prestativas, amorosas e estiveram ao meu lado em toda a graduação e em todo esse mestrado.

À minha amiga Christiane pelas discussões, pelas risadas nas aulas de espanhol, pela ajuda no inglês do abstract e por me mostrar outra forma de enxergar o mundo.

Ao meu amigo Rômulo por me mostrar que um químico precisa ter uma vida social.

Aos colegas de Laboratório Bioinorgânica e Terras Raras: Alba Denise, Ana Masson, Aninha, Anderson, Carla, Caco, Cinara, Cláudio, Fernanda, Heide, Janaína, Livia, Luciana, Luciano, Looser, Maria Sílvia, Marquinhos, Paulinha, Priscilla, Rebeca, Patrícia, Pitião, Simone e Vinícius.

Aos funcionários e alunos da Farmácia e da Química que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Índice de Tabelas	iv
Índice de Figuras	v
Abreviaturas e Símbolos	viii
Resumo	x
Abstract	xii
I- Introdução	1
I.1) Porfirinas- Aspectos Gerais	1
I.2) Síntese de Porfirinas	3
I.3) Espectros Eletrônicos de Absorção	6
I.4) Espectros de Emissão	9
I.5) Sistemas mistos – combinação de porfirinas com cluster trinuclear de rutênio [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (L)] ⁿ e de complexo Ru(bpy) ₂ Cl ⁺	11
II - Objetivos	15
III – Materiais e Métodos	16
III.1) Reagentes	16
III.2) Síntese dos Complexos Metálicos	17
III.2.1) Síntese do cluster assimétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆	17
III.2.1.1) Síntese do cluster mãe [Ru ₃ O(Ac) ₆ (CH ₃ OH) ₃]CH ₃ COO	17
III.2.1.2) Síntese do cluster simétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₃]PF ₆	18
III.2.1.3) Síntese do cluster simétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₃]	19
III.2.1.4) Síntese do cluster [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CO)]C ₆ H ₆	19
III.2.1.5) Síntese do cluster assimétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆	20
III.2.2) Síntese do Complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂].2H ₂ O	21
III.3) Síntese de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas	22
III.3.1) Primeira síntese	22
III.3.2) Segunda síntese	23
III.4) Pré-purificação, separação e purificação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas por cromatografia em coluna	24
III.4.1) Tentativa de pré-purificação dos produtos da primeira síntese das porfirinas	24
III.4.2) Separação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas obtidas na primeira síntese, por cromatografia em coluna de sílica gel	24
III.4.3) Purificação das porfirinas base livre pentafluorofenil e 4-N-piridil substituídas obtidas na primeira síntese	27
III.4.4) Pré-purificação dos produtos da segunda síntese das porfirinas	29
III.4.5) Separação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas obtidas na segunda síntese, por cromatografia em coluna de sílica gel	29
III.4.6) Purificação das porfirinas base livre pentafluorofenil e 4-N-piridil substituídas obtidas na segunda síntese	31
III.5) Síntese e purificação de supermoléculas	32
III.5.1) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }] PF ₆ (Supermolécula 1, Figura 21)	32
III.5.2) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}] PF ₆ (Supermolécula 2, Figura 21) pelo método direto	34
III.5.3) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}] PF ₆ (Supermolécula 2, Figura 21) através da formação do aqua complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(H ₂ O)] ⁺	35

III.5.4) Síntese e purificação da díade <i>trans</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ (Supermolécula 3, Figura 21).....	36
III.5.5) Síntese e purificação da díade <i>cis</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ (Supermolécula 4, Figura 21).....	36
III.5.6) Síntese e purificação da tríade <i>trans</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ } {Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂ (Supermolécula 5, Figura 21) através da formação do aqua complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(H ₂ O)] ⁺	37
III.5.7) Síntese e purificação da tríade <i>trans</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ } {Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂ (Supermolécula 5, Figura 21) pelo método direto.....	38
III.5.8) Síntese e purificação da tríade <i>cis</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ } {Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂ (Supermolécula 6, Figura 21) pelo método direto.....	39
III.6) Tratamento de Resíduo.....	40
III.6.1) Recuperação da sílica SiO ₂	40
III.6.2) Recuperação de solventes (acetona, diclorometano).....	40
III.7) Caracterização.....	40
III.7.1) Espectroscopia Eletrônica.....	41
III.7.2) Ressonância Magnética Nuclear ¹ H e ¹⁹ F.....	41
III.7.3) Cristalografia.....	41
III.7.4) Voltametria Cíclica e Voltametria por Pulso Diferencial.....	42
III.7.5) Espectrometria de massa.....	44
III.7.6) Ensaio Fotofísicos.....	44
IV – Resultados e Discussão.....	46
IV.1) Síntese.....	46
IV.1.1) Síntese de porfirinas base livre 4-N-piridil substituídas e pentafluorofenil.....	46
IV.1.2) Síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ (Supermolécula 1, Figura 21).....	48
IV.1.3) Síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆ (Supermolécula 2, Figura 21).....	49
IV.1.4) Síntese das díades <i>trans</i> - e <i>cis</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ (Supermoléculas 3 e 4, Figura 21).....	50
IV.1.5) Síntese das tríades <i>trans</i> - e <i>cis</i> -[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ } {Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂ (Supermoléculas 5 e 6, Figura 21).....	51
IV.2) Espectroscopia Eletrônica.....	52
IV.3) Ressonância Magnética Nuclear.....	58
IV.3.1) Porphirinas.....	58
IV.3.1.1) M(4-N-Py)TFPPH ₂	62
IV.3.1.2) <i>cis</i> -B(4-N-Py)TFPPH ₂	64
IV.3.1.3) <i>trans</i> -B(4-N-Py)TFPPH ₂	66
IV.3.1.4) T(4-N-Py)MFPPH ₂	69
IV.3.2) Supermoléculas.....	70
IV.3.2.1) [M(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	71
IV.3.2.2) [M(4-N-Py)TFFPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆	76
IV.4) Difração de Raios-X da porfirina <i>trans</i> -B(4-N-Py)TFPPH ₂	80
IV.5) Análise Estrutural por Espectrometria de Massa.....	85
IV.6) Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial.....	95
IV.6.1) Porphirinas: Voltametria de Pulso Diferencial.....	95
IV.6.2) Porphirina: Voltametria Cíclica.....	98

IV.6.3.) Supermolécula: Voltametria Cíclica	99
IV.7) Ensaios Fotofísicos Preliminares	102
V – Considerações Finais	109
VI - Referências.....	110

Índice de Tabelas

Tabela 1: Procedência dos reagentes utilizados	16
Tabela 2: R_f das diferentes porfirinas obtidas na síntese	26
Tabela 3: Purificação das porfirinas $M(4-N-Py)TFPPH_2$, <i>trans</i> - $B(4-N-Py)BFPPH_2$ e <i>cis</i> - $B(4-N-Py)BFPPH_2$	28
Tabela 4: Purificação das porfirinas <i>trans</i> - $B(4-N-Py)BFPPH_2$, <i>cis</i> - $B(4-N-Py)BFPPH_2$, $T(4-N-Py)MFPPH_2$, $T(4-N-Py)PH_2$	31
Tabela 5: Comprimento de onda e logaritmo das absorvidades molares ($\log \epsilon$) das bandas das moléculas sintetizadas	55
Tabela 6: Atribuição tentativa dos espectros de RMN 1H das porfirinas sintetizadas	60
Tabela 7: Atribuição tentativa dos espectros de RMN ^{19}F das porfirinas sintetizadas.....	60
Tabela 8: Atribuição tentativa dos espectros de RMN 1H da díade $[M(4-N-Py)BFFPH_2 \{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$	71
Tabela 9: Atribuições tentativas dos espectros de RMN de 1H da díade $[M(4-N-Py)TFPPH_2 \{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$	76
Tabela 10: Dados cristalinos e refinamento da estrutura <i>trans</i> - $B(4-N-Py)TFPPH_2$	82
Tabela 11: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetro de deslocamento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para a <i>trans</i> - $B(4-N-Py)TFPPH_2$, $U(eq)$ é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.	83
Tabela 12: Comprimento de ligação[Å] e ângulos[°] para a <i>trans</i> - $B(4-N-Py)TFPPH_2$	84
Tabela 13: Potenciais de meia onda da série <i>meso</i> - pentafluorofenil-piridil-porfirina, em DMF, a = pico anódico	98
Tabela 14: Potenciais de meia onda da porfirina e supermoléculas em ACN, a = pico anódico	100
Tabela 15: Comprimento de onda e rendimento quântico das moléculas estudadas.....	104

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema da estrutura de meso-arilporfirinas.....	1
Figura 2: Síntese da TPPH ₂ pela condensação entre pirrol e benzaldeído.....	3
Figura 3: Síntese de uma porfirina pelo método de Lindsey ²⁰	4
Figura 4: Síntese de uma porfirina simétrica do tipo A ₂ B ₂ pela condensação de.....	5
Figura 5: Espectro UV-Visível de uma porfirina base livre.....	6
Figura 6: Transições eletrônicas no modelo dos quatro orbitais de fronteira ³³	8
Figura 7: Transições eletrônicas no modelo de quatro orbitais proposto por Goutermann a) quatro transições permitidas b) as transições HOMO-e _g que dão origem as bandas B e Q. 8	
Figura 8: Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas.....	10
Figura 9: Voltametria cíclica de [Ru ₃ O(Ac) ₆ (pz) ₃] ilustrando o comportamento eletroquímico típico de clusters trinucleares de acetato de rutênio ⁴¹	12
Figura 10: Voltametria cíclica da TPP ilustrando o comportamento típico das porfirinas.....	13
Figura 11: Representação esquemática das reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em sistemas mistos.....	14
Figura 12: Estrutura do cluster mãe [Ru ₃ O(Ac) ₆ (CH ₃ OH) ₃]CH ₃ COO.....	17
Figura 13: Estrutura do cluster simétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₃]PF ₆	18
Figura 14: Estrutura do cluster simétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₃].....	19
Figura 15: Estrutura do cluster [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CO)]C ₆ H ₆	19
Figura 16: Estrutura do cluster assimétrico [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆	20
Figura 17: Estrutura do Complexo [Ru(bpy) ₂ Cl ₂].2H ₂ O.....	21
Figura 18: Porphirinas base livre obtidas nas sínteses.....	22
Figura 19: Fluxograma de separação da primeira síntese das porfirinas.....	26
Figura 20: Fluxograma de separação da segunda síntese das porfirinas.....	30
Figura 21: Representação da estrutura das novas supermoléculas.....	33
Figura 22: Síntese de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas pelo método modificado de Adler e Longo ¹⁹	47
Figura 23: Espectro UV-Visível em DCM do meio reacional de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas (final da síntese).....	47
Figura 24: Espectro de UV-Visível de uma solução da porfirina M(4-N-Py)TFPPH ₂	53
Figura 25: Espectro de UV-Visível da série de porfirinas.....	53
Figura 26: Espectros de porfirina base livre dos tipos etio e phyllo.....	54
Figura 27: Espectro de UV-Visível da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆ em comparação com a porfirina M(4-N-Py)TFPPH ₂	56
Figura 28: Espectro de UV-Visível da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ em comparação com a porfirina M(4-N-Py)TFPPH ₂	57
Figura 29: Espectro de UV-Visível das díades substituídas com o cluster [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂] ⁺	57
Figura 30: Espectro de UV-Visível comparativo das diferentes tríades obtidas com as respectivas porfirinas.....	58
Figura 31: Esquema de numeração dos prótons das porfirinas.....	59
Figura 32: Padrões básicos para o espectro de RMN ¹ H de prótons Hβ-pirrólicos.....	61
Figura 33: Comparação do RMN ¹ H das série meso-pentafluorofenil-piridil-porfirina.....	61
Figura 34: Espectro de RMN de ¹ H da porfirina M(4-N-Py)TFFPH ₂ em CDCl ₃	63
Figura 35: Espectro de RMN de ¹⁹ F da porfirina M(4-N-Py)TFFPH ₂ em CDCl ₃	63

Figura 36: Espectro COSY da porfirina M(4-N-Py)TFPPH ₂	64
Figura 37: Espectro de RMN de ¹ H da cis-B(4-N-Py)TFPPH ₂ em CDCl ₃	65
Figura 38: Espectro de RMN de ¹⁹ F da porfirina cis-B(4-N-Py)BFFPH ₂ em CDCl ₃	66
Figura 39: Espectro COSY da porfirina cis-B(4-N-Py)TFPPH ₂	66
Figura 40: Espectro de RMN de ¹ H da trans-B(4-N-Py)TFPPH ₂ em CDCl ₃	68
Figura 41: Espectro de RMN de ¹⁹ F da porfirina trans-B(4-N-Py)BFFPH ₂ em CDCl ₃	68
Figura 42: Espectro COSY da porfirina trans-B(4-N-Py)TFPPH ₂	69
Figura 43: Espectro de RMN de ¹ H da porfirina T(4-N-Py)MFFPH ₂ em CDCl ₃	70
Figura 44: Representação da estrutura da díade. [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	71
Figura 45: Espectro de RMN de ¹ H da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ em CDCl ₃ ; A) Ampliação na região de 9,0 a 7,0 ppm; B) Ampliação na região de 7,0 a 4,8 ppm; C) Ampliação na região de 1,5 a -0,3 ppm; D) ampliação na região de -2,2 a -3,5 ppm. (os números na figura correspondem ao valor da integral para cada sinal).	74
Figura 46: Espectro de RMN de ¹⁹ F da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ em CDCl ₃	75
Figura 47: Espectro COSY da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	75
Figura 48: Estrutura da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆	76
Figura 49: Espectro de RMN de ¹ H da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆ em CDCl ₃ ; A) ampliação na região de 10,3 a 7,0 ppm; B) ampliação na região de 0,2 a -3,2 ppm (os números na figura correspondem ao valor da integral para cada sinal).	79
Figura 50: Espectro de RMN de ¹⁹ F da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆ em CDCl ₃	79
Figura 51: Espectro COSY da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆	80
Figura 52: Estrutura da porfirina trans-B(4-N-Py)TFPPH ₂	82
Figura 53: Diagrama da cela unitária da porfirina trans-B(4-N-Py)TFPPH ₂	82
Figura 54: Interação das nuvens π entre moléculas da porfirina trans-B(4-N-Py)TFPPH ₂	85
Figura 55: Espectro ESI MS da porfirina cis-B(4-N-Py)BFFPH ₂	86
Figura 56: Espectro ESI MSMS do íon m/z 797 da porfirina cis-B(4-N-Py)BFFPH ₂	87
Figura 57: Espectro ESI MS do cluster [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]......	88
Figura 58: Espectro ESI MS da díade cis-[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	89
Figura 59: Espectro ESI MSMS do íon m/z 1629 da díade cis-[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	90
Figura 60: Espectro ESI MSMS do íon m/z 815 da díade cis-[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	91
Figura 61: Espectro ESI MS da tríade cis-[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }{Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂	92
Figura 62: Espectro ESI MSMS do íon m/z 1039 da tríade cis-[B(4-N-Py)BFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }{Ru(bpy) ₂ Cl}](PF ₆) ₂	93
Figura 63: Espectro ESI MS da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆	94
Figura 64: Espectro ESI MS da díade [M(4-N-Py)TFPPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆	95
Figura 65: Voltametria de pulso diferencial na região catódica das soluções de porfirina com concentração de aproximadamente 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ em DMF. Eletrólito 0,10 mol.L ⁻¹ de TBAPF ₆ em ACN. Velocidade de varredura 10 mV/s.	97

Figura 66: Voltametria de pulso diferencial na região anódica das soluções de porfirina com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF ₆ em ACN. Velocidade de varredura 10 mV/s	97
Figura 67: Comparação dos potenciais de redução das porfirinas.	98
Figura 68: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da porfirina M(4-N-Py)TFPPH ₂ em ACN. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF ₆ em ACN.	99
Figura 69: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da díade [M(4-N-Py)TFFPH ₂ {Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ }]PF ₆ em ACN. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF ₆ em ACN.	101
Figura 70: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da díade [M(4-N-Py)TFFPH ₂ {Ru(bpy) ₂ Cl}]PF ₆ em acetonitrila. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF ₆ em acetonitrila.	102
Figura 71: Espectro de excitação de uma solução com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de porfirinas em DCM.	103
Figura 72: Espectro de emissão de uma solução com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de porfirinas em DCM.	103
Figura 73: Espectro de excitação das soluções das díades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.	107
Figura 74: Espectro de emissão das soluções das díades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.	107
Figura 75: Espectro de excitação das soluções das tríades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.	108
Figura 76: Espectro de emissão das das soluções das tríades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.	108

Abreviaturas e Símbolos

1D	Experimento de RMN ^1H unidimensional
2D	Experimento de RMN ^1H - ^1H bidimensional
λ	Comprimento de onda
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
Ac	Acetato
ACN	Acetonitrila
ACT	Acetona
CCD	Cromatografia em camada delgada
Cp_2Fe	Ferroceno
COSY	Correlated spectroscopy
DCM	Diclorometano
DMF	N,N'- Dimetilformamida
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
$E_{(1/2)}$	Potencial eletroquímico de meia onda
EtOH	Etanol
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
IC	Transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia
MM	Massa molar
MeOH	Metanol
MLCT	Transição de transferência de carga metal \rightarrow ligante
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
RMN ^{19}F	Ressonância Magnética Nuclear de Flúor
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

TFPPH ₂	5,10,15,20-tetrapentafluorofenilporfirina
M(4-N-Py)TFPPH ₂	5,10,15-tris(pentafluorofenil)-20-mono-(4-N-piridil)porfirina
<i>trans</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	5,15-bis(pentafluorofenil)-10,20-bis(4-N-piridil)porfirina
<i>cis</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	5,10-bis(pentafluorofenil)-15,20-bis(4-N-piridil)porfirina
T(4-N-Py)MFPPH ₂	5-mono(pentafluorofenil)-10,15,20-tris-(4-N-piridil)porfirina
T(4-N-Py)PH ₂	5,10,15,20-tetra(4-N-piridil)porfirina
TPPH ₂	5,10,15,20-tetrafenilporfirina

Resumo

Esta dissertação apresenta a síntese, a caracterização de pentafluorofenil-piridilporfirinas base livre e substituídas com complexos de rutênio. Foi feita a investigação de como a inserção de grupos pentafluorofenil (grupos retiradores de elétrons) interfere nas das propriedades eletroquímicas, espectroscópicas e fotofísicas das porfirinas.

A partir da coordenação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e do cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ à porfírina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$ foram construídas as díades modelo $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$, que foram caracterizadas pelas mesmas técnicas que as porfirinas. Também foram sintetizadas as tríades assimétricas *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$, onde há a coordenação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e do cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ aos isômeros das porfirinas *cis*- e *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2$. Estas moléculas foram caracterizadas por análise de massa ESI MS e ESI MSMS e por espectroscopia UV-Visível. Pelos espectros UV-Visível pode-se notar que os espectros são apenas uma somatória do perfil espectral dos componentes, sugerindo ausência de comunicação eletrônica. No entanto estudos eletroquímicos das díades $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ indicam que esta comunicação existe, embora pequena, não é negligenciável.

Os estudos por análise de massa ESI MS e ESI MSMS foram realizados com as porfirinas, com o complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, com o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$, com as díades modelos $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ e com as tríades assimétricas *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$. As estruturas dos compostos foram confirmados por ESI MS. Para as tríades *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ os experimentos ESI MSMS permitiram verificar que a fragmentação dos compostos, levam às unidades monossustituídas $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]^+$ e $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]^+$ e os fragmentos substituintes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$. Não foi possível verificar nenhuma diferença na fragmentação dos isômeros *cis*- e *trans*- das supermoléculas.

Os ensaios de luminescência mostraram que a introdução de grupos modificadores $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ suprimem a emissão da porfirina. Os dados fotofísicos preliminares mostram que as duas unidades ligadas às porfirinas $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$, *cis*- e *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$ estão atuando como acceptor final de carga.

Abstract

This work reports the synthesis and characterization of free base pentafluorophenylpyridilporphyrins as well as the synthesis and characterization of these compounds coordinated with ruthenium complexes. We have investigated how the insertion of pentafluorophenyl groups (electronwithdrawing groups) interferes with the electrochemical, spectroscopic and photophysical properties of the compounds.

The dyads models $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ and $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ were constructed using the $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ complex, the trinuclear ruthenium cluster $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2]^+$, and the free base porphyrin $M(4-N-Py)TFFPH_2$. These dyads were characterized by the same techniques used to characterize the isolated porphyrins. The assymmetric triads *cis*- and *trans*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}\{Ru(bpy)_2Cl\}](PF_6)_2$ were also synthesized, through coordination of the $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ complex with the $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2]^+$ trinuclear ruthenium complex and the *cis*- and *trans* isomers of the $B(4-N-Py)BFFPH_2$ porphyrin. These molecules were characterized by ESI MS and ESI MSMS mass analyses and UV-Visible spectroscopy. The UV-Visible spectra were a sum of the spectral profile of the isolated components, suggesting a lack of electronic communication between the units. However, electrochemical studies of the $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ and $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ dyads denoted this communication exists. So, despite being low, it must not be disregarded.

ESI MS and ESI MSMS mass analyses of the porphyrins, the complex $[Ru(bpy)_2Cl]^+$, the trinuclear ruthenium cluster $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2]^+$, the dyads model $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$, and $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ and the assymmetric triads *cis*- and *trans*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}\{Ru(bpy)_2Cl\}](PF_6)_2$ were carried out. The structures of the compounds were confirmed by ESI MS. The ESI MSMS experiments for the *cis*- and *trans*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}\{Ru(bpy)_2Cl\}](PF_6)_2$ triads allow us to verify that the fragmentation of the compounds results in the monosubstituted units $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]^+$ and $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]^+$, and the substituents units $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ and

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$. No difference in the fragmentation of the *cis*- and *trans*-isomers of the supermolecules was detected.

The luminescence experiments showed that the porphyrin emission is almost totally quenched because of the binding of the groups $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ and $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$. Photophysics results shows that these two units bounded to porphyrins $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$, *cis*- and *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$ act as charge receptors.

I- Introdução

I.1) Porfirinas- Aspectos Gerais

Porfirinas são muito interessantes devido às possibilidades diversas de suas aplicações, algumas das características que as porfirinas apresentam são: versatilidade sintética, estabilidade térmica, amplo sistema eletrônico π e propriedades fotofísicas interessantes¹.

Um sistema altamente conjugado de onze duplas ligações alternadas está presente nas porfirinas² (Figura 1). Muitos de seus derivados metálicos estão presentes em várias proteínas. Suas aplicações podem ser em fios moleculares³, na construção de dispositivos para o armazenamento de informação⁴, em materiais óticos não-lineares^{5,6,7} e na catálise^{8,9,10,11,12}. Algumas destas aplicações são correlacionadas com sua propriedade de fluorescência, isto é, pela sua forte fluorescência no vermelho.

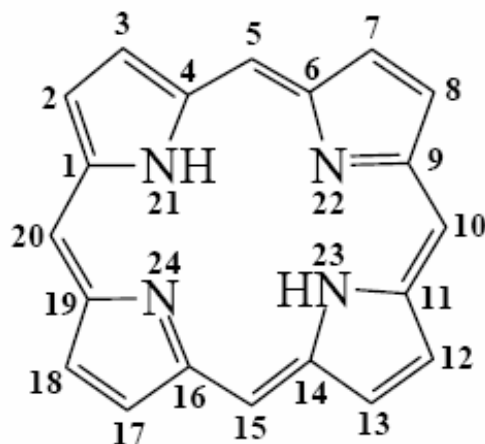


Figura 1: Esquema da estrutura de meso-arilporfirinas

As porfirinas são compostos de geometria quadrada planar que apresentam um macrociclo central contendo 20 átomos de carbono e 4 átomos de nitrogênio, denominado porfina, e grupos substituintes ao redor deste anel. A nomenclatura utilizada para nomear as porfirinas foi estabelecida por Smith¹³ e Falk na qual as posições metínicas do anel porfirínico são denominadas de meso ou ainda 5,10,15,20. As posições 2, 3; 7, 8; 12, 13 e 17, 18 que correspondem aos carbonos pirrólicos e são também denominadas de posições β . As porfirinas que apresentam átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios 21 e 23 são

chamadas de “bases livres”; e quando há substituição destes hidrogênios por um metal coordenado pelos quatro nitrogênios é denominada metaloporfirina. A incorporação de prótons aos nitrogênios 22 e 24 origina a forma diácida, e a remoção dos hidrogênios 21 e 23 origina a forma dibásica (Figura 1).

As porfirinas naturais são substituídas, geralmente, por resíduos metil, etil, vinil, acetil e propionil, ligados nas posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18. Nos seres vivos as porfirinas geralmente são encontradas na forma de metalocomplexos, sendo o íon Fe^{3+} o centro metálico mais comum. Por se tratarem de porfirinas assimétricas, as rotas sintéticas para obtenção destes derivados naturais são extremamente complicadas, restando a alternativa de extração de material biológico, o que implica em diversas etapas de purificação.

Porfirinas com substituintes do tipo alifáticos no anel são denominadas alquilporfirinas, e arilporfirinas se os substituintes são aromáticos. O prefixo “tetrakis” é utilizado para porfirinas com quatro substituintes iguais nas posições meso do anel (5, 10, 15 e 20). Se tais grupos forem anéis aromáticos, eles podem possuir heteroátomos como substituintes nas posições orto, meta e/ou para de um anel benzênico. A introdução de substituintes periféricos leva a diferentes propriedades físico-químicas, como solubilidade, estabilidade química e fotoquímica, coeficiente de extinção molar, etc.¹⁴.

Dentre suas aplicações na medicina, uma das mais importantes é a Terapia Fotodinâmica (TFD) no tratamento de câncer, apresentando resultados promissores. A combinação droga (derivados porfirínicos) mais luz forma a base da TFD¹⁵. Em diversos processos biológicos, as porfirinas podem existir na forma monomérica ou na forma agregada. Entretanto, a agregação de porfirinas reduz sua eficiência nas aplicações em TFD devido à redução dos tempos de vida e rendimentos quânticos de produção dos estados excitados singleto e tripleto e levando, conseqüentemente, à redução na produção de oxigênio singleto.

I.2) Síntese de Porfirinas

Porfirinas mesotetrasubstituídas foram preparadas pela primeira vez em 1936 por Rothmund¹⁶ que aqueceu pirrol, benzaldeído e piridina num tubo vedado a 150°C por 24 horas.

Os rendimentos na síntese de porfirinas a partir desta reação eram inferiores a 3% e o produto obtido encontrava-se contaminado pela clorina, que corresponde à porfirina reduzida nas posições 17 e 18 (17,18-diidroporfirina). Ball e colaboradores¹⁷ obtiveram melhores resultados adicionando acetato de zinco à mistura reacional, uma modificação que posteriormente foi utilizada por Badger e colaboradores¹⁸ para a síntese de diversas tetrafenilporfirinas ortossubstituídas.

Um grande avanço nestas sínteses foi obtido por Adler, Longo e colaboradores¹⁹ quando eles mostraram que os rendimentos de porfirinas poderiam ser aumentados realizando-se a reação em meio ácido e sistema aberto. Em refluxo com ácido propiônico, esta condensação levou a rendimentos maiores que 20% e permitiu o uso de uma maior variedade de benzaldeídos substituídos, além de ser possível a obtenção do produto cristalizado após resfriamento, facilitando assim o processo de purificação. A TPPH₂ passou a ser sintetizada por este método (Figura 2).

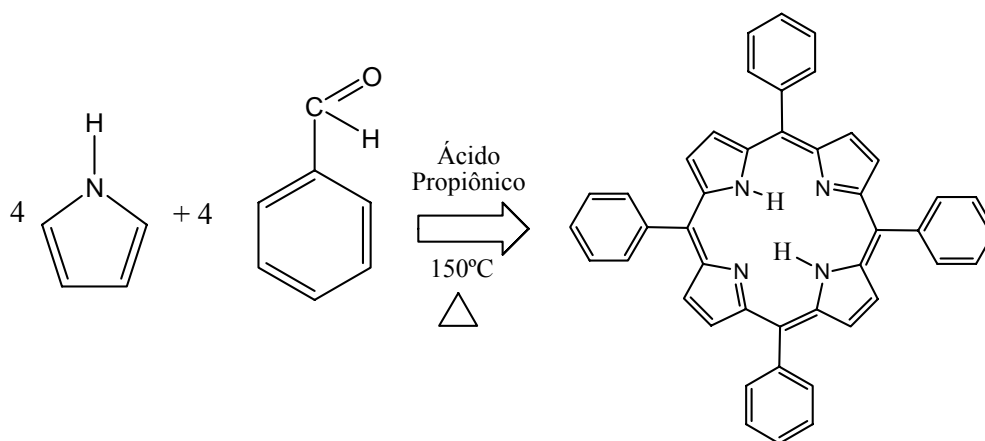


Figura 2: Síntese da TPPH₂ pela condensação entre pirrol e benzaldeído.

Lindsey e colaboradores²⁰ desenvolveram um outro método sintético geral para mesotetrafenilporfirinas. Este método pressupõe que, sob condição de equilíbrio e na

presença de um catalisador ácido, a condensação ocorre via formação de porfirinogênio. O método de Lindsey é um processo que ocorre em duas etapas:

i) Pirrol e aldeído são condensados inicialmente, na presença de um catalisador ácido e em condições anaeróbicas para a produção do porfirinogênio;

ii) Em seguida, o porfirinogênio é oxidado à porfirina pela adição de agentes oxidantes como: p-cloranil (tetra cloro-1,4-benzoquinona) ou DDQ (2,3-DCM-5,6-diciano-1,4-benzoquinona).

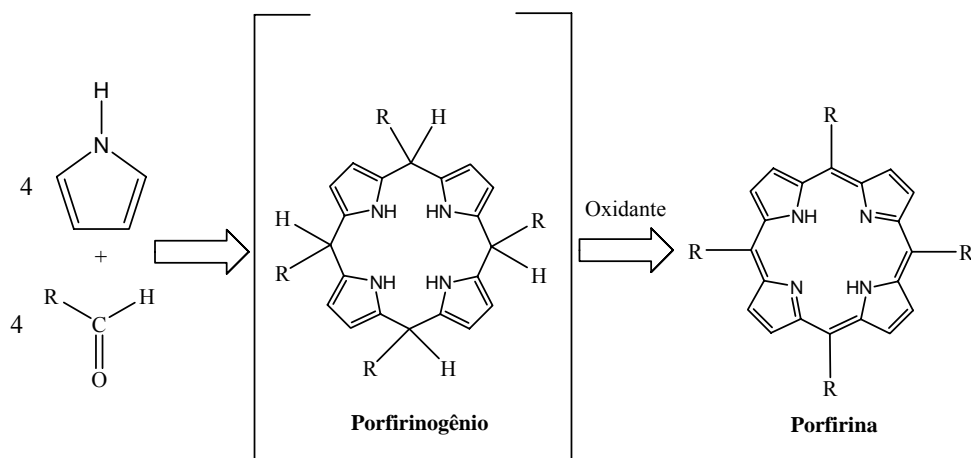


Figura 3: Síntese de uma porfirina pelo método de Lindsey.

Esta reação é realizada em solventes clorados (DCM, clorofórmio) e à temperatura ambiente. O rendimento de várias porfirinas aumentou até aproximadamente 50% com a utilização do método proposto por Lindsey.

Os métodos de Rothmund, Adler-Longo e Lindsey têm sido utilizados nas sínteses de meso-tetraarilporfirinas contendo uma variedade de substituintes nos grupos fenis. É possível ainda preparar uma porfirina contendo diferentes grupos nas posições meso, utilizando-se aldeídos diferentes na condensação com pirrol. Contudo, isto resulta na formação de mistura de espécies, as quais devem ser separadas por cromatografia a fim de se obter as porfirinas desejadas²¹.

Recentemente, através da utilização da condensação de dipirrometanos e aldeídos, foi obtido um avanço significativo na obtenção de porfirinas do tipo A₂B₂, onde as posições 5,15 e 10,20 apresentam substituintes diferentes²² (Figura 4).

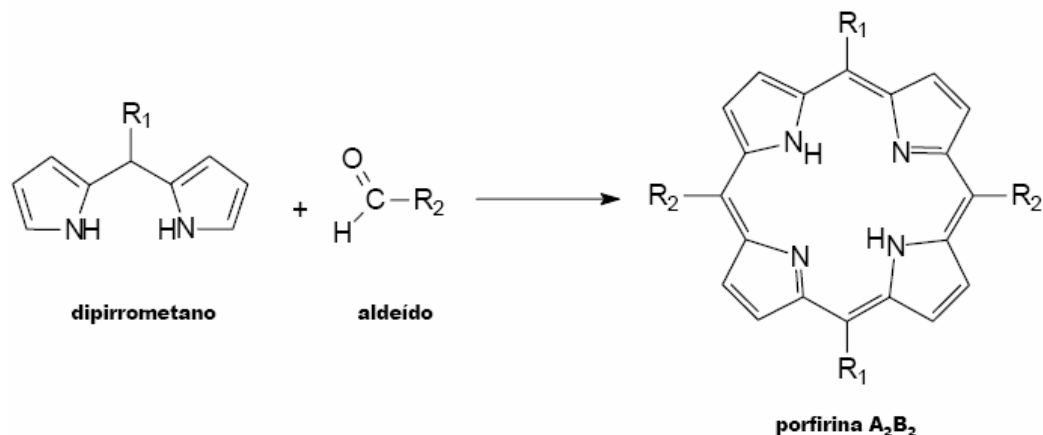


Figura 4: Síntese de uma porfirina simétrica do tipo A₂B₂ pela condensação de dipirrometanos e aldeídos.

As porfirinas têm a propriedade de formar complexos com a maioria dos íons metálicos, constituindo dessa forma uma importante classe de pigmentos cíclicos. As metaloporfirinas, como por exemplo, os complexos ferroporfirínicos, constituem o grupo prostético de uma importante classe de proteínas e enzimas conhecidas como hemoproteínas. Nos seres vivos diversos processos bioquímicos são realizados por proteínas associadas a porfirinas: transporte de O₂ (hemoglobina)²³, armazenamento de O₂ (mioglobina), respiração celular, cadeia de transporte de elétrons (citocromo C), catálise de reações de hidroxilações e epoxidações (citocromo P-450)^{14, 24, 25}, decomposição de peróxidos (catalase).

O método mais utilizado para a síntese de metaloporfirinas é o descrito por Adler²⁶, onde é usado a DMF e um sal solúvel neste solvente, por exemplo, FeCl₂. Outros métodos foram descritos por Buchler²⁷, tais como o método do acetato, no qual uma porfirina reage com um sal metálico em meio ácido.

Um dos muitos usos das porfirinas se refere à sua ação catalítica^{8, 9, 10, 11, 12} e dentre seus usos pode se destacar a oxigenação de compostos orgânicos como o (Z) cicloocteno. O uso de metaloporfirinas como catalisadores tem sido explorado e essa reação apresenta um alto rendimento na formação do respectivo epóxido^{28,29}. Diversas aplicações de metaloporfirinas têm sido relatadas como modelos biomiméticos do citocromo P450³⁰, por exemplo no estudo de metabolismo de fármacos como o praziquantel um anti-helmíntico³¹ ou na oxidação da atrazina, um herbicida³².

I.3) Espectros Eletrônicos de Absorção

Devido à conjugação as porfirinas apresentam uma intensa absorção de energia na região UV (Figura 5)³³. A energia relativa destas bandas é alterada devido à perturbação dos níveis de energia eletrônicos, causada pela presença de substituintes no anel porfirínico. O espectro eletrônico das porfirinas base livre apresenta, usualmente, cinco bandas características. A mais intensa, a banda Soret ou banda B(0,0), possui máximo de absorção entre 410 e 450 nm. No caso das porfirinas piridil substituídas apresentam absorptividades molares (ϵ) na ordem de $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$. As demais bandas apresentam máximos de absorção na região entre 500 e 650 nm e absorptividades cerca de dez vezes menores que a da banda Soret. Essas bandas são denominadas de bandas Q e são, na ordem decrescente de energia, $Q_{y(1,0)}$, $Q_{y(0,0)}$, $Q_{x(1,0)}$, $Q_{x(0,0)}$.

As cinco bandas têm origem na transição $\pi^* \leftarrow \pi$, para as porfirinas bases livres D_{2h} . As metaloporfirinas e porfirinas diprotonadas possuem uma maior simetria (D_{4h}), e apresentam somente duas bandas Q: $Q_{(1,0)}$ e $Q_{(0,0)}$, na ordem decrescente de energia.

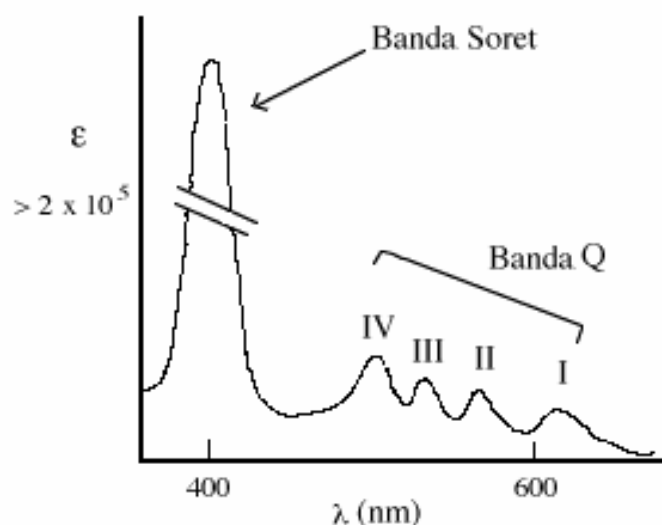


Figura 5: Espectro UV-Visível de uma porfirina base livre³⁴.

O estudo dos espectros eletrônicos das porfirinas, metaloporfirinas e compostos macrocíclicos correlatos, foi realizado por Gouterman e colaboradores. Segundo o modelo dos quatro orbitais de fronteira, os orbitais a_{1u} (π) e a_{2u} (π) (HOMO's) encontram-se

completamente preenchidos e o orbital vazio de menor energia possui simetria e_g (π) (LUMO's). Os dois orbitais preenchidos a_{1u} (π) e a_{2u} (π) possuem energias muito próximas (Figura 6 e Figura 7a) podendo haver inversão da posição relativa desses orbitais, dependendo do metal central coordenado ao anel porfirínico. Os estados excitados de menor energia resultam da promoção de um elétron daqueles orbitais para o orbital e_g , gerando dois estados de simetria E_u , com energias próximas (Figura 6). Contudo, a interação entre estes dois estados excitados provoca o desdobramento dos mesmos. Na Figura 6 estão representados os diagramas de orbitais moleculares para complexos com simetria D_{4h} (metaloporfirinas) e complexos com simetria D_{2h} (porfirinas base livre), para as metaloporfirinas se observa uma transição intensa na região de 400 nm (banda Soret ou B) e duas transições na região de 500 a 600 nm (bandas Q_{0-0} e Q_{1-0}).

Segundo o modelo de Gouterman^{33, 35} a grande intensidade da banda Soret (banda B) é resultante da somatória dos momentos de transição de dipolo elétrico das duas transições que levam ao estado E_u , enquanto que a intensidade da banda Q_{0-0} é definida pela diferença entre aqueles momentos de transição. Assim, caso os orbitais a_{1u} e a_{2u} sejam degenerados esta banda praticamente desaparece, como no caso da Co-TPP³⁶.

No caso das porfirinas base-livre, a diminuição da simetria para D_{2h} provoca a quebra da degenerescência do estado E_u em B_{2u} e B_{3u} (Figura 6), desdobrando-o nas suas componentes nas direções x e y. Isso leva ao aparecimento de quatro bandas na região do visível. As bandas na região do visível pode ser numeradas de 1 a 4 (Figura 5). O tipo de espectro em que as bandas apresentam intensidade $IV > III > II > I$ são denominados do tipo etio como é o caso da tetrafenilporfirina (TPPH₂). O espectro em que as bandas apresentam intensidade $IV > II > III > I$ são denominados do tipo phyllo.

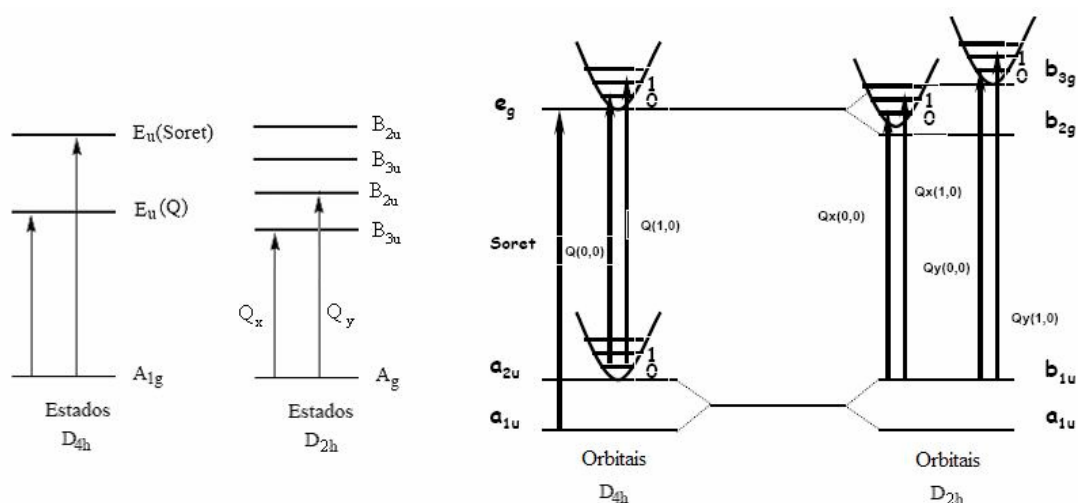


Figura 6: Transições eletrônicas no modelo dos quatro orbitais de fronteira.

Tetrafenilporfirinas que contêm substituintes halogenados (F, Cl, Br) nas posições *orto* dos grupos fenis, como é o caso da TFPPH₂, apresentam uma redução significativa na intensidade das bandas III e I, ficando estas bandas praticamente suprimidas. Isto pode ser atribuído à restrição na rotação dos grupos fenis devido à interação estérica entre os ortosubstituintes e os hidrogênios β -pirrólicos. Assim, a TFPPH₂, devido a presença dos átomos de flúor, possui rotação limitada e um espectro no qual as bandas III (536 nm) e I (636nm) são suprimidas.

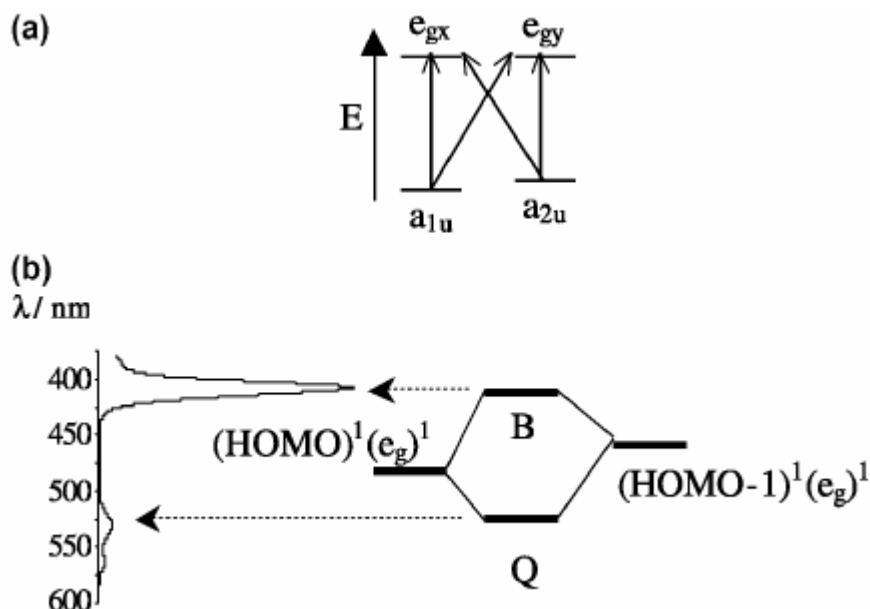


Figura 7: Transições eletrônicas no modelo de quatro orbitais proposto por Goutermann
 a) quatro transições permitidas b) as transições HOMO- e_g que dão origem as bandas B e Q.

I.4) Espectros de Emissão

Alguns compostos orgânicos sob luz ultravioleta podem apresentar um rendimento quântico de fluorescência elevado, podendo ser detectado mesmo em pequenas concentrações. Pode-se monitorar a mudança da concentração dos compostos usando fluorescência, e com isso a cinética da reação química pode ser investigada. Também por técnicas de fluorescência podem-se monitorar as mudanças de agregação das macromoléculas.

Após a absorção de luz, o estado excitado formado pode ser desativado, por diversos caminhos, formando o composto mais estável e de menor energia. Os processos de decaimento energético podem ser classificados em radiativos, com emissão de luz, e não radiativos, havendo apenas liberação de calor³⁷.

Os elétrons se encontram preferencialmente no estado vibracional mais baixo do estado fundamental singlete (S_0) a temperatura ambiente. Com a absorção de energia (Processo 1, Figura 8) ocorrem transições para níveis vibracionais mais altos (1,2,...,n) dos estados excitados singlete (S_1, S_2, \dots, S_n). Em seguida, a energia térmica é dissipada (Processo 2, Figura 8), atingindo-se o nível vibracional mais baixo do estado excitado S_1 , (processo não radiativo). Nesse momento, várias etapas podem ocorrer simultaneamente. A desativação do estado excitado acontece em duas vias: uma transição térmica (não radiativa) $S_1 \rightarrow S_0$ (Processo 4, Figura 8) e uma transição radiativa com emissão de luz $S_1 \rightarrow S_0$, chamada fluorescência (Processo 3, Figura 8). Essa transição pode ocorrer para um nível vibracional do estado fundamental diferente de zero, originando diferentes bandas no espectro de emissão.

Existe ainda a possibilidade de ocorrer uma transição proibida, uma transição entre estados de multiplicidade diferentes, ou seja, uma transição singlete-triplete, geralmente $S_1 \rightarrow T_1$ ³⁸ (Processo 5, Figura 8). Essa etapa é denominada de cruzamento inter sistemas. O estado T_1 também pode ser despovoado pela via não radiativa (Processo 7, Figura 8) ou num processo com emissão de luz, chamado fosforescência (Processo 6, Figura 8). Esses processos são ilustrados pelo diagrama de Jablonski simplificado apresentado na Figura 8.

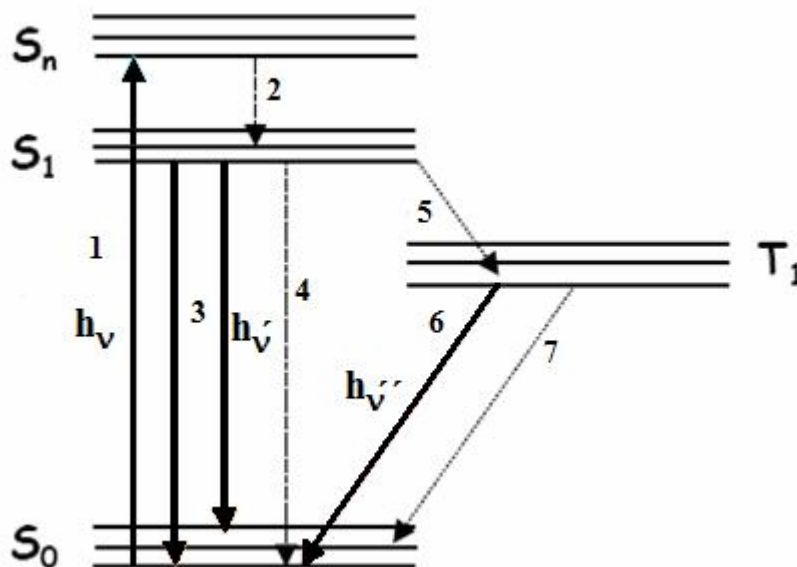


Figura 8: Representação esquemática das possíveis transições eletrônicas³⁹.

A caracterização desses processos se dá pela determinação das constantes de velocidade dos processos radiativos e não radiativos e dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F), de fosforescência (Φ_P) e de formação do estado triplete (Φ_T), ou seja, a razão entre os fótons emitidos em cada um desses processos pelos fótons absorvidos na excitação da espécie.

Na caracterização dos processos que conduzem à formação e desativação dos estados excitados devem-se considerar as constantes de velocidade e os rendimentos quânticos. A magnitude destes dois parâmetros determina as propriedades fotoquímicas intrínsecas da molécula. Um ponto importante que deve ser comentado antes da descrição das propriedades luminescentes dos compostos porfirínicos é denominado efeito do átomo pesado (heavy atom effect), esse efeito altera consideravelmente alguns processos de desativação do estado excitado. Pela regra da seleção somente transições entre dois estados de mesma multiplicidade são permitidas, sendo assim transições entre estados singlete e triplete são “proibidas”. Contudo, a transição entre estados singlete e triplete é possível desde que uma perturbação interna ou externa origine uma mistura dos estados envolvidos gerando estados singletes e tripletes impuros. Estas misturas são originadas de interações magnéticas entre o momento orbital do elétron e o momento magnético do spin, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita. Estas perturbações são

originadas pelo campo magnético gerado próximo ao núcleo e a magnitude deste campo é diretamente proporcional à massa nuclear, sendo assim estas perturbações são chamadas de efeito de átomo pesado uma vez que átomos leves originam pequenas misturas.

A maioria das bases livres e um grande número de metaloporfirinas são luminescentes, as porfirinas podem ser classificadas como fluorescentes ou fosforescentes.

As porfirinas fluorescentes apresentam rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) entre 0,2 e 10^{-3} e as porfirinas fosforescentes apresentam rendimentos quânticos de fosforescência (ϕ_p) entre 0,2 e 10^{-4} . As porfirinas bases livres e metaloporfirinas com metais de camada cheia são fluorescentes. A fluorescência desses derivados é observada à temperatura ambiente, enquanto que a fosforescência só é verificada a baixas temperaturas⁴⁰ e em meio congelado, diminuindo-se a conversão interna $T_1 \rightarrow S_0$.

Metaloporfirinas dos elementos de transição não apresentam fluorescência devido à formação de novos estados gerados pelos orbitais d, permitindo novas vias de decaimento não-radiativo.

Metaloporfirinas contendo íons metálicos diamagnéticos com orbitais d semipreenchidos são preferencialmente fosforescentes, sendo que os complexos de Pd(II) e Pt(II) apresentam alto rendimento quântico de fosforescência na ausência de O_2 , mesmo em temperatura ambiente.

Os complexos metálicos paramagnéticos geralmente não são luminescentes, as exceções, como no caso de algumas Cu(II)-porfirinas, apresentam baixo rendimento quântico de emissão, emissão esta que não é necessariamente atribuída à fluorescência ou fosforescência, visto que os estados moleculares não são classificados como singletes ou tripletes, devido à interação entre estados de transferência de carga e o sistema π do macrociclo.

I.5) Sistemas mistos – combinação de porfirinas com cluster trinuclear de rutênio $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(L)]^n$ e de complexo $Ru(bpy)_2Cl^+$

Há um extenso artigo de revisão que mostra uma visão bastante ampla da química de clusters⁴¹, complexos trinucleares de rutênio de fórmula geral $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(L)]^n$. No entanto, clusters do tipo $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(L)]^n$, com porfirinas, têm sido pouco

explorados como unidades de montagem de supermoléculas^{42, 43, 44}. Há também na literatura alguns trabalhos com a coordenação do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ com a porfirina^{45,46,47,48,49,50}, mas não há relatos em que ocorra a coordenação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{L})]^n$ e o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ à uma mesma porfirina.

O interesse no cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{L})]^n$ baseia-se em suas propriedades eletrônicas e eletroquímicas, resultantes da forte comunicação eletrônica entre os íons metálicos, ligados em ponte pelo átomo de oxigênio central. Esses clusters apresentam-se como opções versáteis para a elaboração de estruturas capazes de protagonizar reações redox multieletrônicas, em função de seu comportamento eletroquímico. Um exemplo de comportamento eletroquímico típico é apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{pz})_3]$ que apresenta cinco pares de ondas monoelétrônicas reversíveis em uma faixa de potencial que vai de $-2,0\text{V}$ até $+2,0\text{V}$ vs EPH (eletrodo padrão de hidrogênio) (Figura 9).

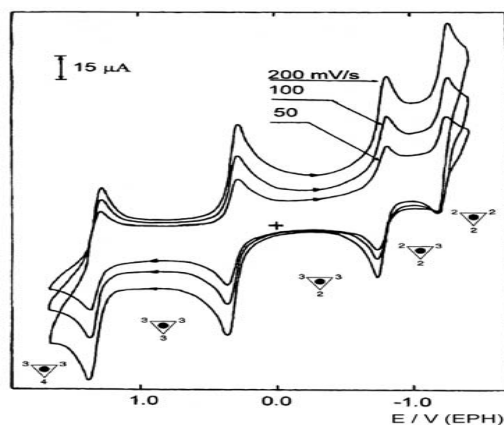


Figura 9: Voltametria cíclica de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{pz})_3]$ ilustrando o comportamento eletroquímico típico de clusters trinucleares de acetato de rutênio.

Uma porfirina base livre sem muitas alterações estruturais, tal como a tetrafenilporfirina TPP, apresenta quatro processos redox centrados no macrociclo, sendo duas oxidações ($1,16\text{ V}$ e $1,56\text{ V}$ vs. EPH) e duas reduções ($-1,04\text{ V}$ e $-1,34\text{ V}$ vs. EPH).

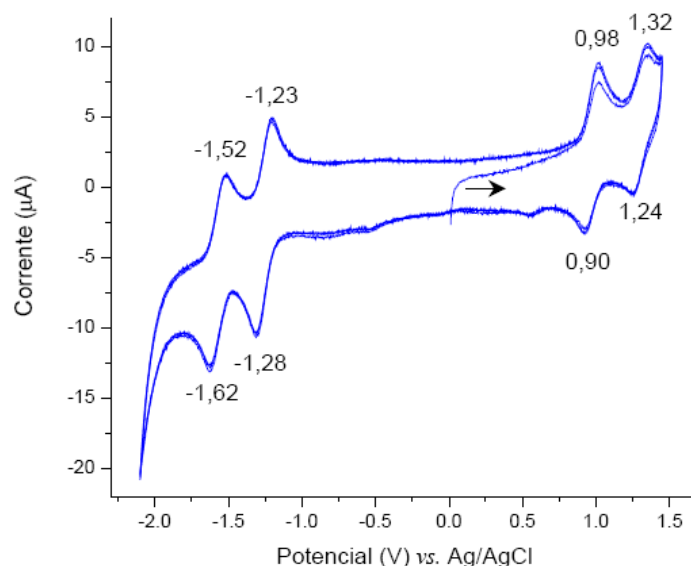


Figura 10: Voltametria cíclica da TPP ilustrando o comportamento típico das porfirinas.

Já o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ apresenta somente um processo eletroquímico em 1,04 V vs EPH, onde o rutênio sofre um processo oxidativo $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$.

Na medida em que o macrociclo é modificado pela adição de novos substituintes, pela posição destes no anel porfirínico, ou pela metalação, os potenciais de redução e oxidação das moléculas são alteradas^{51, 52}, a caracterização eletroquímica é importante. Permite dessa forma, observar como o metal interfere no macrociclo, e como o macrociclo consegue modular as características dos substituintes ou dos íons metálicos^{53, 54, 55, 56}.

Em particular, têm-se obtido resultados bastante interessantes através da combinação dos clusters com tetrapiridil-porfirinas^{42,43,44}. Para mencionar um exemplo, obteve-se um catalisador para a redução tetraeletrônica de O_2 baseado em eletrodos modificados com a supermolécula CoTCP (cobalto porfirina tetracluster trinuclear de rutênio). Por outro lado, não existe na literatura um estudo sistemático da supressão da luminescência de porfirinas (base livre ou Zn) por clusters trinucleares^{42, 57, 58, 59}.

Sistemas que apresentam reações de transferência de energia e/ou de elétrons são a base para o desenvolvimento de dispositivos fotoquímicos; tais dispositivos devem ser capazes de funcionar como chaveadores moleculares, apresentar o chamado efeito antena ou ainda sofrer processos de separação de carga mediados por luz⁶⁰. Conhecendo-se a capacidade dos clusters trinucleares de rutênio de suprimir a luminescência do núcleo porfirínico, planejou-se uma estrutura na qual, pela ligação química entre uma unidade doadora D (complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$), um cromóforo emissor E (porfirina) e um acceptor

final A (cluster), pudesse ser concluído que reações de transferência de energia e elétrons sucessivas e conseqüente separação de carga (Figura 11) ocorreria.

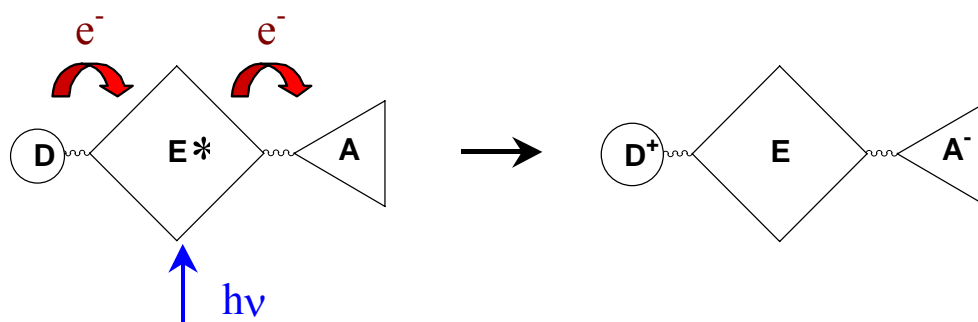


Figura 11: Representação esquemática das reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em sistemas mistos.

II - Objetivos

- Construir uma estrutura com diferentes cromóforos coordenados a porfirinas, onde o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$ funcionaria como receptor final de carga e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]$ funcionaria como um doador inicial de carga, de modo a promover reações fotoinduzidas de transferência intramolecular de energia e ou de elétrons (Figura 11).

Tendo como meta o objetivo geral acima, foram objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar as porfirinas $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$, *cis*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$, *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$, $\text{T}(4\text{-N-Py})\text{MFPPH}_2$ e investigar como a introdução do grupo pentafluorofenil nas porfirinas afeta o comportamento eletroquímico, espectroscópico e das propriedades fotofísicas das porfirinas em questão, sempre utilizando como padrão as porfirinas comerciais tetrafenilporfirina TPPH_2 , tetrapiridilporfirina $\text{T}(4\text{-N-Py})\text{PH}_2$ e a tetrapentafluorofenilporfirina TFPPH_2 .

- Sintetizar e caracterizar as díades modelo $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ utilizando a porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$, o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ e o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$. Verificar como as coordenações dos grupos modificadores alteram o comportamento eletroquímico, espectroscópico e propriedades fotofísicas da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$. A idéia da utilização do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ e do cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$ e porfirinas é compreender se ocorre comunicação eletrônica entre as unidades combinando estudos das propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotoquímicas.

- Sintetizar e caracterizar as tríades assimétricas utilizando os isômeros *cis*- e *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$, o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ e o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$ para a construção das moléculas *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$. Verificar como a coordenação de dois grupos modificadores altera o comportamento eletroquímico, espectroscópico e das propriedades fotofísicas das porfirinas *cis*- e *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$ e investigar as diferenças das estruturas das formas *cis*- e *trans*- das porfirinas.

III – Materiais e Métodos

III.1) Reagentes

Os reagentes, todos de grau analítico com exceção de alguns solventes, foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia. As procedências dos mesmos estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Procedência dos reagentes utilizados

Reagente	Procedência
Solventes	
ACT	Synth
Acetonitrila	Synth, Merck
Acetonitrila deuterada	Aldrich
Benzeno	Cinética Química
Clorofórmio	Synth
Ciclohexano	Synth
Clorofórmio deuterado	Aldrich
Dimetilformamida	Synth
DCM	Synth, Merck
Etanol	Synth
Éter etílico	Merck
MeOH	Synth, Merck
Outros	
Ácido Acético Glacial	EM Science
Acetato de Sódio Anidro	Synth
Ácido fórmico 88%	Química Fina
Ácido sulfúrico concentrado	EM Science
Alumina neutra 90	Merck
AgNO ₃	Cennobrás
Bromo	Aldrich
NH ₄ PF ₆	Acros
Piridina	Vetec
RuCl ₃ .nH ₂ O	Aldrich
Sílica 230-400 mesh	Macherey-Nagel
TBAPF ₆	Aldrich

III.2) Síntese dos Complexos Metálicos

III.2.1) Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$.

As sínteses descritas neste item foram realizadas segundo o procedimento descrito por Meyer e colaboradores⁶¹.

III.2.1.1) Síntese do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$.

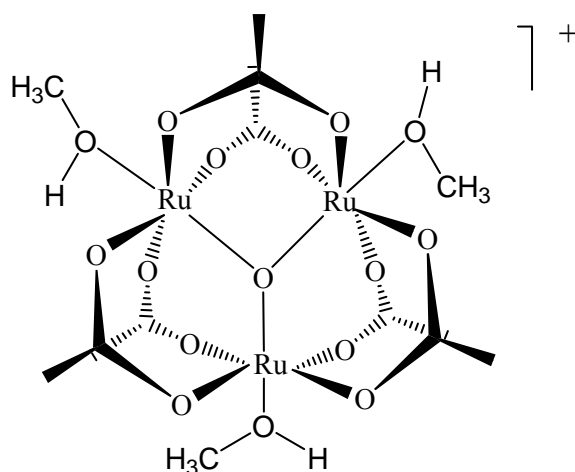


Figura 12: Estrutura do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$.

Em um balão de 500 mL fez-se reagir 5g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24,1 mmol) com 10 g de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (73,5 mmol) em uma mistura de 125 mL de EtOH e 125 mL de H_3CCOOH glacial sob refluxo de 4 horas. Deixou-se a solução resultante em repouso por uma noite para que o excesso de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ decantasse. Após a separação do resíduo sólido por filtração, a solução foi rotaevaporada até a formação de um óleo. Este óleo foi ressuspensionado em 100 mL de MeOH e rotaevaporado novamente até a secagem. O procedimento foi repetido por três vezes e finalmente adicionou-se 200 mL de ACT para a precipitação do complexo. O sólido verde obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. (MM=828,7)

Obteve-se 7,4 g de complexo. Nesta etapa não se calcula o rendimento, pois o produto final, a despeito da filtração e das etapas de lavagem, apresenta-se contaminado com $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

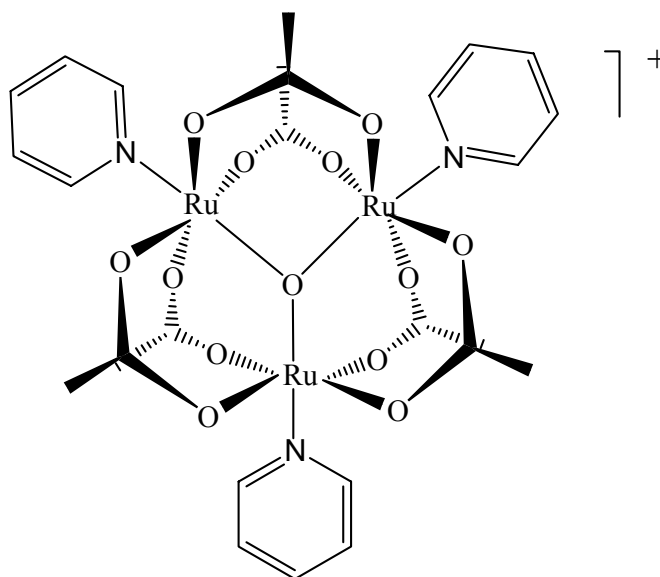
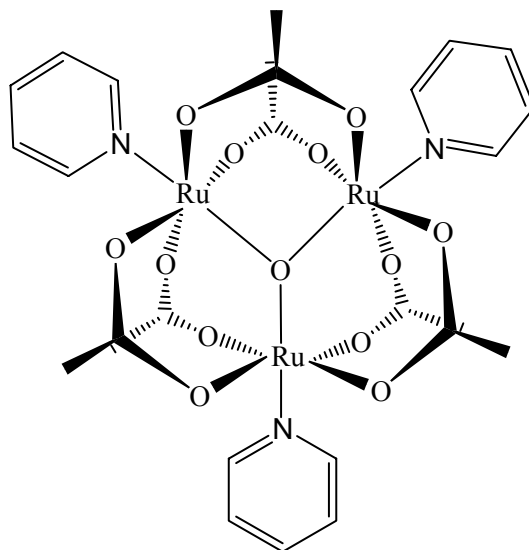
III.2.1.2) Síntese do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$.

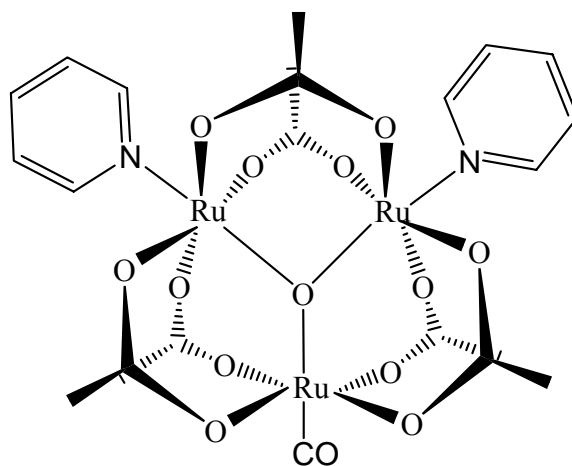
Figura 13: Estrutura do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$.

Em um balão de 500 mL fez-se reagir 7,4 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ (9,38 mmol) com 22,2 g de piridina (0,28 mol) em 300 mL de MeOH durante refluxo de 5 minutos. Para que houvesse a troca do contra-íon do cluster formado, foi adicionada a mistura reacional uma solução de NH_4PF_6 . Deixou-se a solução resultante em repouso por uma noite. A solução foi rotaevaporada até a formação de um óleo. A este óleo fez-se a adição de 100 mL de ACT para a precipitação do complexo. O sólido verde obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel.

Obteve-se 7,36 g complexo ($\eta = 65\%$). (MM = 1201)

III.2.1.3) Síntese do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]$.**Figura 14:** Estrutura do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]$.

Em um balão de 500 mL dissolveu-se 6,0 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ (5,00 mmol) em 200 mL de MeOH e 60 mL de ACN. Em seguida a solução foi resfriada em um banho de gelo e adicionou-se sob agitação, 70 mL de solução 25% de N_2H_4 . Nesta etapa ocorre a precipitação do produto que foi isolado por filtração, lavado com pequenas porções de água, MeOH e éter etílico, seco ao ar em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 3,00g de complexo ($\eta = 57\%$). (MM = 1055,8)

III.2.1.4) Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CO})]\text{C}_6\text{H}_6$.**Figura 15:** Estrutura do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CO})]\text{C}_6\text{H}_6$.

Em um balão de três bocas de 500 mL foram dissolvidas 3,00g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_3]$ (2,84 mmol) em 200 mL de benzeno e 60 mL de MeOH, que foi desaerada com $\text{Ar}(\text{g})$ por aproximadamente 40 minutos. Em seguida fez-se o refluxo durante 4 horas sob o fluxo de $\text{CO}(\text{g})$ (gerado pela reação entre H_2SO_4 conc. com HCOOH).

A solução foi rotaevaporada até aproximadamente 2/3 do volume inicial e foi deixada em geladeira por 4 horas. Houve a formação um sólido azul escuro que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco ao ar em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 1,45 g de produto ($\eta = 54\%$). (MM = 937,8)

III.2.1.5 Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$.

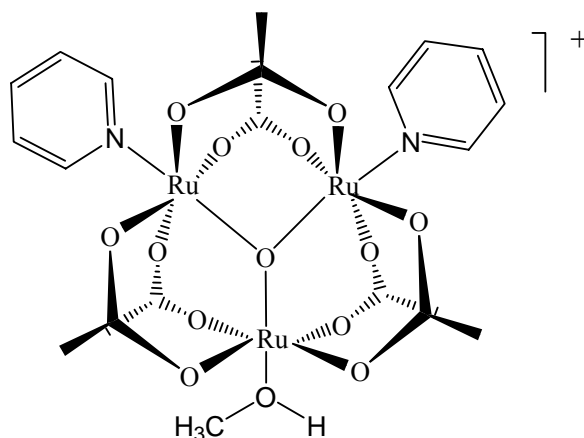
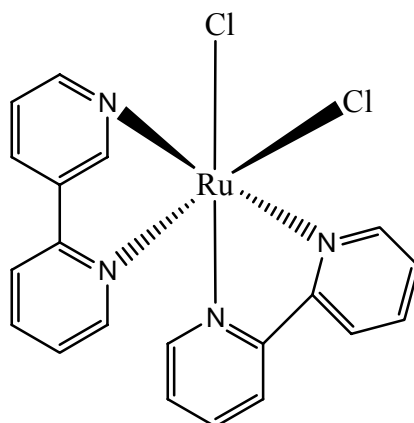


Figura 16: Estrutura do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$.

Em um balão de 500 mL dissolveu-se 1,45 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CO})]\text{C}_6\text{H}_6$ (1,54 mmol) em 110 mL de CH_2Cl_2 . Adicionou-se lentamente, sob agitação, 27,5 mL de solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de Br_2 em CH_2Cl_2 . A solução final foi agitada por 2 horas e rotaevaporada até a secagem completa; o resíduo foi ressuspensionado em 180 mL de MeOH e refluxado por 30 minutos. Em seguida adicionou-se uma solução de NH_4PF_6 preparada através da dissolução de 1,4g (8,3 mmol) em aproximadamente em 20 mL de MeOH; a solução final foi resfriada a 0°C , quando ocorre a precipitação de um sólido azul escuro. O produto foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 1,18g de produto ($\eta = 76\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (os valores calculados estão entre parênteses): (MM = 1008,7) %C: 27,26 (27,39); %H: 3,28 (3,20); %N: 2,73 (2,78).

III.2.2) Síntese do Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **Figura 17:** Estrutura do Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

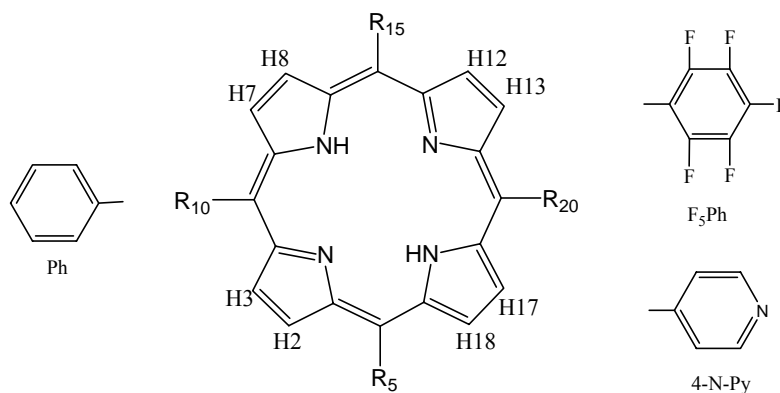
Esta síntese foi realizada segundo procedimento descrito na literatura⁶². Em um balão de 250 mL fez-se reagir 5,0 g de $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24 mmol), 6,1 g de 2,2'-bipiridina (39 mmol) e 5,8 g de LiCl (0,137 mol) em 30 ml de DMF destilada, sob refluxo durante 8 horas; a solução foi mantida sob fluxo de $\text{Ar}(\text{g})$ e protegida de luz direta. Em seguida a solução foi resfriada até temperatura ambiente. Nesta etapa existe grande quantidade de sólido no balão, o qual foi isolado por filtração. O material foi lavado com ACT e água, para remover o excesso de LiCl e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ que pode eventualmente ter-se formado ao longo da reação; lavou-se com água até que o teste para Cl^- do filtrado, feito com Ag^+ , fosse negativo. Por fim o produto foi lavado com ACT, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel.

Obteve-se 9,8 g de produto ($\eta = 79\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 520,4) %C: 47,5 (46,2); %H: 3,6 (3,9) e %N: 10,9 (10,8).

III.3) Síntese de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas.

As sínteses descritas neste item foi realizada segundo o método modificado de Adler e Longo.

III.3.1) Primeira síntese



	Substituintes em meso	Nomenclatura	Abreviaturas
1	$R_5=R_{10}=R_{15}=R_{20}= \text{Ph}$	5,10,15,20-fenilporfirina	TPPH ₂ Comercial
2	$R_5=R_{10}=R_{15}=R_{20}= \text{F}_5\text{Ph}$	5,10,15,20-tetrapentafluorofenilporfirina	TFPPH ₂ Comercial
3	$R_5=R_{10}=R_{15}= \text{F}_5\text{Ph}$ $R_{20}= 4\text{-N-piridil}$	5,10,15-tris(pentafluorofenil)-20-mono-(4-N-piridil)porfirina.	M(4-N-Py)TFPPH ₂
4	$R_5=R_{10}= \text{F}_5\text{Ph}$ $R_{15}=R_{20}= 4\text{-N-piridil}$	5,10-bis(pentafluorofenil)-15,20-bis(4-N-piridil)porfirina.	<i>cis</i> -B(4-N-Py)BPPH ₂
5	$R_5=R_{15}= \text{F}_5\text{Ph}$ $R_{10}=R_{20}= 4\text{-N-piridil}$	5,15-bis(pentafluorofenil)-10,20-bis(4-N-piridil)porfirina.	<i>trans</i> -B(4-N-Py)BPPH ₂
6	$R_5= \text{F}_5\text{Ph}$ $R_{10}=R_{15}=R_{20}= 4\text{-N-piridil}$	5-mono(pentafluorofenil)-10-15-20-mono-(4-N-piridil)porfirina.	T(4-N-Py)MFPPH ₂
7	$R_5=R_{10}=R_{15}=R_{20}= 4\text{-N-piridil}$	5,10,15,20-tetrapiridilporfirina	T(4-N-Py)PH ₂ Comercial

Figura 18: Porphirinas base livre obtidas nas sínteses.

Em um balão de 500 mL de duas bocas adicionou-se 200 mL de ácido propiônico ($8,0 \times 10^{-2}$ mol), 4,70 mL de pentafluoro-benzaldeído ($3,8 \times 10^{-2}$ mol) e 4,00 mL de 4-

piridilcarboxialdeído ($4,2 \times 10^{-2}$ mol). Manteve-se a mistura sob agitação magnética e aquecimento sob condições aeróbicas. Fez-se a adição gradativa de 5,55 mL de pirrol ($8,0 \times 10^{-2}$ mol) após atingir-se o refluxo ($T=150^{\circ}$ C). A solução clara (amarela) tornou-se escura. Prosseguiu-se a reação por 2 horas e fez-se a interrupção pelo resfriamento do balão. O balão foi mantido em repouso até se atingir a temperatura ambiente. Rotaevaporou-se o ácido propiônico e posteriormente a mistura reacional foi percolada diretamente em coluna de sílica gel para pré-purificação. Após a separação das diferentes porfirinas detectou-se a presença das seguintes espécies: TFPPH₂, M(4-N-Py)TFPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BPPH₂, *trans*-B(4-N-Py)BPPH₂ (Figura 18) por CCD, mediante comparação com porfirinas padrões existentes no laboratório. As porfirinas de interesse foram identificadas e purificadas em coluna de sílica gel como mostra o fluxograma da Figura 19.

III.3.2) Segunda síntese

Com a finalidade de se obter mais porfirinas, especialmente a *trans*-B(4-N-Py)BPPH₂ (Figura 18), a síntese foi repetida, variando a proporção dos reagentes. Em um balão de 500 mL de duas bocas adicionou-se 200 mL de ácido propiônico ($8,0 \times 10^{-2}$ mol), 3,70 mL de pentafluoro-benzaldeído ($3,0 \times 10^{-2}$ mol) e 4,80 mL de 4-piridilcarboxialdeído ($5,0 \times 10^{-2}$ mol). Manteve-se a mistura sob agitação magnética e aquecimento sob condições aeróbicas. Fez-se a adição gradativa de 5,55 mL de pirrol ($8,0 \times 10^{-2}$ mol) após atingir-se o refluxo ($T=150^{\circ}$ C). A solução clara (amarela) tornou-se escura. Prosseguiu-se a reação por 2 horas e fez-se a interrupção pelo resfriamento do balão. O balão foi mantido em repouso até atingir-se a temperatura ambiente. O ácido propiônico foi rota-evaporado e posteriormente fez-se a adição de 200 mL de EtOH à massa viscosa formada. A solução foi agitada e filtrada em funil de placa sinterizada. O sólido obtido foi lavado com EtOH até que a coloração preta inicial do filtrado desaparecesse. Em seguida, o sólido foi lavado com éter etílico e mantido num dessecador sob vácuo. Assim, foram obtidos 1,68 g de um sólido violeta brilhante constituído pela mistura, *trans*-B(4-N-Py)BPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂ e T(4-N-Py)PH₂, além de uma pequena percentagem de outras impurezas. As porfirinas de interesse foram identificadas e purificadas em coluna de sílica gel como mostra o fluxograma da Figura 20.

III.4) Pré-purificação, separação e purificação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas por cromatografia em coluna

III.4.1) Tentativa de pré-purificação dos produtos da primeira síntese das porfirinas.

Após o término da reação de condensação das porfirinas o ácido propiônico foi retirado através de rotaevaporação. Há a formação de uma massa viscosa. Com esta massa viscosa foi feito um teste de precipitação de porfirinas baseado na dissertação do aluno Fábio Engelmann⁶³, que trabalhou com fenil-piridil-porfirinas. A uma pequena quantidade desta massa foram adicionados 2 mL da mistura DMF/EtOH 1:1, agitada e filtrada em funil de placa sinterizada. Ocorreu toda a solubilização da amostra, não sendo possível a separação das pentafluoro-piridil-porfirinas através deste método.

III.4.2) Separação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas obtidas na primeira síntese, por cromatografia em coluna de sílica gel.

A mistura de porfirinas base livre obtida na síntese foi solubilizada em DCM e purificada em coluna de sílica gel. Para purificar e separar as porfirinas formadas fez-se uma única coluna cromatográfica (CS1) de 6,0 cm de diâmetro contendo sílica até uma altura de 40 cm e utilizou-se o solvente/mistura de solventes pré-estabelecidos por CCD. A coluna foi montada seguindo o procedimento a seguir: agitou-se a sílica com a fase móvel (DCM) em excesso num béquer, a qual foi então transferida para a coluna até que fosse obtida a altura desejada. Fez-se a compactação da coluna dando pequenas batidas na mesma utilizando um bastão de vidro com uma rolha na ponta. Deixou-se à coluna em repouso por 30 minutos para que a mesma se torne homogênea. Fez-se a eluição do solvente e posteriormente percolou-se a solução de porfirinas em DCM com o auxílio de uma pipeta Pasteur.

A mistura de porfirinas foi eluída com as proporções de ACT em DCM representadas abaixo. As frações separadas nesta coluna estão representadas na Figura 19.

Fr1-5: DCM

Fr6-15: 10% de ACT e 90% DCM

Fr14-18: 20% de ACT e 80% DCM

Fr19-24: 30% de ACT e 70 DCM

Fr25-27: 40 de ACT e 60% DCM

Fr28-32: 50% de ACT e 50 % DCM

Fr33-36: 70% de ACT e 30 % DCM

Fr37-41: MeOH

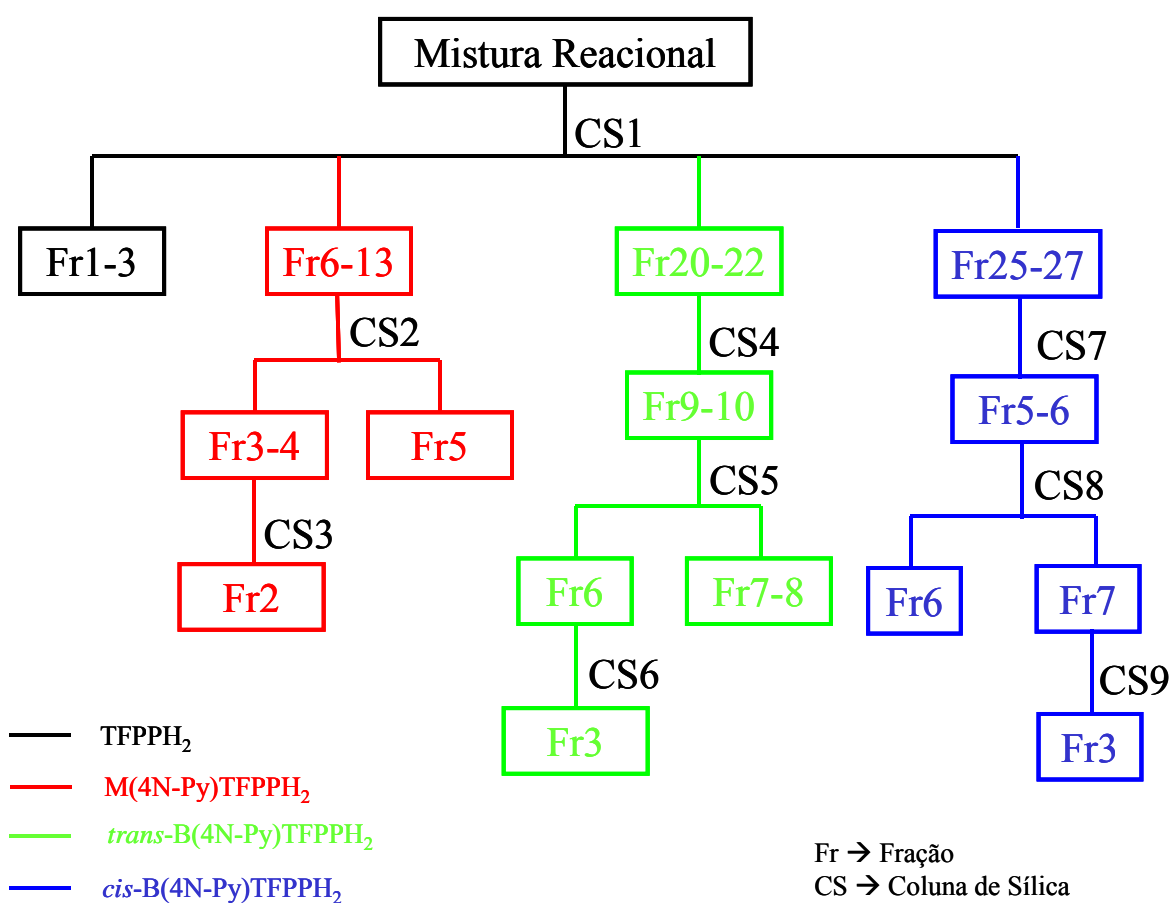
Muitas impurezas ficaram retidas no topo desta coluna e o principal objetivo era a separação e identificação das diferentes porfirinas formadas, e este foi alcançado.

Para se fazer a CCD utilizaram-se placas cromatográficas de sílica gel e aplicaram-se pequenas quantidades dos padrões de porfirina disponíveis no laboratório (TFPPH₂, M(4-N-Py)TFPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂) em cada placa, juntamente com as frações que foram eluídas das colunas. As amostras eram aplicadas nas placas cromatográficas com ajuda de um capilar. Após a aplicação coloca-se a placa em cuba com DCM, para permitir a separação das amostras. Não é necessária uma etapa de revelação dos cromatogramas, mas é necessário que se utilize uma lâmpada de ultravioleta, pois as porfirinas são excitadas no ultravioleta e emitem no visível e assim é possível identificar as diferentes porfirinas nas diversas frações eluídas através do R_f característico de cada porfirina (Tabela 2).

Tabela 2: R_f das diferentes porfirinas obtidas na síntese

Porfirina	$R_f^{(a)}$
TFPPH ₂	0,98
M(4-N-Py)TFPPH ₂	0,34
<i>trans</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	0,15
<i>cis</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	0,08
T(4-N-Py)MFPPH ₂	0,04
T(4-N-Py)PH ₂	0,01

(a) medidas feitas utilizando sílica gel como fase estacionária e DCM como fase móvel.

**Figura 19:** Fluxograma de separação da primeira síntese das porfirinas.

III.4.3) Purificação das porfirinas base livre pentafluorofenil e 4-N-piridil substituídas obtidas na primeira síntese.

Pela CCD observou-se que as porfirinas obtidas foram separadas uma das outras e as mesmas estavam impuras. Procedeu-se então à purificação das frações que continham as porfirinas de interesse $M(4-N-Py)BFPPH_2$, *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ e *cis*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$.

Para purificar as porfirinas descritas acima foram feitas 8 colunas de sílica (CS2 a CS9 Tabela 3), representadas na Figura 19, e o procedimento utilizado para todas as colunas, é o mesmo descrito no item III.4.2. Em todos os experimentos a eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Os solventes/misturas de solventes utilizados foram escolhidos previamente através de testes em CCD em sílica da fração a ser purificada e as condições da eluição da porfirina desejadas são apresentadas na Tabela 3. Para todas as colunas utilizou-se sílica gel 230-400 mesh. Os solventes utilizados foram DCM, ACT, MeOH e em diferentes proporções (Tabela 3).

Obteve-se 232 mg da porfirina $M(4-N-Py)TFPPH_2$, 166 mg da porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ e 437 mg da porfirina *cis*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$.

As microanálises dos compostos de interesse foram feitas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química – USP. Encontraram-se os seguintes valores (os valores calculados estão entre parênteses): para a porfirina $M(4-N-Py)TFPPH_2$ %C: 58,42 (58,32), % N: 7,88 (7,91), %H: 1,55 (1,59), para a porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ %C: 63,67 (63,33), % N: 10,44 (10,55), %H: 2,21 (2,27) e para a porfirina *cis*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ %C: 63,10 (63,33), % N: 10,10 (10,55), %H: 2,37 (2,27). Os valores obtidos são compatíveis com os calculados.

Tabela 3: Purificação das porfirinas M(4-N-Py)TFPPH₂, *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂ e *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂

Coluna de Sílica	Diametro	Altura (cm)	Eluente	Frações recolhidas
CS2	4,0	30	DCM	1
			5% ACT em DCM	2-3
			10% ACT em DCM	4-5
			15% ACT em DCM	6-10
CS3	2,0	20	DCM	1
			10% ACT em DCM	2-4
CS4	4,0	22	DCM	1-3
			5% ACT em DCM	4-5
			10% ACT em DCM	6-7
			15% ACT em DCM	8
			20% ACT em DCM	9-11
CS5	2,0	25	MeOH	12-13
			DCM	1
			30% ACT em DCM	2-10
CS6	2,0	15	MeOH	11
			DCM	1
CS7	4,0	27	30% ACT em DCM	2-5
			DCM	1
CS8	2,0	23	10% ACT em DCM	2-3
			20% ACT em DCM	4
			30% ACT em DCM	5-6
			40% ACT em DCM	7-9
			MeOH	10-11
			DCM	1
CS9	2,0	16	50%ACT em DCM	2-8
			MeOH	9
CS9	2,0	16	DCM	1
			50%ACT em DCM	2-5

III.4.4) Pré-purificação dos produtos da segunda síntese das porfirinas.

Após o término da reação de condensação das porfirinas o ácido propiônico foi retirado através de rotaevaporação. Há a formação de uma massa viscosa. Na primeira síntese foi feito um teste para a precipitação das porfirinas (baseado na dissertação de mestrado de Fábio Engelmann, trabalhou com fenil-piridil-porfirinas), usando uma mistura DMF/EtOH 1:1, não sendo possível precipitação das pentafluoro-piridil-porfirinas através deste método.

Nesta nova síntese de porfirinas foram feitos novos testes com outros solventes. Descobriu-se que é possível fazer uma pré-purificação utilizando o EtOH. Muitos dos subprodutos da síntese de porfirinas são solúveis em EtOH e as pentafluorofenil-piridil-porfirinas apresentam solubilidade um pouco menor neste solvente. Tratou-se a mistura com porção de 250 mL de EtOH, separou-se a porfirina. O filtrado foi rotaevaporado e tratado novamente com porção de 250 mL de EtOH, e separada a porfirina sólida, repetindo-se o processo mais uma vez. Os sólidos obtidos das três filtrações foram juntados e purificados de acordo com o fluxograma da Figura 20. Comparando o fluxograma da Figura 20 com o fluxograma da Figura 19 percebe-se que há uma maior facilidade de purificação das porfirinas quando se faz uma pré-purificação com EtOH, porque envolveu um número muito menor de separações cromatográficas.

III.4.5) Separação das porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas obtidas na segunda síntese, por cromatografia em coluna de sílica gel

Após a pré-purificação, a mistura de porfirinas base livre obtida na síntese foi solubilizada em DCM e purificada em coluna de sílica gel. Para purificar e separar as porfirinas formadas fez-se uma única coluna cromatográfica (CS1) de 6,0 cm de diâmetro contendo sílica até uma altura de 40 cm e utilizou-se o solvente/mistura de solventes pré-estabelecidos por CCD. A coluna foi montada seguindo o procedimento descrito no item III.4.2.

A mistura de porfirinas foi eluída com as proporções de ACT em DCM representadas abaixo. As frações separadas nesta coluna estão representadas na Figura 20

Fr1: DCM

Fr2-3: 10% de ACT e 90% DCM

Fr4: 50% de ACT e 50% DCM

Fr5: 80% de ACT e 20% DCM

Muitas impurezas foram retiradas na pré-purificação com EtOH e outras ficaram retidas no topo desta coluna, o principal objetivo era a separação e identificação das diferentes porfirinas formadas, e este foi alcançado.

A identificação das porfirinas por CCD foi feita do mesmo modo descrito no item III.4.2.

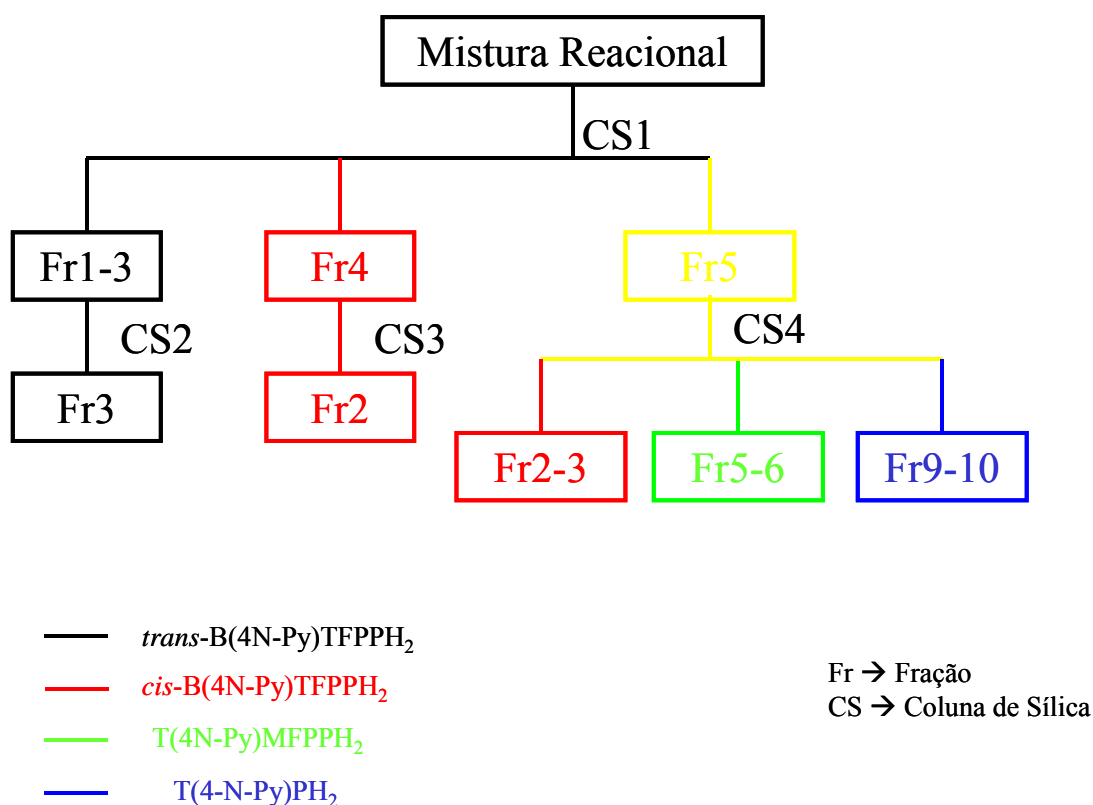


Figura 20: Fluxograma de separação da segunda síntese das porfirinas.

III.4.6) Purificação das porfirinas base livre pentafluorofenil e 4-N-piridil substituídas obtidas na segunda síntese.

No fluxograma apresentado na Figura 20 mostra como as porfirinas foram separadas na CS1. Pela CCD observou-se que as porfirinas obtidas na CS1 estavam impuras. As purificações das frações que continham as porfirinas de interesse *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂ e T(4-N-Py)PH₂ foram feitas em 3 colunas de sílica (CS2 a CS4 Tabela 4), representadas na Figura 20. O procedimento utilizado para todas as colunas foi o mesmo descrito no item III.4.2.

Tabela 4: Purificação das porfirinas *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂, T(4-N-Py)PH₂

Coluna de Sílica	Diametro	Altura (cm)	Eluente	Frações recolhidas
CS2	4,0	30	DCM	1
			10% ACT em DCM	2
			20% ACT em DCM	3
			30% ACT em DCM	4
CS3	4,0	30	30% ACT em DCM	1
			40% ACT em DCM	2
			50% ACT em DCM	3
CS4	4,0	30	40% ACT em DCM	1
			50% ACT em DCM	2-3
			60% ACT em DCM	4
			70% ACT em DCM	5-6
			80% ACT em DCM	7-9
			90% ACT em DCM	10-11

As eluições foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis e CCD. Os solventes /misturas de solventes utilizados foram estabelecidos previamente através de testes em CCD em sílica. As condições da eluição das porfirinas são apresentadas na Tabela 4. Para todas as colunas utilizou-se sílica gel 230-400 mesh. Os solventes utilizados foram DCM, ACT, MeOH em diferentes proporções (Tabela 4).

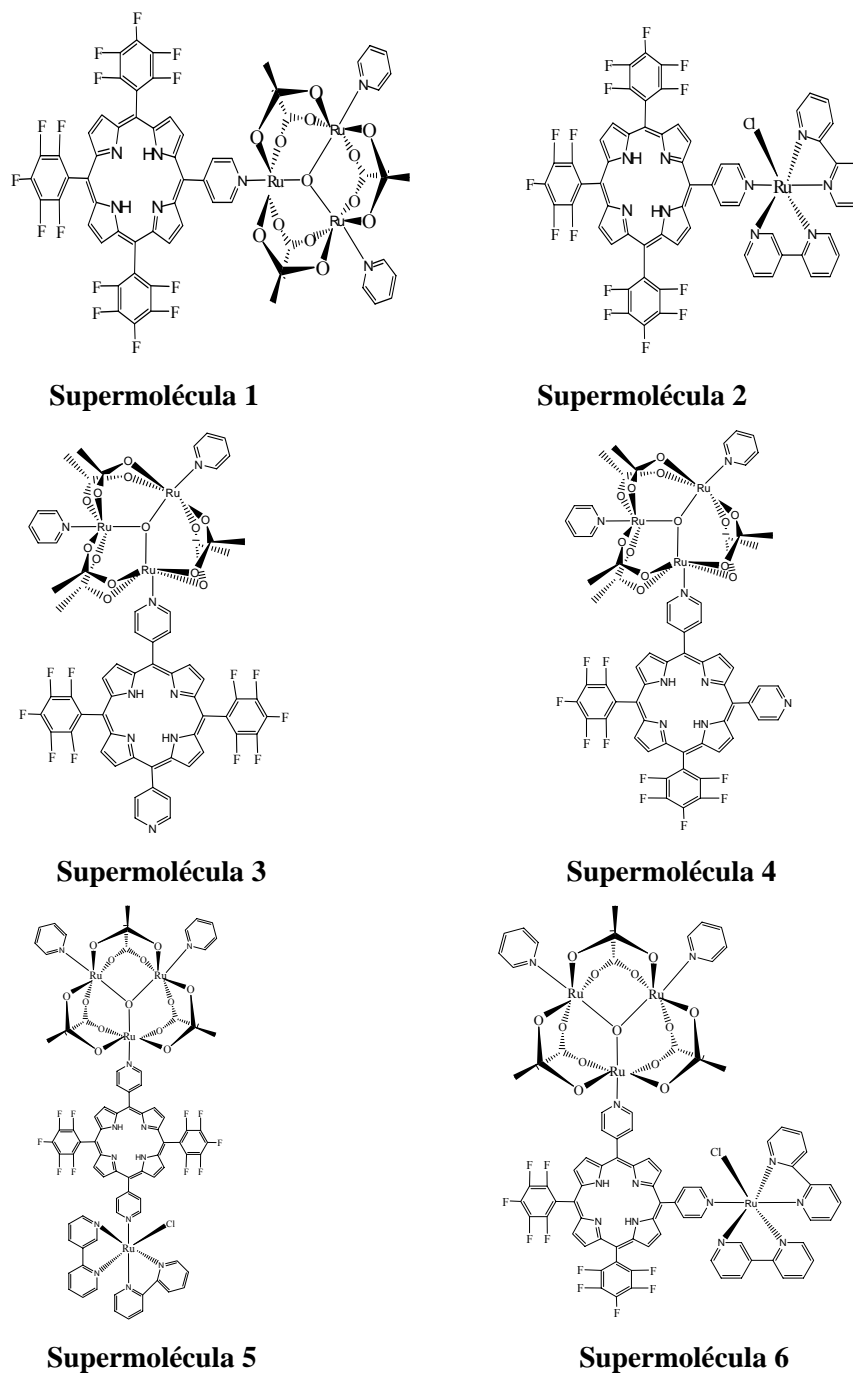
Obteve-se 79 mg da porfirina da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, 182 mg da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, 315 mg da porfirina T(4-N-Py)MFPPH₂ e 23 mg da porfirina T(4-N-Py)PH₂.

A análise elementar da porfirina T(4-N-Py)MFPPH₂ foi feita no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química – USP, encontrou-se os seguintes valores (os valores calculados estão entre parênteses): para a porfirina T(4-N-Py)MFPPH₂.2H₂O %C: 65,56 (66,20), % N: 12,94 (13,18), %H: 3,54 (3,53). Os valores obtidos são compatíveis com os calculados. As outras porfirinas já foram caracterizadas por análise elementar e nesta etapa do desenvolvimento do projeto estas porfirinas foram caracterizadas somente por comparação dos valores de R_f e por ressonância magnética nuclear (RMN).

III.5) Síntese e purificação de supermoléculas

III.5.1) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (Supermolécula 1, Figura 21).

Em um balão de 250 mL dissolveram-se 101 mg da porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂ (1,1 x 10⁻⁴ mol) em 10 mL de DCM e separadamente foi dissolvido 170 mg de cluster assimétrico [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆ (1,7 x 10⁻⁴ mol) em 40 mL de DCM. A proporção utilizada foi de 1,5:1 (cluster/porfirina). A solução de cluster foi introduzida no balão de 250 mL onde estava a porfirina dissolvida. A reação foi feita em temperatura ambiente sob condições aeróbicas e teve duração de 82 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a formação de um sólido de cor roxa. Obteve-se 260 mg de produtos. A purificação dos produtos foi feita através de coluna cromatográfica em alumina neutra, utilizando procedimento já descrito no item III.4.2. Utilizou-se uma coluna de 19,5 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro. A eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Primeiramente foi utilizado DCM como eluente, depois foi adicionado gradativamente ACN, até que a proporção final no eluente



Supermolécula 1: $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$.

Supermolécula 2: $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$.

Supermolécula 3: díade *trans*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$;

Supermolécula 4: díade *cis*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$;

Supermolécula 5: tríade *trans*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}\{Ru(bpy)_2Cl\}](PF_6)_2$;

Supermolécula 6: tríade *cis*- $[B(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}\{Ru(bpy)_2Cl\}](PF_6)_2$.

Figura 21: Representação da estrutura das novas supermoléculas.

fosse de 20% de ACN em DCM. Esta coluna cromatográfica teve 5 frações eluídas, sendo que a fração 1 foi descartada. O possível composto de interesse foi eluído nas frações 2 a 4. Nesta coluna não foi possível acompanhar a eluição das frações através de lâmpada de ultravioleta porque quando o cluster se ligou à porfirina, houve uma supressão da luminescência, que é característica da porfirina. Obteve-se 198 mg do composto de interesse ($\eta = 90\%$). (MM=1862,2).

III.5.2) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ (Supermolécula 2, Figura 21) pelo método direto.

Em um balão de 250 mL dissolveram-se 49 mg da porfirina M(4-N-Py)TFFPH₂ ($5,5 \times 10^{-5}$ mol) em 10 mL de DCM e separadamente foi dissolvido 39 mg de complexo [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O ($8,0 \times 10^{-5}$ mol) em 40 mL de DCM. A proporção utilizada foi de 1,5:1 (complexo/porfirina). A solução de complexo foi adicionada ao balão de 250 mL onde estava a porfirina dissolvida. A reação foi feita em temperatura ambiente sob condições aeróbicas e teve duração de 90 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a formação de um sólido de cor roxa. Para a troca do contra-íon da díade a ser formada gotejou-se a solução da mistura reacional sob uma solução alcoólica saturada de NH₄PF₆ e deixou-se reagir por 2 horas Obteve-se 85 mg de um sólido.

A purificação do sólido foi feita através de coluna cromatográfica em alumina neutra. Utilizou-se uma coluna de 20 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro. A eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Primeiramente foi utilizado DCM como eluente e após um certo período foi adicionado gradativamente ACN, até que a proporção final no eluente fosse de 50% de ACN em DCM. Esta coluna teve 4 frações eluídas, sendo que as frações 1, 2 e 4 foram descartadas. O possível composto de interesse foi eluído na fração 3. Obteve-se 6 mg do composto de interesse ($\eta = 13\%$). (MM=1479,45).

III.5.3) Síntese e purificação da díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ (Supermolécula 2, Figura 21) através da formação do aqua complexo [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺.

O complexo [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺ foi preparado inicialmente utilizando-se o seguinte procedimento: dissolveu-se em um balão de 25 mL, 50 mg de [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (1,0 x 10⁻⁴ mol) em 5,5 mL de uma mistura DMF/EtOH 2:1, e acrescentou-se em seguida 2 mL de uma solução contendo 18 mg de AgNO₃ (1,1 x 10⁻⁴ mol) de AgNO₃. A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento brando (T = 50°C) por 30 minutos, levando à precipitação de AgCl. A mistura foi então filtrada num funil de placa sinterizada, através de uma camada de aproximadamente 1 cm de celite. A reação tem rendimento elevado, de modo que o filtrado (solução marrom) contém essencialmente o complexo [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺. Depois da filtração reduziu-se o volume da solução de aquacomplexo para aproximadamente 2 mL no evaporador rotatório, e posteriormente foi adicionado 1,5 mL de DCM. Em um outro recipiente dissolveu-se 91 mg da porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂ (1,0 x 10⁻⁴ mol) em 5 mL de uma mistura de DCM/DMF 4:1. Esta solução da porfirina foi adicionada sobre a solução do aqua complexo obtida acima. Após cerca de 30 minutos de agitação e aquecimento brando, o volume do solvente foi reduzido para aproximadamente 3 mL no evaporador rotatório. A solução foi então gotejada sobre uma solução aquosa concentrada de NH₄PF₆ para que houvesse a troca do contra íon, e filtrada num funil de placa sinterizada recoberta com uma camada de 2 cm de celite. O sólido foi lavado com água a fim de remover a fração de [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺ que não reagiu e o excesso de NH₄PF₆. Após a lavagem, a supermolécula do funil foi dissolvida com ACN, e o produto sólido foi obtido após remoção do solvente no evaporador rotatório.

Posteriormente o produto foi purificado em coluna de alumina neutra. Utilizou-se uma coluna de 15 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e a eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Utilizou-se DCM como eluente e após certo período foi adicionado gradativamente ACN, até que a proporção final no eluente fosse de 20% de ACN em DCM. Foram obtidas 4 frações eluídas, e o possível composto de interesse foi

eluído na fração 2, sendo as outras frações descartadas. Obteve-se 43 mg do produto ($\eta = 28 \%$). (MM=1479,45).

III.5.4) Síntese e purificação da díade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (Supermolécula 3, Figura 21).

Em um balão de 250 mL foi dissolvido 45 mg da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFFPH₂ ($5,6 \times 10^{-5}$ mol) em 5 mL de DCM e separadamente foram dissolvidas 51 mg de cluster assimétrico [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆ ($5,1 \times 10^{-5}$ mol) em 70 mL de DCM. O cluster assimétrico [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆ foi colocado em um funil de separação e foi gotejado lentamente sobre a solução de porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFFPH₂. A reação foi feita em temperatura ambiente, em condições aeróbicas e teve duração de 24 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a secura, com formação de um sólido (95 mg) de cor roxa.

Para purificar utilizou-se uma coluna cromatográfica em alumina neutra de 19 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se DCM (pré-selecionado por CCD). A eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Esta coluna teve 15 frações eluídas, sendo que na fração 1, recolheu-se porfirina sem reagir e as frações 2 a 7 e 14 foram descartadas. O possível composto de interesse foi eluído nas frações 8 a 13, e na fração 15 possivelmente foi eluída a tríade formada por uma molécula de porfirina com duas moléculas de clusters. Obteve-se 40 mg da díade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ ($\eta = 45 \%$) (MM=1769) (Supermolécula 3) e 13 mg da tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]₂(PF₆)₂ ($\eta = 9 \%$) (MM=2763).

III.5.5) Síntese e purificação da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (Supermolécula 4, Figura 21).

Em um balão de 250 ml foi dissolvido 50 mg da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFFPH₂ ($6,2 \times 10^{-5}$ mol) em 5 mL de DCM e separadamente foi dissolvida 57 mg de cluster assimétrico [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆

($5,1 \times 10^{-5}$ mol) em 70 mL de DCM. O cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ foi colocado em um funil de separação e foi gotejado lentamente sobre a solução de porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFFPH₂. A reação foi feita em temperatura ambiente, em condições aeróbicas e teve duração de 24 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a secura, com formação de um sólido (103 mg) de cor roxa.

Para purificar utilizou-se uma coluna cromatográfica de alumina neutra de 22,5 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se DCM (pré-selecionado por CCD), a eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Esta coluna cromatográfica teve 3 frações eluídas, sendo que na fração 1 recolheu-se porfirina sem reagir, a fração 2 foi descartada e no início da fração 3 houve um rachamento da coluna, o que impossibilitou a separação dos produtos de interesse. Como houve este problema, eluiu-se esta fração com ACN para que todos os compostos ainda restantes na coluna fossem removidos. A fração 3 foi rotaevaporada para que pudesse ser feita uma nova purificação. A nova coluna cromatográfica teve 18 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se DCM novamente. Esta nova coluna teve 5 frações eluídas, sendo que o possível composto de interesse foi eluído na fração 1, as frações 2 à 4 foram descartadas e na fração 5, possivelmente foi eluída a tríade formada por uma molécula de porfirina com duas moléculas de cluster. Obteve-se 40 mg da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ ($\eta = 31\%$) (MM=1769) (supermolécula 4) e 9 mg da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]₂(PF₆)₂ ($\eta = 6\%$) (MM=2763).

III.5.6) Síntese e purificação da tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ (Supermolécula 5, Figura 21) através da formação do aqua complexo [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺.

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$ foi preparado inicialmente utilizando-se o seguinte procedimento: Dissolveu-se em um balão de 50 mL, 12 mg de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol) em 20 mL de ACN, e acrescentou-se em seguida 2mL de uma solução contendo 3,7 mg de AgNO₃ ($2,2 \times 10^{-5}$ mol) de AgNO₃. A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento brando (T = 50°C) por 30 minutos, levando à precipitação de

AgCl. A mistura foi então filtrada num funil de placa sinterizada, através de uma camada de aproximadamente 1 cm de celite. Aparentemente a reação teve rendimento elevado, de modo que o filtrado (solução marrom) deveria conter o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Depois da filtração reduziu-se o volume da solução de aquacomplexo para aproximadamente 7 mL no evaporador rotatório. Em um outro recipiente dissolveu-se 33 mg da díade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ ($1,85 \times 10^{-5}$ mol) em 10 mL de DCM. Esta solução da díade foi adicionada sobre a solução do aqua complexo obtida acima. Após cerca de 30 minutos de agitação e aquecimento brando, o volume do solvente foi reduzido para aproximadamente 5 mL no evaporador rotatório. A solução foi então gotejada sobre uma solução alcólica concentrada de NH_4PF_6 para que houvesse a troca do contra íon. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a secura, com formação de um sólido de cor preta.

Posteriormente o produto foi purificado em coluna de alumina neutra. Utilizou-se uma coluna de 20 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se 1% de EtOH em DCM (pré-selecionado por CCD). A eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Esta coluna teve 6 frações eluídas, sendo que na fração 1 recolheu-se a díade sem reagir, as frações 2 à 6 foram descartadas. Infelizmente não foi observada a eluição de fração com absorções em 300 nm e 414 nm simultaneamente, característica espectral correspondente ao possível composto de interesse. O fragmento $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ tem absorção característica próximo ao comprimento de onda de 300 nm e a porfirina tem absorção característica em 414 nm (Banda Soret). Discussão detalhada no item IV.2.

III.5.7) Síntese e purificação da tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}(\text{PF}_6)_2$ (Supermolécula 5, Figura 21) pelo método direto.

Em um balão de 25 mL dissolveu-se 38 mg da díade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ ($2,1 \times 10^{-5}$ mol) em 5 mL de DCM e em seguida acrescentou-se 5 mL de uma solução de 12 mg do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ($2,5 \times 10^{-5}$ mol) em DCM. As soluções da díade e do complexo foram colocadas no balão para que houvesse a reação. Esta foi feita com aquecimento brando, em condições aeróbicas e teve

duração de 48 horas sob agitação magnética. A solução foi então gotejada sobre uma solução alcoólica concentrada de NH_4PF_6 para que houvesse a troca do contra íon e, depois de 2 horas, a solução foi rotaevaporada até *secura*, com formação de um sólido de cor preta.

Posteriormente o produto foi purificado em coluna de alumina neutra. Utilizou-se uma coluna de 19,5 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se 1% de EtOH em DCM (pré-estabelecido por CCD) e a eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Esta coluna teve 4 frações eluídas, sendo que na fração 1 recolheu-se a díade sem reagir, as frações 2 e 4 foram descartadas. O possível composto de interesse foi eluído na fração 3. Obteve-se 3,4 mg da tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ ($\eta = 6\%$) (MM=2520).

III.5.8) Síntese e purificação da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ (Supermolécula 6, Figura 21) pelo método direto.

Em um balão de 15 mL dissolveu-se 20 mg da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ ($1,1 \times 10^{-5}$ mol) em 5 mL de DCM e em seguida acrescentou-se 5 mL de uma solução de 6,5 mg do complexo [Ru(bpy)₂Cl₂] ($1,4 \times 10^{-5}$ mol) em DCM. As soluções da díade e do complexo foram colocadas no balão para que houvesse a reação. Esta foi feita com aquecimento brando, em condições aeróbicas e teve duração de 48 horas sob agitação magnética. A solução foi então gotejada sobre uma solução alcoólica concentrada de NH_4PF_6 para que houvesse a troca do contra íon e, depois de 2 horas, a solução foi rotaevaporada até a *secura*, com formação de um sólido de cor preta.

Posteriormente o produto foi purificado em coluna de alumina neutra. Utilizou-se uma coluna de 19,5 cm de altura com 2,6 cm de diâmetro e como eluente utilizou-se 1% de EtOH em DCM (pré-selecionado por CCD) e a eluição foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e CCD. Esta cromatografia teve 4 frações eluídas, sendo que na fração 1 recolheu-se a díade sem reagir, as frações 2 e 4 foram descartadas. O possível composto de interesse foi eluído na fração 3. Nesta coluna não foi possível acompanhar a

eluição das frações através de lâmpada de ultravioleta porque, quando o cluster se ligou à porfirina, houve uma supressão da luminescência, característica da porfirina. Obteve-se 8,3 mg da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ ($\eta = 30\%$) (MM=2520).

III.6) Tratamento de Resíduo

III.6.1) Recuperação da sílica SiO₂

Para a recuperação da sílica utilizou-se MeOH e ETOH para lavar a sílica até que a mesma ficasse límpida, em seguida lavou-se algumas vezes com água destilada. Preparou-se então uma solução de KMnO₄ 3% e deixou-se a sílica em solução por aproximadamente 3 dias agitando esporadicamente.

Passados os 3 dias, agitou-se a sílica com Ácido Oxálico 3% e um pouco de HCl 3% a fim de abaixar o pH da solução para aproximadamente 1, utilizando como uma fonte alternativa HCl concentrado adicionado lentamente na solução.

Em seguida lavou-se novamente com água destilada até a obtenção de pH neutro filtrando-se a vácuo para maior rapidez. Secou-se em estufa (110 – 120 °C) por 24 horas para em seguida peneirar.

A sílica recuperada é utilizada pelo grupo para pré-purificação de síntese de porfirinas.

III.6.2) Recuperação de solventes (acetona, diclorometano)

→ Destilação dos solventes utilizados:

- DCM nas colunas de purificação
- ACT na lavagem das vidrarias

Os solventes são reutilizados após serem destilados.

III.7) Caracterização

III.7.1) Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos apresentados foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8453 Diode Array acoplado ao microcomputador HP Vectra ES/12 “Diode Array” na região de 300 nm a 800 nm em soluções de DCM com concentrações $\sim 10^{-5}$ mol.L⁻¹, utilizando um cubeta de quartzo de 0,20 cm de caminho óptico.

III.7.2) Ressonância Magnética Nuclear ¹H e ¹⁹F

Os espectros de ¹H e ¹⁹F e COSY das porfirinas M(4-N-Py)TFPPH₂, *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂ e da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆, foram feitos em solução de clorofórmio deuterado. O espectro da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ foi feito em solução de acetonitrila deuterada. Os espectros de ¹H, ¹⁹F e COSY foram feitos com concentrações $\sim 10^{-2}$ mol.L⁻¹, os aparelhos de RMN utilizados foram: Bruker Advanced DPX-300, Bruker Advanced DRX-400 e Bruker Advanced DRX-500.

III.7.3) Cristalografia.

Toda a análise de difração de Raios-X foi feita em colaboração com a prof. Dra. Alba D. Q. Ferreira e a especialista em difração de Raios-X Sumitra Mukhopadhyay do Departamento de Química do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, MIT, USA

Os dados foram coletados usando um difratômetro Bruker SMART CCD (charge couple device) equipado com um criostato de nitrogênio KRYOFLEX BVT-AXS que opera a temperatura de 173 K. O cristal apropriado foi escolhido e montado em uma fibra de vidro usando o óleo Infineum V8512 e a graxa APIEZON-T. Os dados foram medidos usando varreduras de omega de 0.3° por frame por 30 segundos, tais que um hemisfério foi coletado. Foram coletados 1271 frames com uma definição máxima de 0.75 Å. Os primeiros 50 frames foram gravados para monitorar a deterioração do cristal. Os cristais usados para o estudo de difração não mostraram decomposição durante a realização do experimento. Os parâmetros de cela foram recuperados usando o software SMART⁶⁴ e

refinados usando o software SAINT⁶⁵ para todas as reflexões observadas. A redução dos dados foi executada usando o software SAINT. A estrutura foi resolvida pelo método direto usando o software SHELXS⁶⁶ e refinada pelo método dos mínimos quadrados no F² utilizando o software SHELXL⁶⁷ e incorporados no software SHELXTL⁶⁸. Todos os átomos da molécula, exceto os de hidrogênio, foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópico. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculados por métodos geométricos e refinados pelo modelo *riding*.

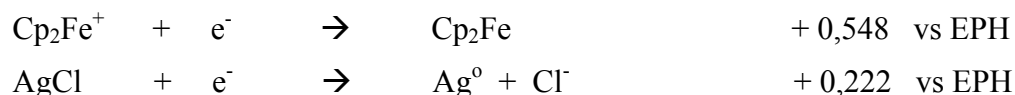
III.7.4) Voltametria Cíclica e Voltametria por Pulso Diferencial

As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas com Potenciostato/galvanostato AUTOLAB®, modelo PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador compatível.

Os voltamogramas das porfirinas foram obtidos a partir de soluções com concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em DMF pré-destilada $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em TBAPF₆, numa faixa de potencial que vai de $-1,5 \text{ V}$ até $+1,9 \text{ V}$, em três velocidades diferentes de varredura (50, 100 e 200 mV/ s). Os voltamogramas das supermoléculas foram obtidos em ACN nas mesmas condições acima, mas em concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

As análises foram efetuadas sob um fluxo de gás nitrogênio, mantido no interior da célula para garantir a realização do estudo em atmosfera inerte. Antes de cada experimento, cada solução foi desaerada por 5 minutos com a passagem de gás nitrogênio.

O sistema eletroquímico utilizado é constituído de uma célula de três eletrodos, o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar. O primeiro consiste em um disco de platina e é onde o processo redox ocorre, o segundo é um fio de prata mergulhado em solução saturada de AgCl como eletrodo de referência e o terceiro um fio de platina mergulhado em solução de TBAPF₆ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ACN como eletrodo auxiliar. Este eletrólito (TBAPF₆) foi escolhido por ser muito solúvel em solventes orgânicos, e confere alta condutividade para as soluções em estudo. Utilizou-se como padrão interno ferroceno (Cp₂Fe).



Após terminar todos os experimentos de eletroquímica para uma determinada molécula, era adicionado uma pequena quantidade de ferroceno na célula eletroquímica e realizava-se um novo experimento, isto era necessário para se conhecer os valores de $E_{1/2}$ no sistema em questão, assim pode-se fazer a correção dos valores experimentais obtidos.

Para a realização dos experimentos de voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizou-se DMF como solvente. Todos os potenciais foram convertidos para escala de EPH (eletrodo padrão de hidrogênio) pela adição de 0,222 V aos dados experimentais obtidos para as porfirinas $M(4-N-Py)TPPH_2$, *trans*- $B(4-N-Py)BPPH_2$, *cis*- $B(4-N-Py)BPPH_2$ e $T(4-N-Py)MPPH_2$, o valor experimental obtido para o Cp_2Fe no sistema usado para as porfirinas $M(4-N-Py)TPPH_2$ e *cis*- $B(4-N-Py)BPPH_2$ foi de 0,692 V (vs EPH), para a porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BPPH_2$ foi de 0,711 V (vs EPH) e para a porfirina $T(4-N-Py)MPPH_2$. Como o valor teórico para o Cp_2Fe é de 0,548 V (vs EPH), fez-se a correção dos valores experimentais subtraindo o valor de 0,144 V dos potenciais obtidos para as porfirinas $M(4-N-Py)TFPPH_2$ e *cis*- $B(4-N-Py)BPPH_2$, subtraiu-se o valor de 0,163 V dos potenciais obtidos para a porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BPPH_2$ e subtraiu-se o valor de 0,145 V dos potenciais obtidos para a porfirina $T(4-N-Py)MPPH_2$.

Para a análise das supermoléculas foi adotado o mesmo procedimento realizado para as porfirinas. Os experimentos foram feitos em ACN. Todos os potenciais obtidos para as díades $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ e $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ foram convertidos para escala de EPH, o valor experimental obtido para o Cp_2Fe no sistema usado para a díade $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ foi de 0,633 V (vs EPH) e para a díade $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ foi de 0,646 V (vs EPH). fez-se a correção dos valores experimentais subtraindo o valor de 0,102 V dos potenciais obtidos para díade $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ e para a díade $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ fez-se a correção dos valores experimentais subtraindo o valor de 0,124 V dos potenciais obtidos.

III.7.5.) Espectrometria de massa

Os espectros de massa ESI MS das díades $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ e $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ foram obtidos em um aparelho Espectrômetro de Massas Brucker Q TOF, com fonte de eletrospray operando em modo positivo (ESI+). Os espectros de massa ESI MS e ESI MSMS das porfirinas *cis*- e *trans*-B(4-N-Py)BFFPH₂, das díades *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ e das tríades *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ foram obtidos em um aparelho Espectrômetro de Massas Q-TOF II, com fonte de eletrospray operando em modo positivo (ESI+). Temperatura da fonte e do gás de nebulização 80 e 200°C, respectivamente.

III.7.6) Ensaios Fotofísicos

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos a partir de soluções de porfirinas, díades e tríades (com concentrações $6,0 \times 10^{-6}$ mol/L) em DCM no espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2, utilizando-se uma célula de quartzo de 1,0 X 1,0 cm.

Pode-se calcular o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) de um composto, para isso é necessário que os experimentos sejam realizados nas mesmas condições experimentais (solvente, comprimento de onda, temperatura) e que seja conhecido o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) de um padrão (meso-tetrafenilporfirina (TPP, $\phi_{fl} = 0,099$)). Para isso é necessário conhecer o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos do estado excitado singlete (S_1). O primeiro é diretamente proporcional à absorbância no comprimento de onda de excitação. O segundo pode ser estimado calculando-se a integral das bandas de emissão. Assim, como o método é comparativo, basta calcular as razões entre o número de fótons absorvidos e emitidos pela amostra e pelo padrão e relacioná-los com o rendimento quântico do padrão, conforme a equação :

$$\Phi_X = \Phi_{\text{TPP}} \cdot \frac{\text{int}(x)}{\text{abs}(X)} \cdot \frac{\text{abs}(\text{TPP})}{\text{int}(\text{TPP})} \cdot \frac{\eta_{\text{TPP}}^2}{\eta_X^2}$$

onde, $\text{int}(x)$ e $\text{int}(\text{TPP})$ são os valores das integrais das bandas de fluorescência da amostra e do TPP; $\text{abs}(x)$ e $\text{abs}(\text{TPP})$ são suas respectivas absorvâncias no comprimento de onda de excitação e η_x^2 e η_{TPP}^2 os índices de refração das duas amostras. Para o caso das amostras estarem no mesmo solvente que o padrão, $\eta_x^2 = \eta_{\text{TPP}}^2$.

IV – Resultados e Discussão

IV.1) Síntese

IV.1.1) Síntese de porfirinas base livre 4-N-piridil substituídas e pentafluorofenil.

As sínteses das porfirinas $M(4-N-Py)TFPPH_2$, *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ e *cis*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ foram feitas através do método de Adler e Longo modificado. As modificações feitas neste método inclui a utilização de outros aldeídos, bem como, diferentes proporções entre os mesmos de acordo com a porfirina desejada. Esta síntese envolve a reação de condensação entre pirrol, pentafluorobenzaldeído e 4-piridilcarboxialdeído numa relação de 4:1,9: 2,1 respectivamente, em ácido propiônico sob refluxo a 150°C. A quantidade relativa de cada uma das porfirinas pode ser modulada pela variação da relação molar dos dois aldeídos utilizados. Nesta primeira síntese a proporção de pentafluorobenzaldeído foi um pouco menor do que a de 4-piridilcarboxialdeído porque o pentafluorobenzaldeído possui uma maior velocidade de ciclização e, portanto, um aldeído mais reativo⁶⁹. O objetivo é a obtenção de uma maior percentagem das porfirinas com um e dois grupos 4-piridis.

Foi feita uma segunda síntese das porfirinas base livre em virtude da pouca quantidade obtida da porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$ na primeira síntese realizada neste projeto. Novamente a síntese das porfirinas foi feita através do método de Adler e Longo modificado. A relação dos reagentes (pirrol/pentafluorobenzaldeído/4-piridilcarboxialdeído) utilizadas foi de 4:1,5:2,5, respectivamente. Nesta síntese a proporção de pentafluorobenzaldeído foi um pouco menor do que a de 4-piridilcarboxialdeído porque o objetivo foi a obtenção de uma maior percentagem da porfirina *trans*- $B(4-N-Py)BFPPH_2$.

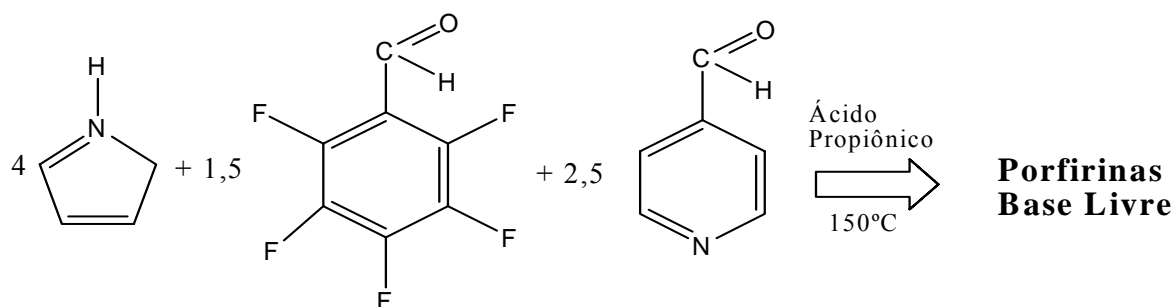


Figura 22: Síntese de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas pelo método modificado de Adler e Longo.

A reação foi monitorada através de registros de espectros de UV-Visível retirando alíquotas do meio reacional. Com este monitoramento foi possível verificar a efetiva formação da porfirina através do aumento da absorbância de sua banda Soret característica em 414 nm.

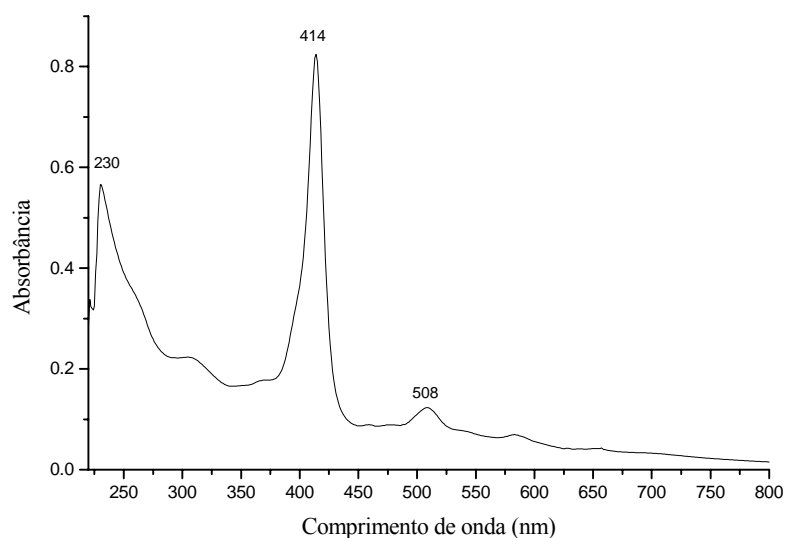


Figura 23: Espectro UV-Visível em DCM do meio reacional de porfirinas 4-N-piridil e pentafluorofenil substituídas (final da síntese).

Na primeira síntese tentou-se fazer uma pré-purificação utilizando mistura de solventes, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios. Na segunda síntese com EtOH conseguiu-se solubilizar muitos dos sub-produtos formados na síntese das porfirinas, e assim as purificações puderam ser feitas de forma mais ágil e mais fácil.

O inconveniente de fazer esta pré-purificação com EtOH foi que o rendimento das porfirinas ficou inferior ao da primeira síntese, mas há que se observar que a proporção dos aldeídos também foi modificada, então é difícil afirmar que este menor rendimento é devido a esta etapa no processo de purificação.

Como a proporção do 4-piridilcarboxialdeído foi aumentada, houve a formação das porfirinas T(4-N-Py)MFPPH₂ T(4-N-Py)PH₂ que na primeira síntese não haviam sido detectadas e as porfirinas TFPPH₂ e M(4-N-Py)TFPPH₂ que haviam sido formadas, desta vez não foram detectadas.

O rendimento da primeira síntese das porfirinas foi calculado após purificação, obteve-se um rendimento de 1,3 % da porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂, 1,0 % da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂ e 2,7 % da *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, portanto o rendimento total da síntese foi de 5,0 %. O rendimento da segunda síntese das porfirinas foi de 0,5% da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, 1,1 % da porfirina *cis*(4-N-Py)BFPPH₂ e 2,2 % da porfirina T(4-N-Py)MPPH₂ e 0,2 % da porfirina T(4-N-Py)PH₂, portanto o rendimento total da síntese foi de 4,0%.

IV.1.2) Síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (Supermolécula 1, Figura 21)

A síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ foi feita em condições semelhantes às estabelecidas para a síntese dos isômeros *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (item IV.1.4). A principal diferença nesta síntese está no fato da utilização de uma solução mais concentrada do cluster. Como a molécula M(4-N-Py)TFFPH₂ apresenta somente um sítio de coordenação, utilizou-se um excesso do cluster [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆ para tentar obter um maior rendimento da díade. O excesso utilizado foi de suma importância para que a reação tivesse um elevado rendimento. (η=90%).

Após o término da reação, fez-se uma CCD em alumina e pode-se perceber que havia porfirina e cluster sem reagir e duas manchas distintas. Por isso foi feita cromatografia em coluna de alumina para purificar os produtos da reação. Com esta cromatografia recolheram-se duas frações diferentes. A primeira fração por comparação de

R_f continha a porfirina e o cluster sem reagir, a segunda fração continha um composto com um R_f diferente da porfirina e do cluster. Para a elucidação deste composto foram registrados espectros de UV-Visível, RMN ¹H, RMN ¹⁹F, COSY e espectro de massa ESI MS. Após as análises pode-se confirmar que o composto sintetizado era a díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆.

IV.1.3) Síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ (Supermolécula 2, Figura 21)

Inicialmente para a síntese da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ foi feita a reação direta utilizando como reagentes a porfirina M(4-N-Py)TFFPH₂ e o complexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O. A proporção utilizada foi de 1,5:1 (complexo [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O /porfirina). A reação teve a duração de 90 horas sob aquecimento brando. Para a troca do contra-íon da possível díade formada gotejou-se a solução da mistura reacional sob uma solução alcoólica saturada de NH₄PF₆ e deixou-se reagir por 2 horas. Após o término da reação fez-se a purificação dos produtos através de coluna cromatográfica em alumina neutra utilizando como eluente várias proporções de ACN/DCM. Esta cromatografia teve 4 frações eluídas, sendo que as frações 1,2 e 4 foram descartadas porque pelo espectro de UV-Visível estas frações não apresentavam a banda Soret que é característica da porfirina. A fração 3 apresentava no espectro UV-Visível, as bandas Soret e bandas Q da porfirina, além de uma banda intensa em 296 nm que pode ser atribuída à transição interna π-π* da bipyridina coordenada ao íon rutênio(II). Esta fração foi caracterizada por técnicas de UV-Visível, RMN ¹H, RMN ¹⁹F, COSY e espectro de massa ESI MS. Pelas análises pode-se confirmar que a fração 3 continha o composto de interesse [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆. O rendimento desta síntese por este procedimento foi de 13 % portanto, considerado baixo.

Na busca de melhores resultados foi feita a coordenação do complexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O à porfirina M(4-N-Py)TFFPH₂ através do método que usa o aquacomplexo [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺ como reagente, porque o aqua complexo deve ser mais reativo do que o complexo [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O, devido ao fato do ligante H₂O ser mais lábil que o Cl⁻⁶³. A proporção utilizada foi de 1:1 (complexo [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O

/porfirina). A reação teve a duração de 30 minutos sob agitação e aquecimento brando. Para a troca do contra-íon da possível díade formada gotejou-se a solução da mistura reacional sob uma solução alcoólica saturada de NH_4PF_6 e deixou-se reagir por 2 horas. A troca do contra-íon foi feita com o intuito do composto formado ser solúvel em solventes orgânicos. Após o término da reação fez-se a purificação dos produtos através de coluna cromatográfica em alumina neutra utilizando como eluente várias proporções de ACN/DMF. Esta cromatografia teve 4 frações eluídas. Como a díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ já tinha sido sintetizada e caracterizada, o seu R_f era conhecido. Por comparação dos R_f e espectros de UV-Visível pode-se identificar que o composto de interesse estava na fração 2. Novamente para a elucidação da estrutura da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ foram registrados espectros de UV-Visível, RMN ^1H , RMN ^{19}F e espectro de massa ESI MS. Por este método obteve-se um rendimento de 28%.

IV.1.4) Síntese das díades *trans*- e *cis*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ (Supermoléculas 3 e 4, Figura 21)

As sínteses das díades *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ foram feitas com condições semelhantes estabelecidas para a síntese da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ (item IV.1.2). A proporção utilizada foi de 1:0,9 (complexo/porfirina). A reação foi feita em temperatura ambiente, em condições aeróbicas e teve duração de 24 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a *secura*, com formação de um sólido de cor roxa. Obteve-se 95 mg de produtos.

As principais diferenças nas sínteses das díades $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ está no fato de se usar uma solução diluída de cluster, esta solução foi gotejada lentamente sobre a solução de porfirina a fim de garantir um excesso local de porfirina, e utilizou-se um menor tempo de reação, isto foi feito com o intuito de minimizar a chance de formar uma tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$, visto que a reação de interesse é a mono substituição com formação da díade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$.

Após o término da reação, fez-se uma CCD em alumina e pôde-se perceber que havia porfirina, cluster sem reagir e duas manchas distintas (díade ou tríade). Foi feita uma coluna de alumina para purificar os produtos da reação. Foram recolhidas duas frações diferentes. Estas frações foram encaminhadas para o laboratório Thomson de Espectrometria de Massa (UNICAMP), sob responsabilidade do prof. Dr. Marcos N. Eberlin. Concluiu-se tratar da díade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (rendimento de 45 %) e da tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}₂](PF₆)₂ (rendimento de 9 %).

Para a síntese da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ adotou-se o mesmo procedimento descrito acima. A proporção utilizada foi de 1:0,8 (complexo/porfirina). A reação foi feita à temperatura ambiente, em condições aeróbicas e teve duração de 24 horas sob agitação magnética. Após o término da síntese, a solução foi rotaevaporada até a secura, com formação de um sólido de cor roxa. Obteve-se 103 mg de produtos que posteriormente foi purificado em coluna de alumina neutra, foram recolhidas duas frações, que foram identificadas por espectrometria de massa. O rendimento para esta díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ foi de 31 % e para a tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}₂](PF₆)₂ foi de 6 %. O menor rendimento para a díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ em relação à díade *trans*- pode estar relacionado com a utilização de uma menor proporção complexo/porfirina.

IV.1.5) Síntese das tríades *trans*- e *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂} {Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂.₂ (Supermoléculas 5 e 6, Figura 21)

Inicialmente para a síntese da tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}
{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ foi feita a reação utilizando como reagentes a díade *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ e o aquacomplexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺. A proporção utilizada foi de 1,2:1 (complexo [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O /porfirina). A reação teve a duração de 30 minutos sob agitação e aquecimento brando. Para a troca do contra-íon da possível díade formada gotejou-se a solução da mistura reacional sob uma solução alcoólica saturada de NH₄PF₆ e deixou-se reagir por 2 horas. Após o término da reação fez-se a purificação dos produtos através de coluna cromatográfica em alumina neutra.

Pela cromatografia e análise de UV-Vísivel ficou evidenciado que não houve a formação da tríade esperada. Fato este que pode estar associado ao pouco tempo de reação, meio reacional diluído ou, ao invés de ocorrido a coordenação de uma molécula de água ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, pode ter ocorrido a coordenação de acetonitrila $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})]$ e a estabilização do reagente.

Outra tentativa para a síntese da tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ foi fazer a reação direta utilizando como reagentes a díade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e o complexo de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$. A reação teve a duração de 48 horas sob aquecimento brando. Para a troca do contra-íon da possível tríade formada gotejou-se a solução da mistura reacional sob uma solução alcoólica de NH_4PF_6 e deixou-se reagir por 2 horas. Após o término da reação fez-se a purificação dos produtos através de coluna cromatográfica em alumina neutra. Pela cromatografia e análise de UV-Vísivel ficou evidenciado que poderia haver a formação da tríade esperada porque há uma fração que apresenta a banda Soret em 416 nm e uma banda em 296 nm característica do fragmento $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$. Esta fração foi encaminhada para o laboratório Thomson de Espectrometria de Massa (UNICAMP), sob responsabilidade do prof. Dr. Marcos N. Eberlin, a fim de ser identificada.

Para a síntese da tríade *cis*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ adotou-se o mesmo procedimento que a síntese da tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$. A purificação foi feita do mesmo modo da tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$. A tríade *cis*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ teve um rendimento de 30% a tríade *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$ teve um rendimento de 6%.

IV.2) Espectroscopia Eletrônica

O espectro eletrônico da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$, obtido em DCM é mostrado na Figura 24. Os espectros eletrônicos das outras porfirinas são mostrados na Figura 25. Percebe-se que, nesta série de porfirinas, há um pequeno deslocamento hipsocrômico no comprimento de onda da banda Soret e das bandas Q à medida que aumenta o número de substituintes pentafluorofenil na porfirina. Isto pode ser atribuído ao fato do grupo

pentafluorofenil remover a densidade eletrônica do anel e alterar a densidade eletrônica da porfirina⁷⁰, estabilizando os orbitais HOMO e, portanto, aumentando de maneira geral a energia das bandas. Este comportamento é coerente com os resultados de voltametria cíclica, que mostraram maior dificuldade na oxidação dos compostos à medida que aumentava a capacidade eletro-retiradora dos substituintes, conforme relatado por Kadish . Este substituinte tem uma pequena influência sobre o coeficiente de extinção molar das porfirinas, o que pode ser explicado pela restrição de rotação deste grupo.

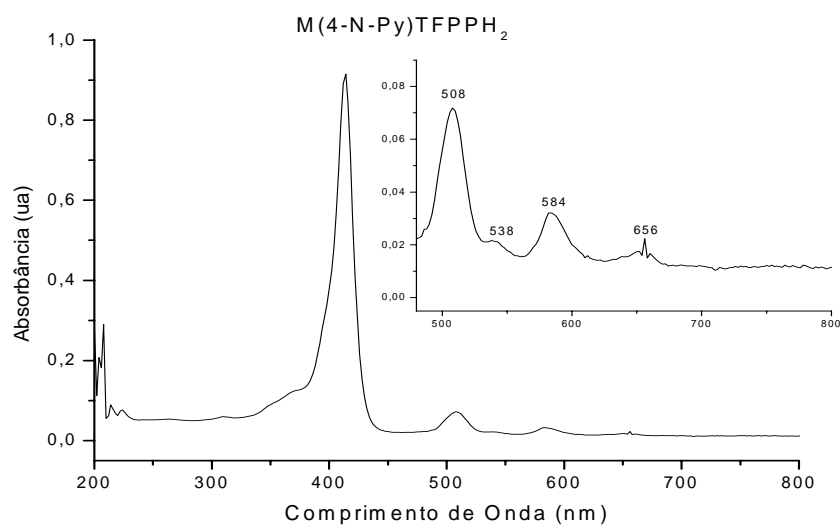


Figura 24: Espectro de UV-Visível de uma solução da porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂.

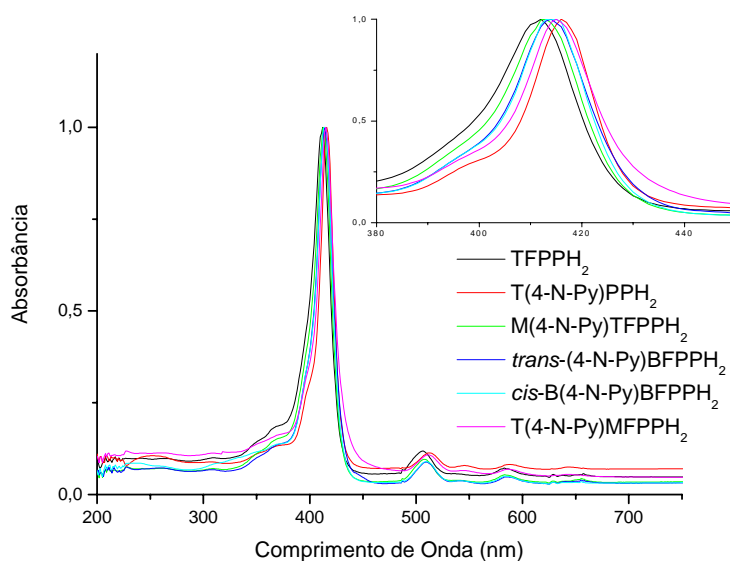


Figura 25: Espectro de UV-Visível da série de porfirinas.

A absorvidade molar da banda Soret é da ordem de $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esta banda é a escolhida para determinações espectrofotométricas de porfirinas. Os espectros UV-Visível das porfirinas $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$ (Figura 25), *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$, *cis*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$ e $\text{T}(4\text{-N-Py})\text{MFPPH}_2$ apresentaram um perfil característico de porfirinas base livre⁷¹, com banda Soret em torno de $\lambda = 414 \text{ nm}$ e as bandas na região visível em torno de $\text{Q}_{\text{y}(1,0)}$ 508 nm, $\text{Q}_{\text{y}(0,0)}$ 538 nm, $\text{Q}_{\text{x}(1,0)}$ 584 nm e $\text{Q}_{\text{x}(0,0)}$ 656 nm.

Os espectros UV-Visível das porfirinas $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$, *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$, *cis*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2$ e $\text{T}(4\text{-N-Py})\text{MFPPH}_2$ são do tipo phyllo, pois os grupos pentafluorofenil apresentam átomos de halogênios na posição *orto* e como já foi descrito acima, os átomos de halogênio na posição orto causam uma restrição na rotação do grupo pentafluorofenil.

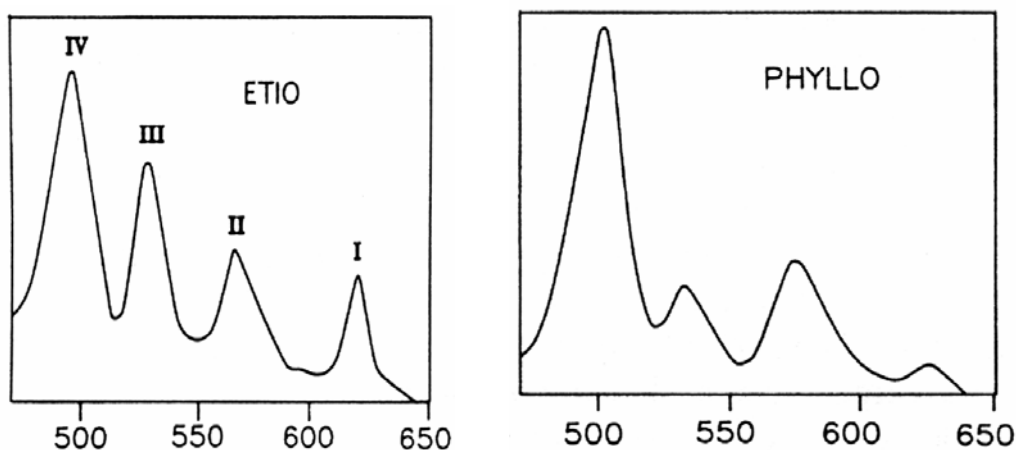


Figura 26: Espectros de porfirina base livre dos tipos etio e phyllo.

Calculou-se os valores de ϵ (absorvidade molar) das bandas observadas através da Lei de Beer-Lambert, os dados se encontram na tabela 5 que resume os dados de espectroscopia eletrônica de todas as moléculas sintetizadas.

Por espectroscopia eletrônica não é possível diferenciar uma porfirina da outra, por isso é necessário a utilização da técnica de ressonância magnética nuclear.

- 1 Porfirina TFPPH₂
- 2 Porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂
- 3 Porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂
- 4 Porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂
- 5 Porfirina T(4-N-Py)MFPPH₂
- 6 Porfirina T(4-N-Py)PH₂
- 7 Díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆
- 8 Díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆
- 9* Díade *trans*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆
- 10* Díade *cis*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆
- 11* Tríade *trans*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂} {Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂
- 12* Tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂} {Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂

Tabela 5: Comprimento de onda e logaritmo das absorvidades molares (log ε) das bandas das moléculas sintetizadas

Molécula	$\pi-\pi^*$	Soret	Q _{y(1,0)}	Q _{y(0,0)}	Q _{x(1,0)}	Q _{x(0,0)}	I.C.
1		412(5,4)	506(4,2)	541(3,3)	583(3,8)	649(3,0)	
2		413(5,4)	508(4,3)	540(3,4)	583(3,8)	649(3,2)	
3		414(5,3)	509(4,1)	540(3,4)	583(3,8)	649(3,1)	
4		415(5,4)	509(4,2)	541(3,4)	583(3,7)	649(2,8)	
5		416(5,4)	509(4,3)	541(3,6)	583(3,8)	649(3,1)	
6		416(5,4)	512(4,2)	546(3,8)	587(3,7)	648(3,2)	
7		414(5,2)	510(4,1)	538(3,5)	585(3,8)	655(3,7)	690(3,6)
8	296(4,5)	414(5,1)	509(4,2)	538(3,7)	585(3,7)	655(3,0)	
9		414(5,4)	510(4,4)	545(3,8)	587(4,0)	655(3,9)	691(3,9)
10		414(5,5)	510(4,4)	545(3,9)	587(4,1)	655(4,0)	691(4,0)
11	295(4,3)	416(4,8)	512(3,9)	548(3,5)	588(3,6)	650(3,4)	690(3,4)
12	296(4,4)	417(5,0)	511(4,0)	545(3,7)	587(3,7)	650(3,5)	691(3,5)

A coordenação de complexos [Ru(bpy)₂Cl]⁺ à *meso*-pentafluorofenil-piridil-porfirina acrescenta duas novas bandas ao espectro, como pode se observar na Figura 27.

A primeira banda em 296 nm pode ser atribuída à transição interna $\pi-\pi^*$ da bipyridina coordenada ao íon rutênio(II). A segunda banda do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ aparece em torno de 490 nm sob a banda Soret e pode ser atribuída à transição de transferência de carga rutênio(II) \rightarrow bipyridina ou a transferência de carga do rutênio (II) \rightarrow porfirina.

A porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$ coordenada ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ apresenta um aumento no ϵ da banda $\pi-\pi^*$ (296 nm) e uma diminuição no ϵ da banda Soret. Além disso, também foi observado um alargamento da banda Soret em relação à pentafluorofenil-piridilporfirinas Figura 27. A diminuição da banda Soret pode ser causada pela sobreposição da banda transferência de carga (MLCT) rutênio (II) \rightarrow bipyridina, que provoca seu alargamento e conseqüente diminuição de intensidade. Há um aumento de intensidade nas bandas $Q_{y(0,0)}$, $Q_{y(1,0)}$ que pode ser devido a uma contribuição da banda MLCT do complexo periférico, entretanto nas bandas $Q_{x(0,0)}$ e $Q_{x(1,0)}$ há uma pequena influência da banda MLCT do complexo de rutênio, por esse motivo sua intensidade mantém-se praticamente constante e semelhante as das pentafluorofenil-piridilporfirinas.

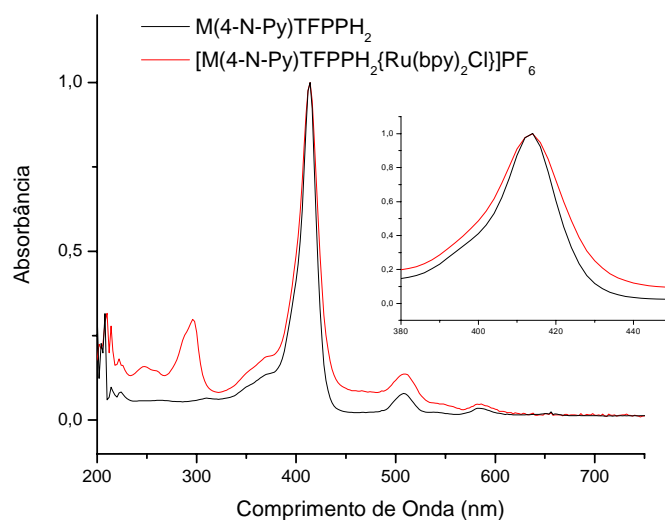


Figura 27: Espectro de UV-Vísivel da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ em comparação com a porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2$.

A coordenação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ não causa mudanças significativas no perfil dos espectros de UV-Vísivel (Figura 28 e Figura 29) das díades $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$, *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ em comparação com os espectros de UV-Vísivel das porfirinas

base livres. Há um alargamento da banda Soret e um aumento de intensidade das bandas Qy(1,0), Qy(0,0), Qx(1,0) e Qx(0,0), no comprimento de onda de 690 nm é possível identificar a transição intracluster (I.C.)⁷², em uma banda alargada.

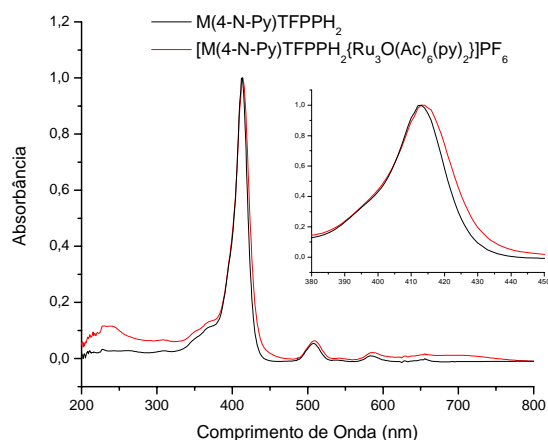


Figura 28: Espectro de UV-Visível da díade [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ em comparação com a porfírina M(4-N-Py)TFPPH₂.

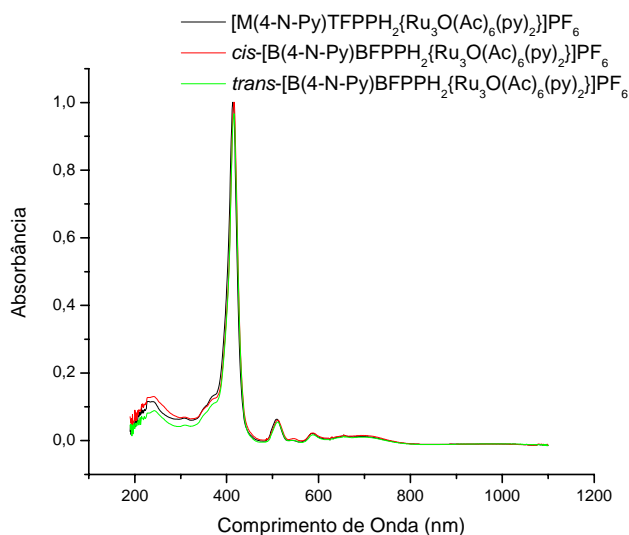


Figura 29: Espectro de UV-Visível das díades substituídas com o cluster [Ru₃O(Ac)₆(py)₂]⁺.

Os dados de espectroscopia eletrônica para as tríades *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)BFPFH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ (Figura 30) mostram que os espectros, de um modo geral, são apenas uma somatória do perfil espectral dos componentes, sugerindo ausência de comunicação eletrônica. As tríades apresentam duas bandas características do fragmento Ru(bpy)₂Cl⁺, como no caso da díade

$M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}PF_6$, uma banda em 296 nm que pode ser atribuída à transição interna $\pi-\pi^*$ da bipyridina coordenada ao íon rutênio(II). A segunda banda do complexo $[Ru(bpy)_2Cl]^+$ aparece na região de 490 nm e pode ser atribuída à transição de transferência de carga rutênio(II) \rightarrow bipyridina ou a transferência de carga do rutênio (II) \rightarrow porfirina. Uma banda característica do fragmento $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2]^+$ pode ser vista no comprimento de onda de 690 nm, que é devido à transição intracluster (I.C.). As tríades também apresentam uma banda Soret e quatro bandas Q, relativas às porfirinas. A banda Soret é ligeiramente alargada e tem sua intensidade diminuída como ocorre no caso de todas as díades.

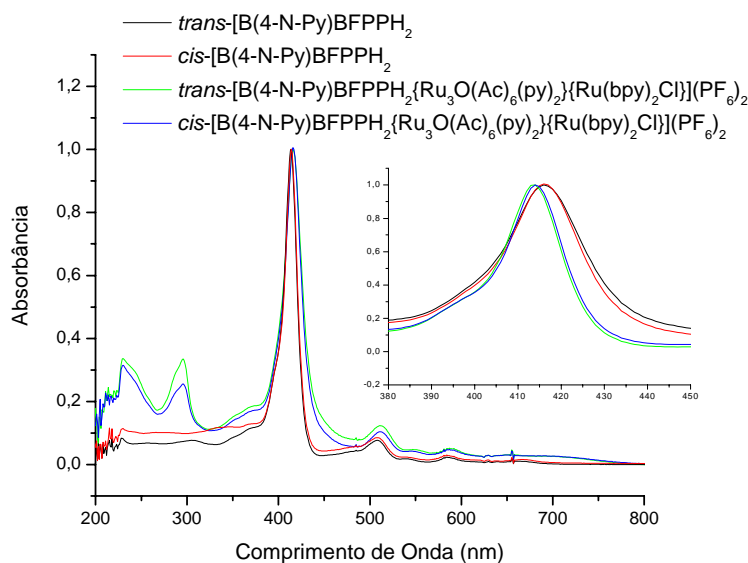


Figura 30: Espectro de UV-Visível comparativo das diferentes tríades obtidas com as respectivas porfirinas.

IV.3) Ressonância Magnética Nuclear

IV.3.1) Porfirinas

Fez-se a caracterização das porfirinas $M(4-N-Py)TFFPH_2$, $trans-B(4-N-Py)BFPPH_2$ e $cis-B(4-N-Py)BFPPH_2$ por RMN 1H , RMN ^{19}F e COSY e, para a porfirina $T(4-N-Py)MFPPH_2$, foram feitos apenas experimentos de RMN 1H , e COSY. Na Figura 31 estão representadas essas moléculas com as numerações para seus respectivos prótons e

núcleos de flúor. Nas Tabelas 6 e 7 encontram-se os valores de deslocamentos químicos (δ) dos prótons e núcleos de flúor de cada porfirina. Na Figura 32 estão representados os padrões básicos de RMN ^1H dos prótons H β -pirrólicos de porfirinas base livre. Os deslocamentos químicos, padrões e intensidades relativas dos sinais de RMN ^1H foram utilizados para atribuir a estrutura das porfirinas.

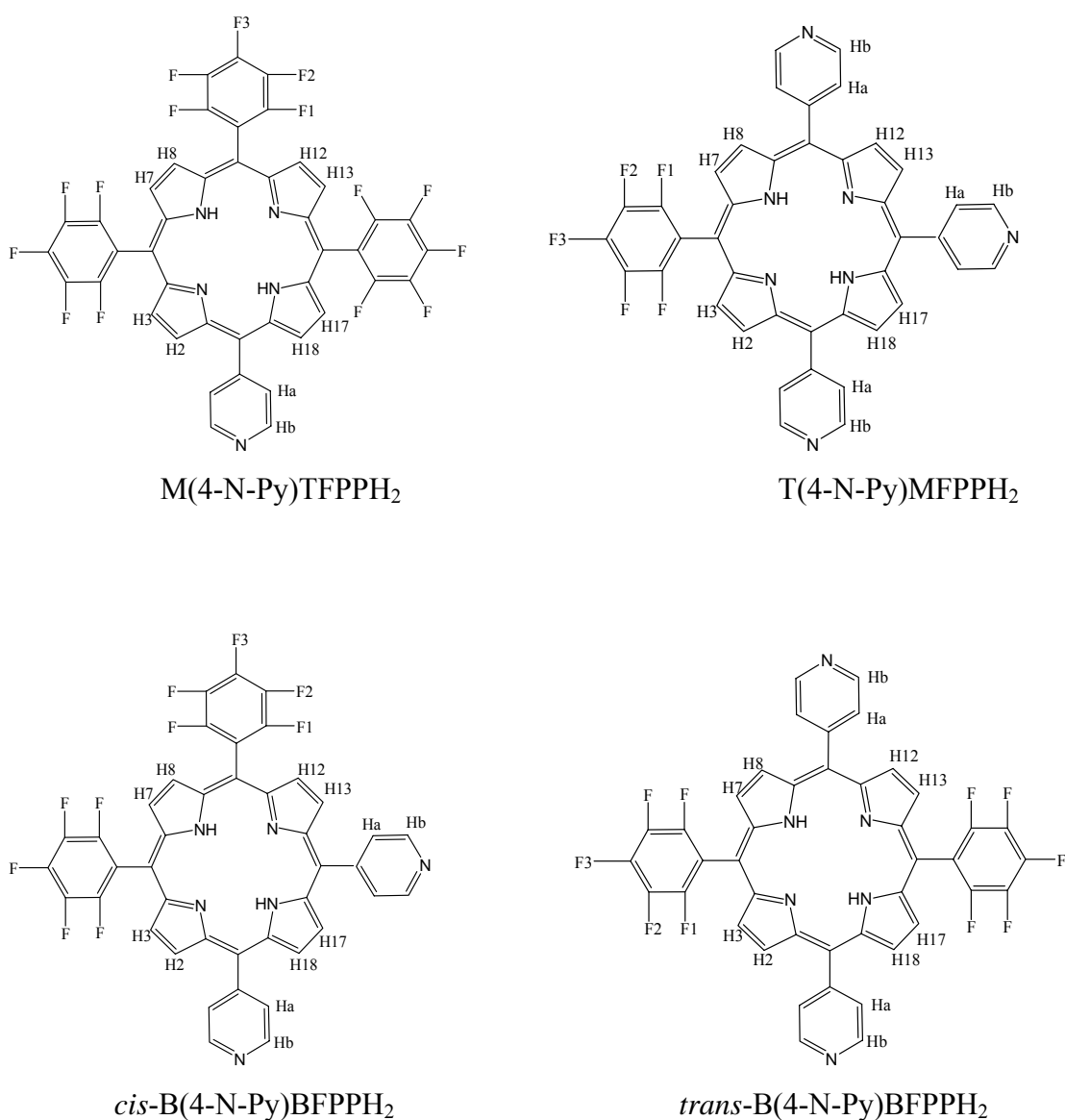


Figura 31: Esquema de numeração dos prótons das porfirinas.

Tabela 6: Atribuição tentativa dos espectros de RMN ^1H das porfirinas sintetizadas

Porfirina	H- β pirrólicos	H piridínicos	N-H
TFPPH ₂	8,82 s (8)	-	-2,93 s (2)
M(4-N-Py)TFPPH ₂	H ₂ , H ₁₈	8,87 (2) H _a	8,17 d (2)
	H ₃ , H ₇ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇	8,92 s (6) H _b	9,07 d (2)
<i>trans</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	H ₂ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₈	8,86 d (4) H _a	8,19 d (2)
	H ₃ , H ₇ , H ₁₃ , H ₁₇	8,92 d (4) H _b	9,08 d (2)
<i>cis</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	H ₁₇ , H ₁₈	8,85 (2)	
	H ₂ , H ₁₃	8,87 (2) H _a	8,17 d (2)
	H ₃ , H ₁₂	8,90 (2) H _b	9,08 d (2)
T(4-N-Py)MFPPH ₂	H ₇ , H ₈	8,92 (2)	
	H ₂ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇ , H ₁₈	8,87 s (6) H _a	8,17 d (2)
	H ₃ , H ₇	8,93 (2) H _b	9,08 d (2)

δ (CDCl₃) em ppm; referência TMS; (valor da integral, correspondendo ao número de prótons); s=singlete; d = duplete.

Tabela 7: Atribuição tentativa dos espectros de RMN ^{19}F das porfirinas sintetizadas.

Porfirina	F1	F2	F3
M(4-N-Py)TFPPH ₂	-137,5(6)	-162,4 (6)	-152,3 t (3)
<i>trans</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	-140,5(4)	-165,3(4)	-155,4 t (2)
<i>cis</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	-140,7(4)	-165,4(4)	-155,4 t (2)
Supermolécula 1	-137,5(6)	-162,4(6)	-152,3 t (3)
Supermolécula 2	-137,5(6)	-162,4(6)	-152,3 t (3)

δ (CDCl₃) em ppm; referência CF₃C₆H₅; (valor da integral, correspondendo ao número de prótons); t = triplete.

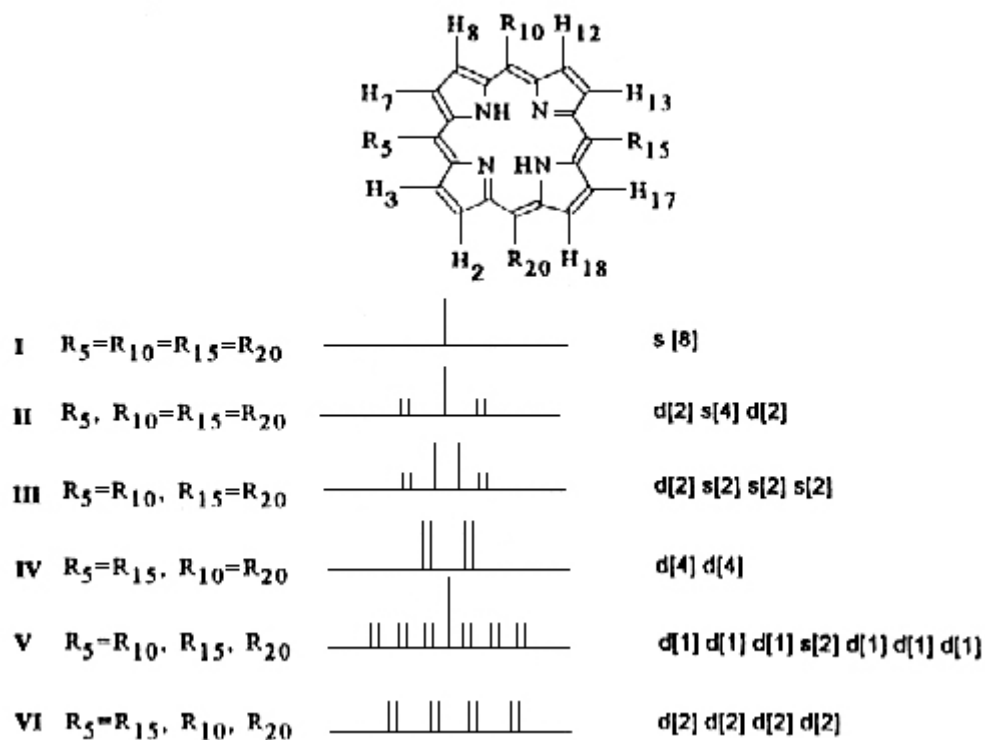


Figura 32: Padrões básicos para o espectro de RMN ^1H de prótons H β -pirrólicos⁷³.

Na Figura 33 pode-se fazer uma comparação dos espectros de RMN ^1H (região dos prótons H β -pirrólicos) das diferentes porfirinas obtidas na síntese. Os prótons piridínicos tem um padrão semelhante, a maior mudança ocorre com os prótons H β -pirrólicos, isto ocorre porque na série, as porfirinas apresentam simetrias diferentes, além desses prótons sofrerem diferentes efeitos indutivos dos grupos pentafluorofenil e piridil.

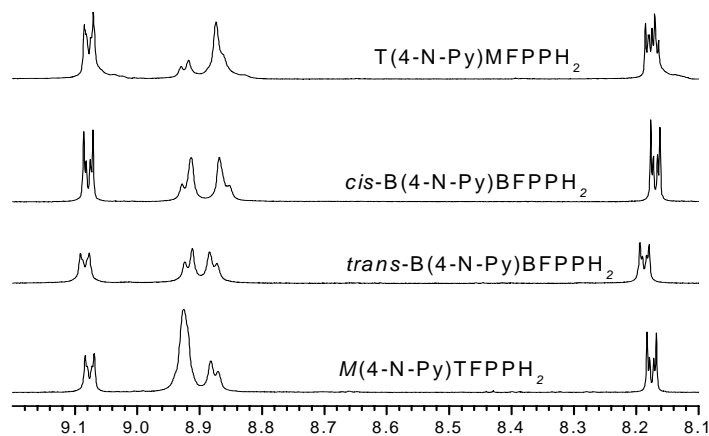


Figura 33: Comparação do RMN ^1H das série *meso*-pentafluorofenil-piridil-porfirina.

IV.3.1.1) M(4-N-Py)TFPPH₂

Observando o espectro de RMN ¹H da M(4-N-Py)TFPPH₂ (Figura 33) verifica-se a presença de quatro prótons piridínicos, o que é condizente com a sua estrutura. Baseando-se nos dados de RMN ¹H encontrados na literatura, fez-se a atribuição dos sinais referentes aos prótons H β -pirrólicos e piridínicos da M(4-N-Py)TFPPH₂.

De acordo com o relatado por Lindsay e colaboradores⁷⁴ e James e colaboradores atribui-se o duplete em $\delta = 8,17$ ppm aos prótons piridínicos H_a e o duplete em $\delta = 9,07$ ppm aos prótons piridínicos H_b. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio de que os prótons H_b seriam mais desprotegidos do que os prótons H_a, por se encontrarem ligados a um átomo de carbono vizinho a um átomo de nitrogênio piridínico, que possui caráter eletronegativo. Os prótons H_a e H_b apresentam a mesma constante de acoplamento $J_{(1,2)} = 5,81$ Hz e como pode ser visto através da Figura 36, estes prótons acoplam entre si, o que condiz com a estrutura proposta para esta molécula.

O padrão de RMN ¹H dos prótons H β -pirrólicos para o sistema R₅, R₁₀=R₁₅=R₂₀ (padrão II, Figura 32) prediz o aparecimento de um singlete e dois dupletos. No RMN de ¹H para as pentafluoro-piridil-porfirinas isto ocorre, mas há a sobreposição do singlete com um dos dupletos, isto pode ser observado em $\delta = 8,92$ ppm (Figura 33). Pela integração dos sinais e pelo fato que os prótons H₃, H₇, H₈, H₁₂, H₁₃, H₁₇ se encontrarem ligados mais próximos do grupo pentafluorofenil (grupo retirador de densidade eletrônica do macrociclo) do que os prótons H₂, H₁₈ pode-se afirmar que o sinal em $\delta = 8,92$ ppm corresponde aos prótons H₃, H₇, H₈, H₁₂, H₁₃, H₁₇ e que o sinal em $\delta = 8,86$ ppm corresponde aos prótons H₂, H₁₈, (Figura 33).

Os prótons mais protegidos que a molécula apresenta são os prótons internos do anel porfirínico. A grande diferença observada no deslocamento químico desses prótons é decorrente da forte influência do efeito de corrente do anel. Esse efeito proporciona uma acentuada blindagem e conseqüente deslocamento do sinal para regiões de baixa frequência (campo alto). Estes prótons (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -2,90$ ppm (Figura 34) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula.

No espectro de RMN ^{19}F utilizou-se como referência trifluorotolueno ($\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$). Observando-se o espectro de RMN ^{19}F da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$ (Figura 35, Tabela 7) e baseando-se em dados relatados na literatura⁷⁵, atribui-se o sinal em $\delta = -137,5$ ppm aos átomos de flúor em orto (F_1). O triplete em $\delta = -152,3$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição para (F_3) e o sinal em $\delta = -162,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição meta (F_2).

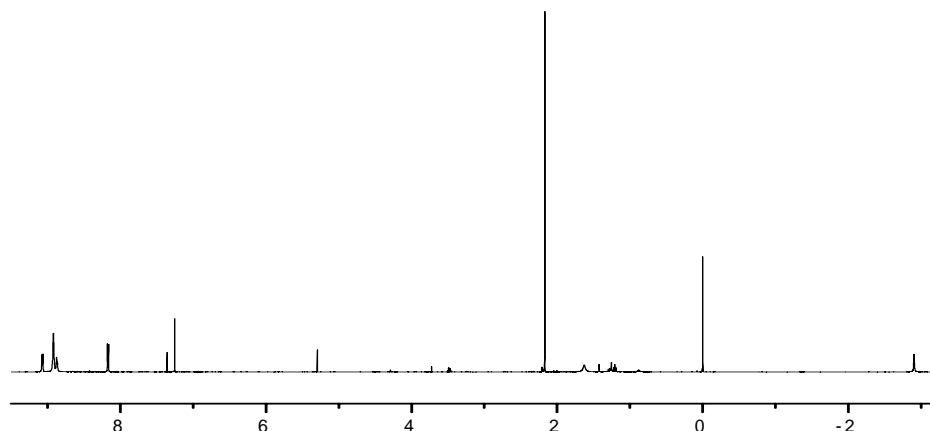


Figura 34: Espectro de RMN de ^1H da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$ em CDCl_3 .

Alguns sinais de impureza que aparecem nos espectros de RMN ^1H podem ser devido a utilização de CDCl_3 de uso comum no laboratório, pois pela análise elementar e pela espectrometria de massa os resultados estão de acordo com as estruturas das moléculas.

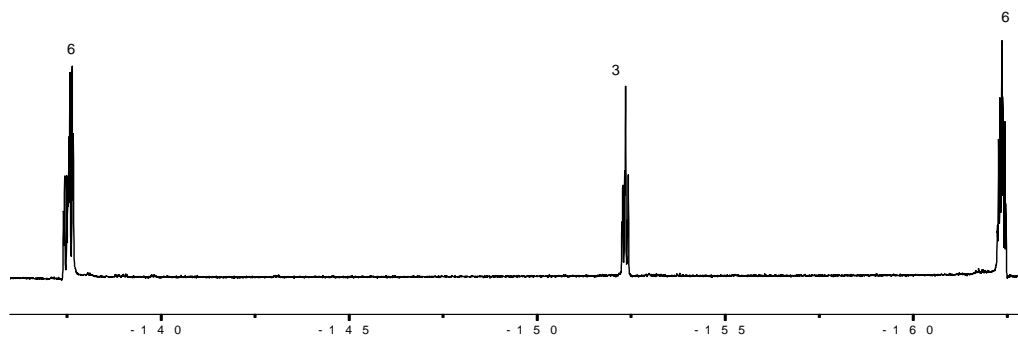


Figura 35: Espectro de RMN de ^{19}F da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$ em CDCl_3 .

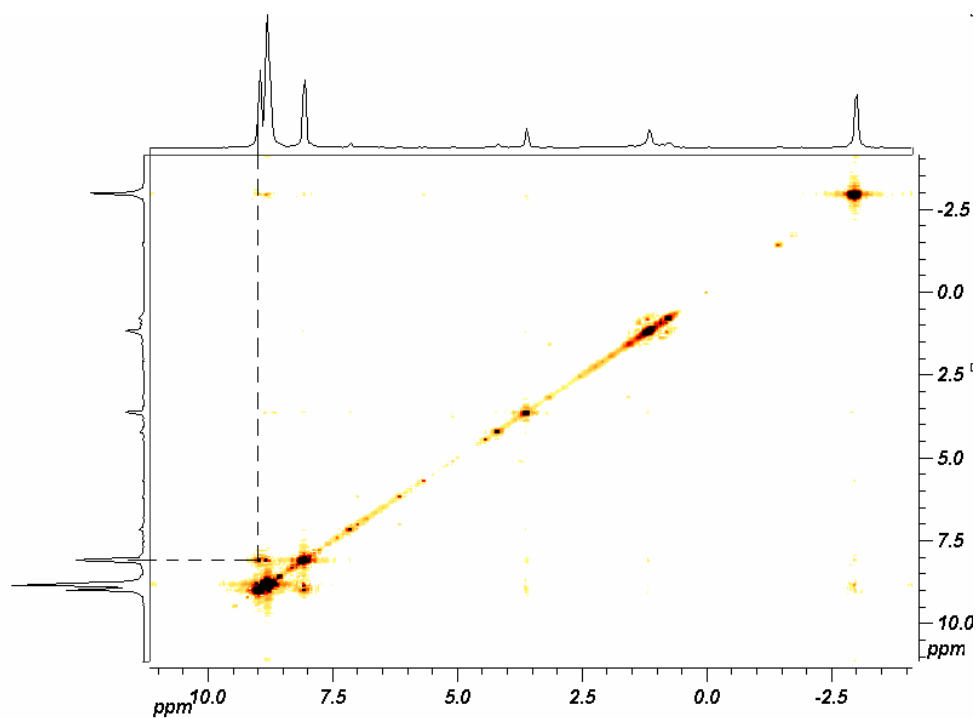


Figura 36: Espectro COSY da porfírina M(4-N-Py)TFPPH₂

IV.3.1.2) *cis*-B(4-N-Py)TFPPH₂

No espectro de RMN ¹H da *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂ (Figura 33) pode-se verificar a presença de oito prótons piridínicos, o que é condizente com a sua estrutura.

Como no caso da M(4-N-Py)TFPPH₂^{73, 74}, atribui-se o duplete em $\delta = 8,16$ ppm aos prótons piridínicos H_a e o duplete em $\delta = 9,07$ ppm aos prótons piridínicos H_b. Os prótons H_a e H_b apresentam a mesma constante de acoplamento $J_{(1,2)} = 5,81$ Hz e como pode ser visto através da Figura 39 estes prótons acoplam entre si, o que condiz com a estrutura proposta para esta molécula.

O padrão de RMN ¹H dos prótons H β -pirrólicos para o sistema R₅=R₁₀, R₁₅=R₂₀ (padrão III, Figura 32) prediz o aparecimento de dois singletos e dois dupletos. Há a sobreposição dos singletos com os dois dupletos, isto pode ser observado em $\delta = 8,92$ ppm e $\delta = 8,86$ ppm (Figura 33).

A molécula *cis*-B(4-N-Py)TFPPH₂ é assimétrica, tem simetria C_{2v} e proporciona quatro tipo de prótons H β -pirrólicos magneticamente diferentes (Figura 33). Os prótons H₇, H₈ são aqueles que se encontram entre os grupos pentafluorofenil, os prótons H₃, H₁₂ são aqueles que se encontram próximos aos grupos pentafluorofenil, os prótons H₁₇, H₁₈

são aqueles que se encontram entre os grupos piridil e os prótons H₂, H₁₃ são aqueles que se encontram próximos aos grupos piridil.

A atribuição dos sinais H β -pirrólicos (Figura 33) se baseia em que os prótons próximos ao substituinte pentafluorofenil, se encontrarem em região mais desprotegida do espectro em relação aos prótons próximos ao grupo 4-N-piridil, isto se deve ao efeito indutivo do anel pentafluoro, que remove densidade eletrônica do anel porfirínico devido à eletronegatividade dos átomos de flúor.

Os prótons mais protegidos que a molécula apresenta são os prótons internos do anel porfirínico. A grande diferença observada no deslocamento químico desses prótons é decorrente da forte influência do efeito de corrente do anel. Esse efeito proporciona uma acentuada blindagem e conseqüente deslocamento do sinal para regiões de baixa freqüência (campo alto). Estes prótons (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -2,88$ ppm (Figura 37) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula.

No espectro de RMN ¹⁹F utilizou-se como referência trifluorotolueno (CF₃C₆H₅). Observando-se o espectro de RMN ¹⁹F da porfírina *cis*-M(4-N-Py)TFFPH₂ (Figura 38, tabela 7) e baseando-se em dados relatados na literatura, atribui-se o sinal em $\delta = -140,5$ ppm aos átomos de flúor em orto (F₁). O triplete em $\delta = -155,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição para (F₃) e o sinal em $\delta = -165,3$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição meta (F₂).

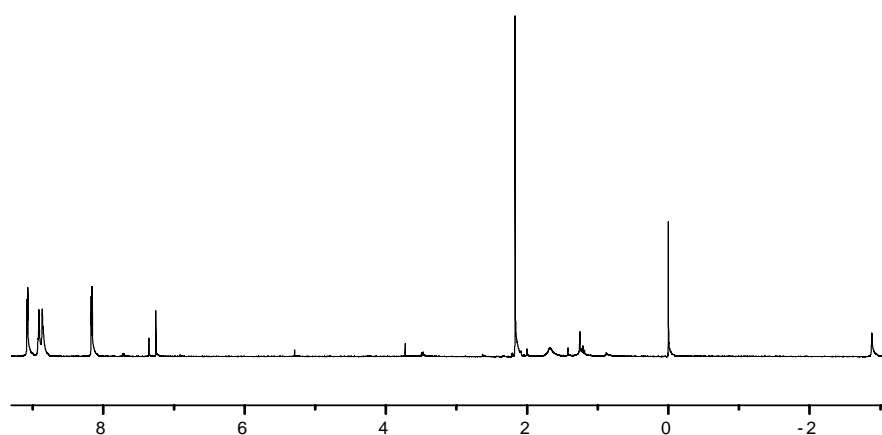


Figura 37: Espectro de RMN de ¹H da *cis*-B(4-N-Py)TFPPH₂ em CDCl₃.

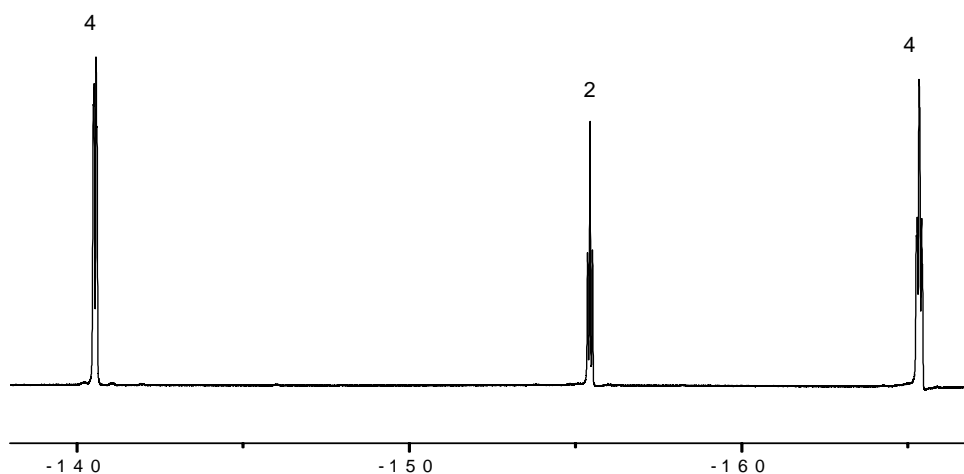


Figura 38: Espectro de RMN de ^{19}F da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂ em CDCl_3

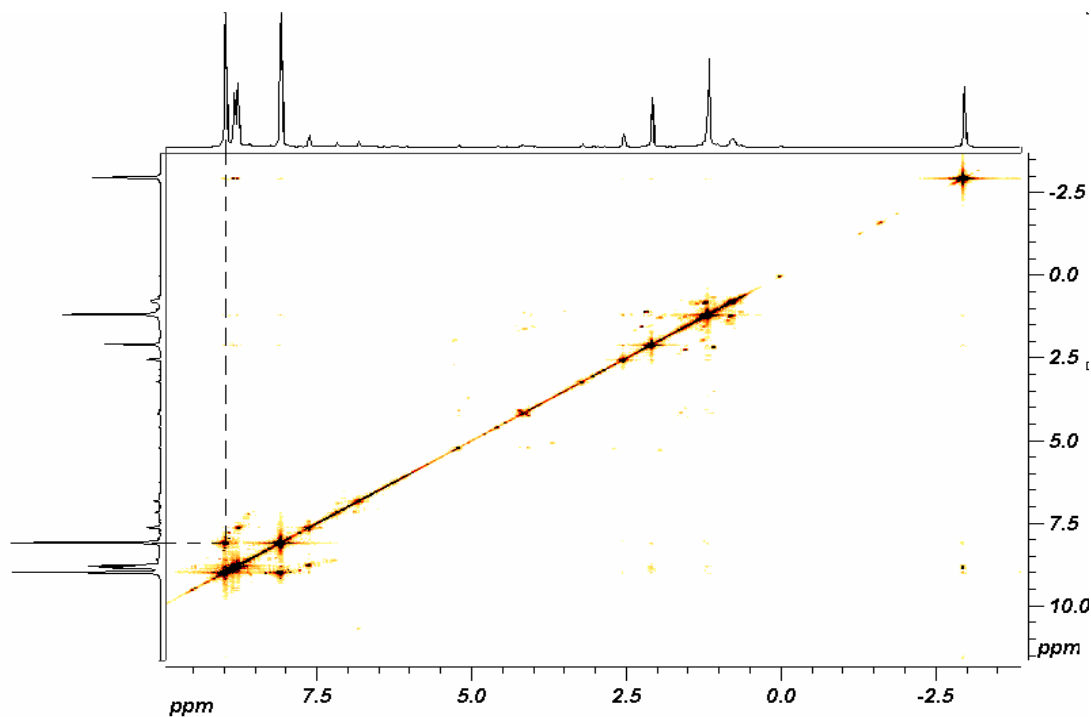


Figura 39: Espectro COSY da porfirina *cis*-B(4-N-Py)TFPPH₂

IV.3.1.3) *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂

No espectro de RMN ^1H da *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂ (Figura 33) também se pode verificar a presença de oito prótons piridínicos, o que é condizente com a sua estrutura.

Como no caso da M(4-N-Py)TFPPH₂ e da *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂^{73, 74}, atribui-se o duplete em $\delta = 8,18$ ppm aos prótons piridínicos H_a e o duplete em $\delta = 9,08$ ppm aos

prótons piridínicos H_b . Os prótons H_a e H_b apresentam a mesma constante de acoplamento $J_{(1,2)} = 5,81$ Hz e como pode ser visto através da Figura 42 estes prótons acoplam entre si, o que condiz com a estrutura proposta para esta molécula.

O padrão de RMN 1H dos prótons $H\beta$ -pirrólicos para o sistema $R_5=R_{15}$, $R_{10}=R_{20}$ (padrão IV Figura 32) prediz o aparecimento de dois dupletos, para a porfírina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂ este padrão pode ser observado em torno de $\delta = 8,90$ (Figura 33).

A molécula *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ é simétrica, tem simetria D_{2h} e proporciona dois tipos de prótons $H\beta$ -pirrólicos magneticamente diferentes. Os prótons H_3 , H_7 , H_{13} , H_{17} , são aqueles que se encontram próximos ao grupo pentafluorofenil e os prótons H_2 , H_8 , H_{12} , H_{18} são aqueles que se encontram próximos ao grupo 4-N-piridil.

Este fato permite atribuir os sinais em $\delta = 8,92$ ppm (tabela 6, Figura 33) aos prótons $H\beta$ -pirrólicos H_3 , H_7 , H_{13} , H_{17} e os sinais em $\delta = 8,86$ ppm aos prótons $H\beta$ -pirrólicos H_2 , H_8 , H_{12} , H_{18} , pois os prótons próximos ao substituinte pentafluorofenil, se encontrarem em região mais desprotegida do espectro em relação aos prótons próximos ao grupo 4-N-piridil, isto se deve ao efeito indutivo do anel pentafluoro, que remove densidade eletrônica do anel porfirínico devido à eletronegatividade dos átomos de flúor.

Os prótons mais protegidos que a molécula apresenta são os prótons internos do anel porfirínico. A grande diferença observada no deslocamento químico desses prótons é decorrente da forte influência do efeito de corrente do anel. Esse efeito proporciona uma acentuada blindagem e conseqüente deslocamento do sinal para regiões de baixa frequência (campo alto). Estes prótons (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -2,92$ ppm (Figura 40) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula.

Observando-se o espectro de RMN ^{19}F da porfírina *cis*-M(4-N-Py)TFPPH₂ (Figura 41, tabela 7) e baseando-se em dados relatados na literatura, atribui-se o sinal em $\delta = -140,7$ ppm aos átomos de flúor em orto (F_1). O triplete em $\delta = -155,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição para (F_3) e o sinal em $\delta = -165,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição meta (F_2).

O que se pode perceber pela análise de RMN 1H e RMN ^{19}F dos isômeros *cis*- e *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ que esta não é a melhor técnica para a identificação e

caracterização destes compostos, pois estes isômeros apresentam espectros de RMN ^1H e RMN ^{19}F semelhantes e de difícil interpretação. A melhor técnica para a caracterização destes compostos seria a análise por difração de Raios-X (item IV.3.1.4).

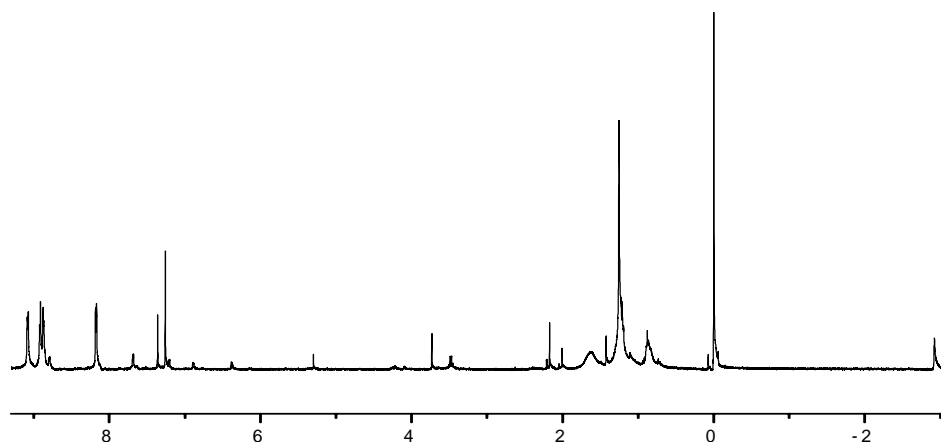


Figura 40: Espectro de RMN de ^1H da *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ em CDCl₃.

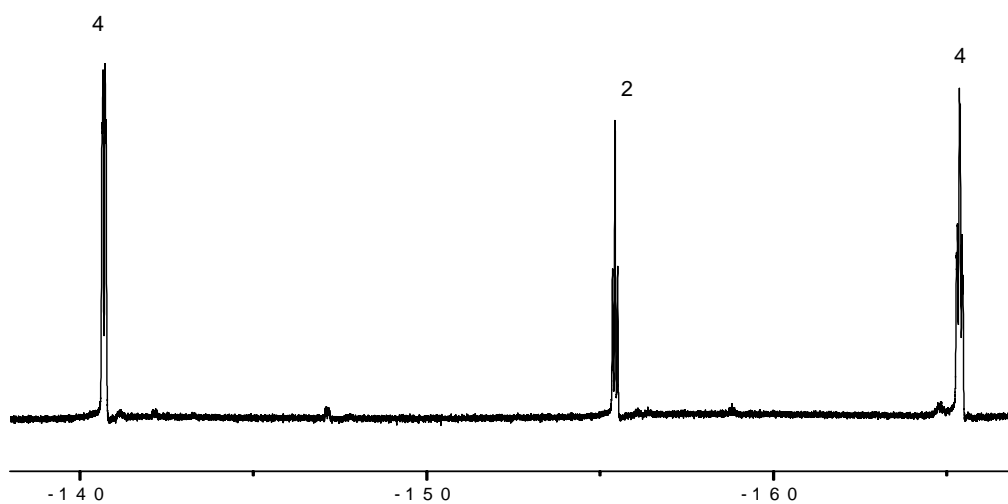


Figura 41: Espectro de RMN de ^{19}F da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFFPH₂ em CDCl₃.

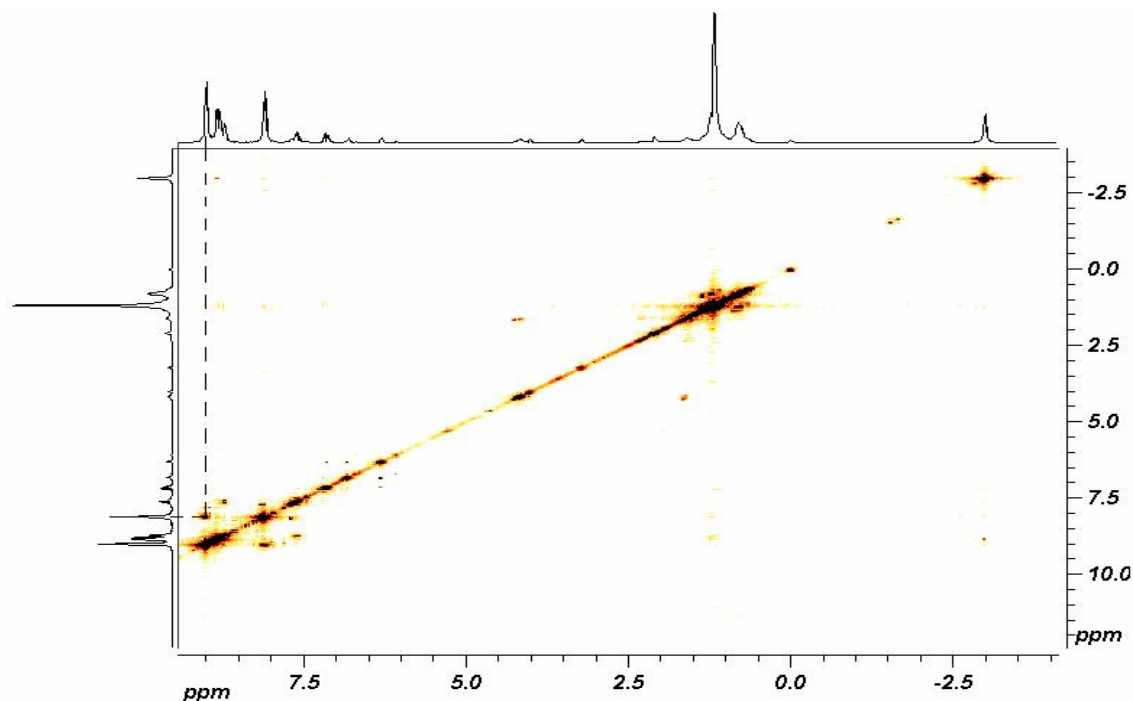


Figura 42: Espectro COSY da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂.

IV.3.1.4 T(4-N-Py)MFPPH₂

O espectro de RMN ¹H da T(4-N-Py)MFPPH₂ (Figura 33) indica a presença de quatro prótons piridínicos, o que é condizente com a sua estrutura. Baseando-se nos dados de RMN ¹H encontrados na literatura, fez-se a atribuição dos sinais referentes aos prótons H β -pirrólicos e piridínicos da T(4-N-Py)MFPPH₂.

Atribui-se o duplete em $\delta = 8,18$ ppm aos prótons piridínicos H_a e o duplete em $\delta = 9,08$ ppm aos prótons piridínicos H_b. Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio de que os prótons H_b seriam mais desprotegidos do que os prótons H_a, por se encontrarem ligados a um átomo de carbono vizinho a um átomo nitrogênio piridínico, que possui caráter eletronegativo. Os prótons H_a apresentam a constante de acoplamento $J_{(1,2)} = 5,81$ Hz (tabela 6), não foi possível determinar a constante de acoplamento dos prótons H_b porque o sinal relativo a estes prótons aparece na forma de um multiplete.

O padrão de RMN ¹H dos prótons H β -pirrólicos para o sistema R₅, R₁₀=R₁₅=R₂₀ (padrão II, Figura 32) prediz o aparecimento de um singlete e dois dupletos. Há a sobreposição do singlete com um dos dupletos, isto pode ser observado em $\delta = 8,87$ ppm

(Figura 33). Pela integração dos sinais e pelo fato que os prótons H₃, H₇ se encontrarem ligados mais próximos do grupo pentafluorofenil (grupo retirador de densidade eletrônica do macrociclo) do que os prótons H₂, H₈, H₁₂, H₁₃, H₁₇, H₁₈ pode-se afirmar que o sinal em $\delta = 8,93$ ppm corresponde ao próton H₃, H₇ e que o sinal em $\delta = 8,87$ ppm corresponde aos prótons H₂, H₈, H₁₂, H₁₃, H₁₇, H₁₈ (tabela 6, Figura 33).

Os prótons internos do anel porfirínico (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -2,90$ ppm (Figura 43) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula.

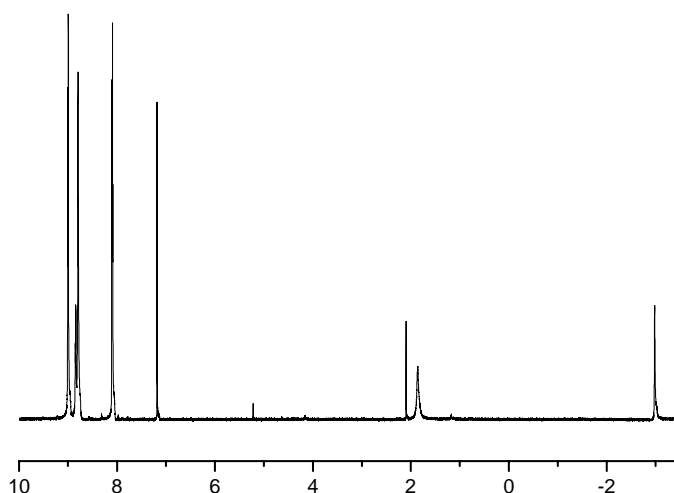


Figura 43: Espectro de RMN de ¹H da porfirina T(4-N-Py)MFFPH₂ em CDCl₃.

IV.3.2) Supermoléculas

Fez-se a caracterização das díades [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}PF₆ e [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru(bpy)₂Cl}PF₆ por RMN ¹H, RMN ¹⁹F e COSY. Nas Figura 44 e Figura 48 estão representadas as díades com as numerações para seus respectivos prótons e núcleos de flúor. Nas Tabela 8 e 9 encontram-se os valores de deslocamentos químicos (δ) dos prótons das díades. Os deslocamentos químicos, padrões⁷⁶, e intensidades relativas dos sinais de RMN ¹H e RMN ¹⁹F foram utilizados para atribuir as estruturas das díades. Já as tríades *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂} {Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ não foram caracterizadas por RMN ¹H porque a quantidade sintetizada foi insuficiente para se

fazer uma solução com concentração ideal para realização de experimento de RMN. Essas moléculas foram analisadas por espectrometria de massa.

IV.3.2.1 [M(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆

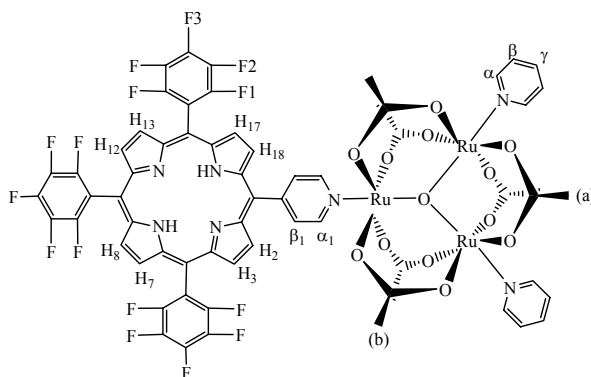


Figura 44: Representação da estrutura da díade. [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆.

Tabela 8: Atribuição tentativa dos espectros de RMN ¹H da díade [M(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆

H-β pirrólicos		H cluster		H ponte		N-H
		α	0,07 a (4)			
H ₂ , H ₁₈	8,14 d (2)	β	5,70 a (4)	α ₁	1,26 a (2)	
H ₃ , H ₁₇	8,63 d (2)	γ	6,38 t (2)	β ₁	6,60 a (2)	-3,17 s (2)
H ₇ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₃	8,83 s (4)	CH ₃ (a)	5,13 s (6)			
		CH ₃ (b)	4,98 s (12)			

δ (CDCl₃) em ppm; referência TMS; (valor da integral, correspondendo ao número de prótons); s=singlete; d = duplete; t= triplete; a= alargado.

Pelo fato da molécula $[M(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ ser uma molécula complexa, fez-se necessário o uso de técnicas de RMN 1H (1D) e COSY (bidimensional) para atribuição dos prótons da mesma. Os prótons mais protegidos que a molécula $[M(4-N-Py)BFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ apresenta são os prótons internos do anel porfirínico. Estes prótons (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -3,17$ ppm (Figura 45) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula.

A introdução da molécula de cluster adiciona 5 novos sinais aos espectros de 1H -RMN da supermolécula. O sinal das metilas dos acetatos coordenados ao cluster aparece duplicado, uma vez que há dois tipos de acetatos magneticamente diferentes: quatro vicinais e dois em posição trans em relação à porfirina. O deslocamento químico da metila $CH_3(a)$ é de $\delta = 5,13$ ppm e o da outra metila é $\delta = 4,98$ ppm (Figura 45).

Para os prótons (α , β , γ) da piridina do cluster, são esperadas duas manchas de correlação no espectro COSY ($\alpha - \beta$ e $\beta - \gamma$) (Figura 47). Esta correlação é encontrada e sabe-se que os prótons α sofrem uma maior blindagem devido à anisotropia paramagnética do centro $[Ru_3O]$, que contém um elétron desemparelhado. Esse efeito pode manifestar-se através de dois mecanismos; o primeiro é chamado de pseudocontato e envolve uma interação dipolar através do espaço, que, portanto decresce com a distância⁷⁷. Por outro lado, esta interação depende também da orientação relativa dos núcleos observados e do centro paramagnético, promovendo deslocamentos tanto para campo mais alto quanto para campo mais baixo. Outro aspecto que merece nota é o alargamento observado para os núcleos em posição α , que também ocorre em função da relaxação rápida destes núcleos através da interação com o elétron desemparelhado. O próton α apresenta sinal em $\delta = 0,07$ ppm (Figura 45) e pelo espectro COSY (Figura 47) através do acoplamento do próton β com o próton α , é possível fazer a atribuição do sinal em $\delta = 5,70$ ppm para o próton β . Já o próton γ sofre a menor influência do centro $[Ru_3O]$ e o efeito é menor, mas ainda é deslocado para campo alto, pois no ligante livre $\delta_\gamma = 7,6$ ppm. Através do espectro COSY (Figura 47) pode-se fazer a atribuição do próton γ em $\delta = 6,38$ ppm pois este acopla com o próton β .

Outro próton que sofre uma maior blindagem devido à anisotropia paramagnética do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$ é o próton α_1 . Para atribuir o sinal deste próton faz-se necessário o uso do espectro de COSY (Figura 47). Espera-se encontrar uma mancha de correlação do próton α_1 com o próton β_1 . Através da correlação do sinal em $\delta = 1,26$ ppm com o sinal em $\delta = 6,60$ ppm fica evidenciado que o sinal em $\delta = 1,26$ ppm corresponde ao α_1 , já que é um sinal em campo alto. O outro sinal em $\delta = 6,60$ ppm corresponde ao β_1 .

Na análise dos prótons pirrólicos oriundos da porfirina (H_1 , H_2 e H_3) não se pode utilizar o espectro COSY, já que estes prótons apresentam um deslocamento químico muito semelhantes. Os prótons pirrólicos apresentam deslocamento químico entre 8,0 e 9,0 ppm. Pela integração e pelos valores de δ , pode-se dizer que o sinal em $\delta = 8,83$ ppm corresponde aos prótons H_7 , H_8 , H_{12} , H_{13} . Estes quatro prótons são equivalentes, como o próton H_3 é equivalente ao próton H_{17} , são numerados diferentemente para fins didáticos. Pressupõe-se que o sinal em $\delta = 8,14$ ppm seja dos prótons H_2 , H_{18} , e o sinal em $\delta = 8,63$ ppm seja dos prótons H_3 , H_{17} , pois devido a maior proximidade do cluster, os prótons H_2 e H_{18} sofrem uma maior blindagem devido à anisotropia paramagnética do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

Observando-se o espectro de RMN ^{19}F da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ (Figura 46, Tabela 7) e baseando-se em dados relatados na literatura, atribui-se o sinal em $\delta = -137,5$ ppm aos átomos de flúor em orto (F_1). O triplete em $\delta = -152,3$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição para (F_3) e o sinal em $\delta = -162,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição meta (F_2). Como pode ser observado através das Figura 35 e Figura 46 a coordenação do grupo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ não influencia nos deslocamentos químicos dos núcleos de flúor.

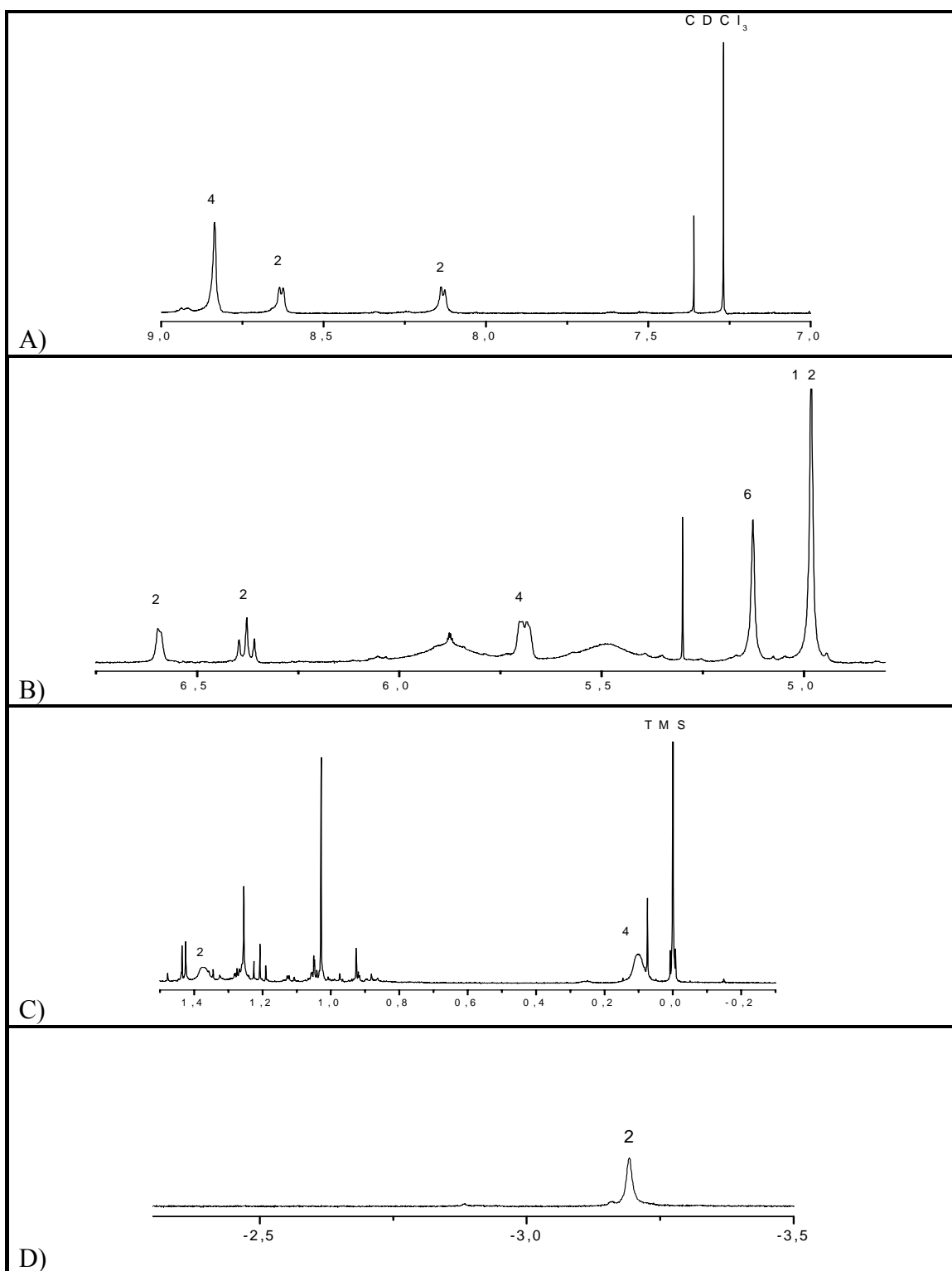


Figura 45: Espectro de RMN de ^1H da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ em CDCl_3 ; A) Ampliação na região de 9,0 a 7,0 ppm; B) Ampliação na região de 7,0 a 4,8 ppm; C) Ampliação na região de 1,5 a -0,3 ppm; D) ampliação na região de -2,2 a -3,5 ppm. (os números na figura correspondem ao valor da integral para cada sinal).

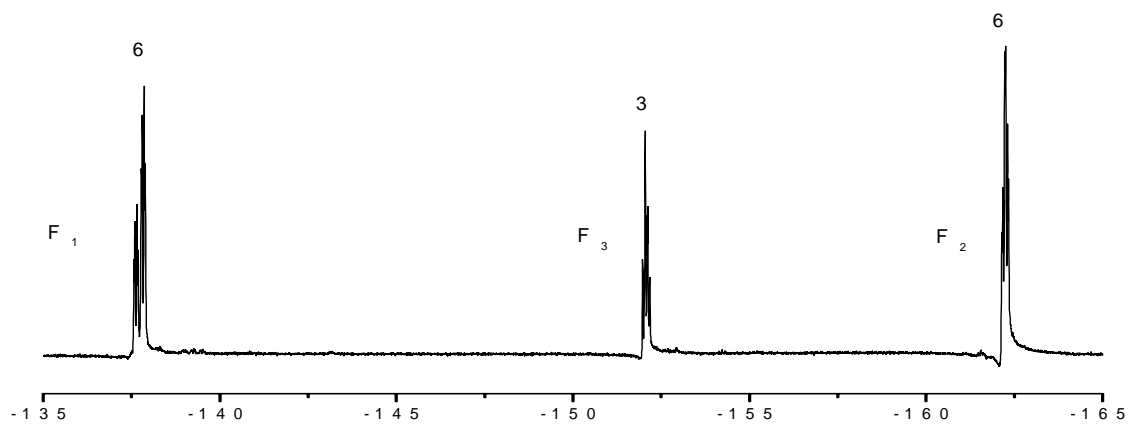


Figura 46: Espectro de RMN de ^{19}F da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ em CDCl_3 .

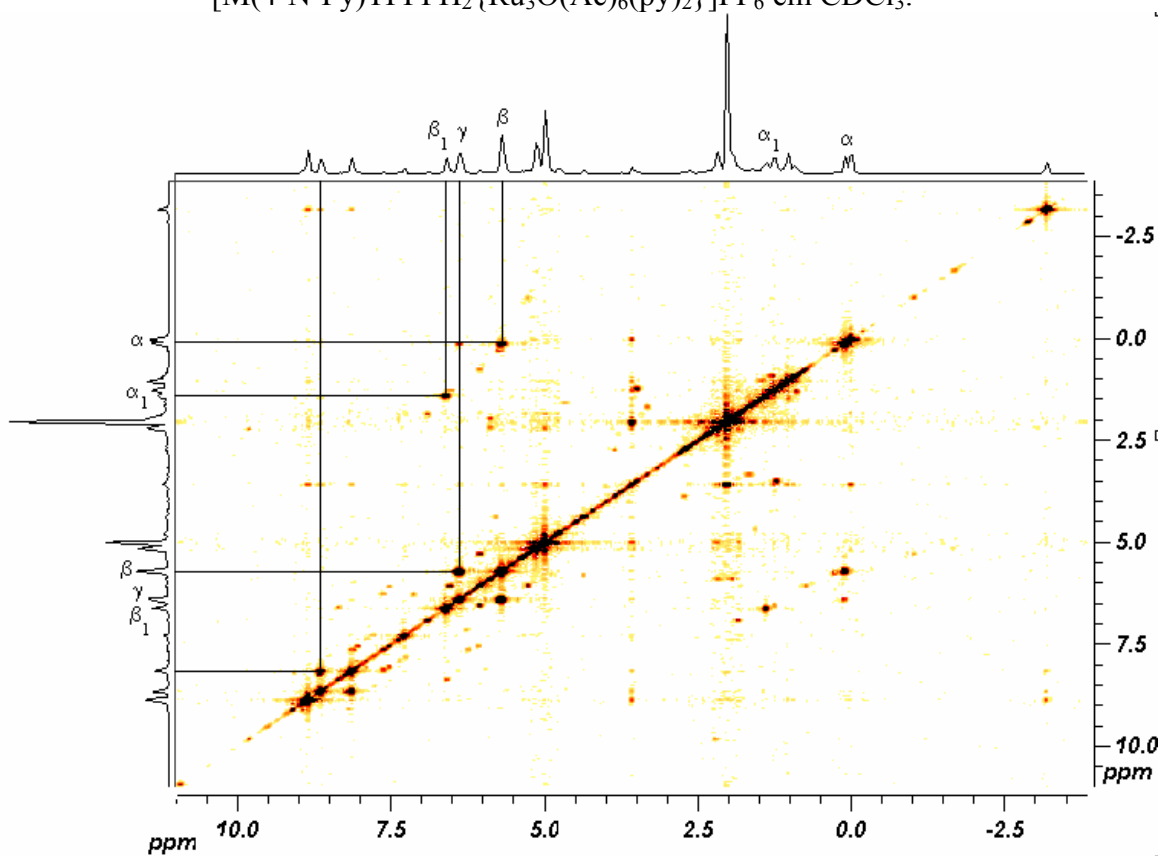


Figura 47: Espectro COSY da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$.

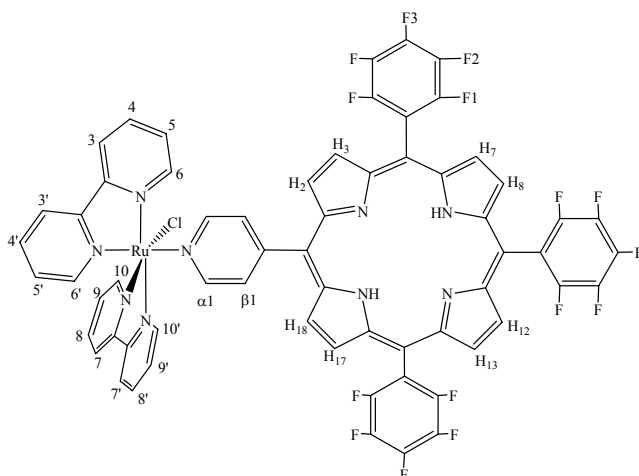
IV.3.2.2) $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$ 

Figura 48: Estrutura da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$.

Tabela 9: Atribuições tentativas dos espectros de RMN de 1H da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$

Próton	δ /ppm	Acoplamento	
		prótons	δ /ppm
10'	10,22 d (1)		
10	9,02 d (1)	10'-8'	10,22-8,11
H ₃ , H ₇ , H ₈ , H ₁₂ , H ₁₃ , H ₁₇	8,89 s (6)	10'-9'	10,22-7,77
H ₂ , H ₁₈	8,83 s (2)	10-7'	10,22-8,45
7'	8,45 d (1)	10-8	9,02-8,02
3'	8,34 d (1)	10-9	9,02-7,79
7	8,29 m (1)	10-7	9,02-8,29
3	8,12 m	7'-8'	8,45-8,11
8'	8,11 m	7'-9'	8,45-7,77
6'	8,06 m	3'-4'	8,34-7,76
8	8,02 m	3'-5'	8,34-7,25
9	7,79 m	7-8	8,29-8,02
9'	7,77 m	7-9	8,29-7,79
4'	7,76 m	3-4	8,12-7,68
α_1	7,72 m	3-5	8,12-7,04
4	7,68 m	8'-9'	8,11-7,77
6	7,61 d	6'-4'	8,06-7,76
β_1	7,52 m	6'-5'	8,06-7,25
5'	7,25 t (1)	8-9	8,02-7,79
5	7,11 t (1)	4'-5'	7,76-7,25
N-H	-2,99 s (2)	α_1 - β_1	7,72-7,52
		4-6	7,68-7,61
		4-5	7,68-7,11
		6-5	7,61-7,11

δ (CDCl₃) em ppm; referência TMS; (valor da integral, correspondendo ao número de prótons); s=singlete; d = duplete; t= triplete.

A introdução do complexo de rutênio adiciona 16 novos prótons biperidínicos aos espectros de ^1H -RMN da supermolécula. Os espectros mostram um grande número de sinais, especialmente na faixa dos prótons aromáticos (tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm) em função da não equivalência magnética dos anéis piridínicos. Faz-se necessário o uso de técnicas de RMN bidimensionais para a interpretação de todos os prótons da molécula (Figura 51). A atribuição dos espectros Tabela 9 (Figura 49), foi realizada por comparação com os espectros das meso-piridil(fenilpiridil)porfirinas correspondentes e os resultados obtidos por Nikolaou⁷⁸ e também por Maruyama⁷⁹ com complexos de rutênio(bipiridina). Novamente para a análise desta molécula parte-se do princípio que os prótons mais protegidos que a molécula $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ apresenta são os prótons internos do anel porfirínico. Estes prótons (N-H) têm um deslocamento químico de $\delta = -2,99$ ppm (Figura 49) e são utilizados como pico base para se fazer a integral dos outros picos da molécula. Pela integração, pelo deslocamento químico e comparação com o respectivo espectro da porfirina base livre (Figura 34, Figura 49) pode-se dizer que o sinal em $\delta = 8,89$ ppm corresponde aos prótons H_3 , H_7 , H_8 , H_{12} , H_{13} , H_{17} , e o sinal em $\delta = 8,83$ ppm corresponde aos prótons H_2 e H_{18} . A atribuição dos prótons α_1 e β_1 só pode ser feita através do espectro bidimensional (Figura 51), pelo espectro há um acoplamento destes prótons. O sinal em $\delta = 7,72$ ppm é atribuído aos prótons α_1 e o sinal em $\delta = 7,52$ ppm é atribuído aos prótons β_1 . Esta atribuição foi feita baseando-se no princípio de que os prótons α_1 seriam mais desprotegidos do que os prótons β_1 , por se encontrarem ligados a um átomo de carbono vizinho a um átomo nitrogênio piridínico, que possui caráter eletronegativo. Com relação aos prótons oriundos do ligante $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, pela integração, deslocamento químicos, análise do espectro COSY e comparação com o espectro RMN ^1H da piridil(fenil)porfirina coordenada ao mesmo ligante pode-se supor que o sinal em $\delta = 10,22$ ppm é devido ao próton $10'$ e que o sinal em $\delta = 9,02$ ppm é devido ao próton 10. No espectro COSY o próton 10 acopla com os prótons $9'$ e $8'$. Por comparação com o ligante livre e pelos acoplamentos entre si, atribui-se o sinal em $\delta = 8,11$ ppm ao próton $8'$ e o sinal em $7,77$ ppm ao próton $9'$. Novamente pelo espectro COSY o próton 10 acopla com os prótons 9 e 8. Por comparação com o ligante livre e pelos acoplamentos entre si, atribui-se o sinal em $\delta = 8,02$ ppm ao próton 8 e o sinal em $7,79$ ppm ao próton 9. O próton $10'$ está sujeito ao efeito indutivo do ligante cloro, e o

próton 10 sofre um grande efeito de corrente de anel e seus sinais aparecem em campo baixo do espectro de RMN ^1H . Outra suposição que pode ser feita é que o sinal em $\delta = 7,11$ ppm é proveniente ao próton 5 e o sinal em $\delta = 7,25$ ppm corresponde ao prótons 5', estes prótons também sofrem grande influência da corrente de anel, mas com efeito contrário. Na medida em que um anel aromático é submetido a um campo magnético externo B_0 , seus elétrons π passam a circular de modo a gerar um campo magnético local, em resposta à perturbação externa. Desta forma, em função das linhas do campo gerado, a região imediatamente acima do anel aromático sofre a chamada blindagem, uma vez que nesta região o campo magnético local é contrário ao campo B_0 . Em contrapartida, na região lateral ao anel ocorre a chamada desblindagem, uma vez que o campo magnético local se soma ao campo externo. Esta é a razão pela qual prótons aromáticos tem deslocamentos químicos em região de campo baixo, tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm ⁸⁰. No espectro COSY o próton 5 acopla com os prótons 3, 4 e 6. Por comparação com o ligante livre e pelos acoplamentos entre si, atribui-se o sinal em $\delta = 8,12$ ppm ao próton 3, o sinal em 7,68 ppm ao próton 4 e o sinal em 7,61 ppm ao próton 6. Novamente pelo espectro COSY o próton 5' acopla com os prótons 3',4' e 6'. Por comparação com o ligante livre e pelos acoplamentos entre si atribui-se o sinal em $\delta = 8,34$ ppm ao próton 3', o sinal em 7,75 ppm ao próton 4' e o sinal em 8,06 ppm ao próton 6'. Todos os outros prótons da molécula foram atribuídos através da manchas de correlação encontradas no espectro COSY. Ao todo são 23 acoplamentos distintos que estão representados na Tabela 9.

Observando-se o espectro de RMN ^{19}F da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ (Figura 50, tabela 7) e baseando-se em dados relatados na literatura, atribui-se o sinal em $\delta = -137,5$ ppm aos átomos de flúor em orto (F_1). O triplete em $\delta = -152,3$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição para (F_3) e o sinal em $\delta = -162,4$ ppm foi atribuído aos átomos de flúor na posição meta (F_2). Como pode ser observado através das Figura 35, Figura 46 e Figura 50 a coordenação dos grupos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ não influenciam nos deslocamentos químicos dos núcleos de flúor

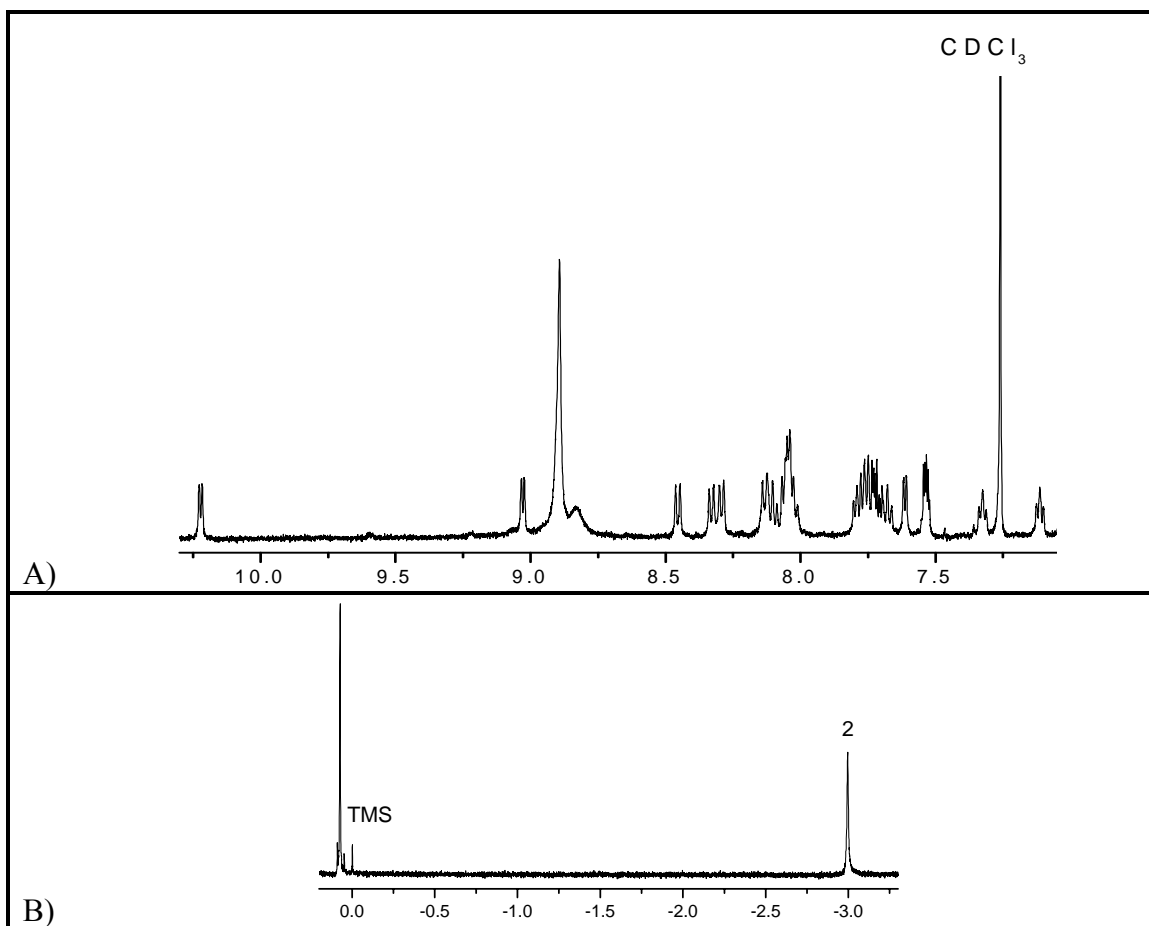


Figura 49: Espectro de RMN de ^1H da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ em CDCl_3 ; A) ampliação na região de 10,3 a 7,0 ppm; B) ampliação na região de 0,2 a -3,2 ppm (os números na figura correspondem ao valor da integral para cada sinal).

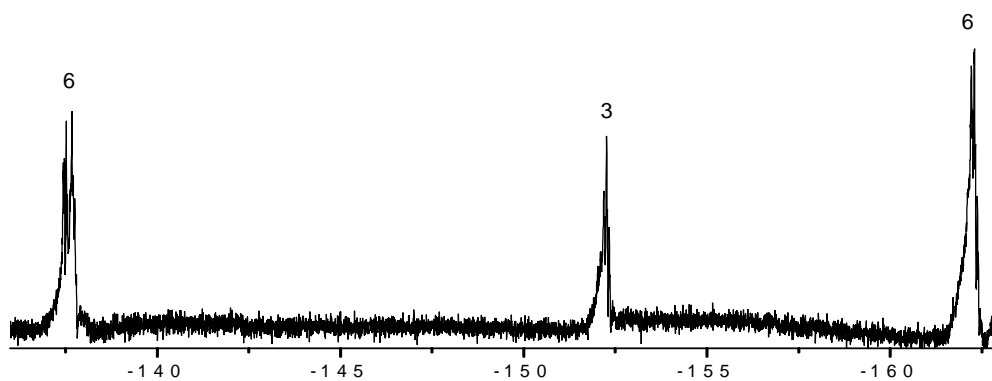


Figura 50: Espectro de RMN de ^{19}F da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ em CDCl_3 .

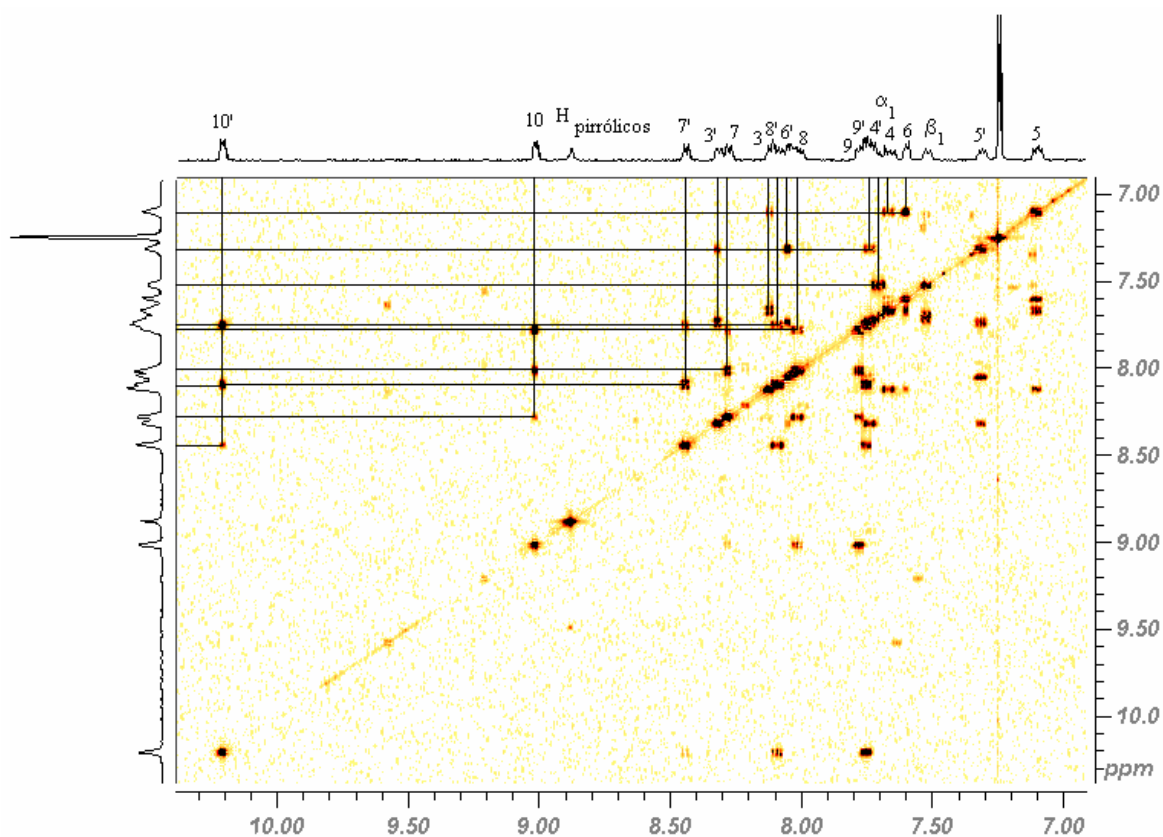


Figura 51: Espectro COSY da díade $[M(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$.

IV.4) Difração de Raios-X da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂.

A primeira cristalização desta porfirina ocorreu foi acidentalmente. A porfirina impura, recém tirada da primeira coluna de cromatografia, estava solubilizada em aproximadamente 100 mL de DCM em um erlenmeyer de 125 mL dentro da capela. Este erlenmeyer ficou durante 50 horas dentro da capela, todo o DCM evaporou e houve a formação de cristais da *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂. Estes cristais que se formaram não eram bons para um estudo cristalográfico, pois eles eram opacos e pequenos.

Para se obter um bom cristal da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ foi feito um estudo com diversos tipos de solventes e misturas de solventes. Utilizou solventes como MeOH, ciclohexano, DCM, ACT, EtOH, clorofórmio e como mistura de solventes utilizou 4:1 DCM/ACT, 3:1 DCM/ACT, 2:1 DCM/ACT, 1:1 DCM/ACT, 4:1 CLF/CH, 3:1 CLF/CH, 2:1 CLF/CH e 1:1 CLF/CH. Foi pesado aproximadamente cerca de 10 mg da porfirina impura, solubilizado em aproximadamente 15 ml de solvente e colocado dentro

de um erlermeyer de 50 mL. Foi colocado um pedaço de Parafilm® na boca do erlermeyer e foram feitos pequenos furos com uma agulha, estes pequenos orifícios tinham a finalidade de permitir que o solvente evaporasse da forma mais lenta possível. Este erlermeyer foi mantido na capela até que todo o solvente fosse evaporado. A mistura de solventes na proporção de 3:1 de ciclohexano/clorofórmio foi a que resultou nos melhores cristais.

Tentou-se a cristalização das outras porfirinas e supermoléculas, mas os cristais obtidos não foram bons para a análise cristalográfica.

Pela análise cristalográfica é possível afirmar que o cristal tem a estrutura da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂. Alguns destes cristais da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ foram solubilizados em DCM para fazer uma CCD e calcular o valor de R_f. O valor encontrado de R_f para a porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂ foi de 0,15. Já o valor encontrado para a porfirina *cis*-B(4-N-Py)TFPPH₂ foi de R_f=0,08 (Tabela 2), a medida de R_f por CCD, é a única análise que se consegue diferenciar um isômero do outro, pois os isômeros apresentam espectros UV-Visível e espectros de RMN ¹H e ¹⁹F bem semelhantes.

A estrutura do cristal da porfirina *trans*-B(4-N-Py)BPPH₂ foi representada nas Figura 52 e Figura 53. Na Tabela 10 estão mostrados os parâmetros cristalinos. Os parâmetros posicionais da molécula estão mostrados nas Tabela 11 e Tabela 12.

A porfirina *trans*-B(4-N-Py)BPPH₂ cristalizou no grupo espacial C_{2/c}, com quatro moléculas de porfirinas por cela unitária. As duas moléculas paralelas estão distantes 7.1 Å (Figura 54). Sabe-se que em estruturas porfirínicas supramoleculares a interação π-π ocorre quando a distância entre duas moléculas é aproximadamente 3,5 Å⁸¹, devido à nuvem eletrônica π. Em contrapartida, Natash et al. sugeriu que fraca interação π-π ocorre quando a distância entre duas moléculas de porfirinas paralelas é aproximadamente 7.5 Å⁸². Neste caso temos uma fraca interação π-π *stacking* na molécula estudada.

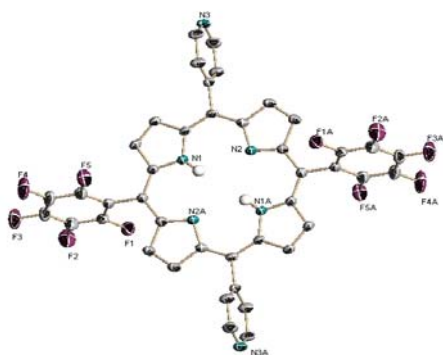


Figura 52: Estrutura da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂.

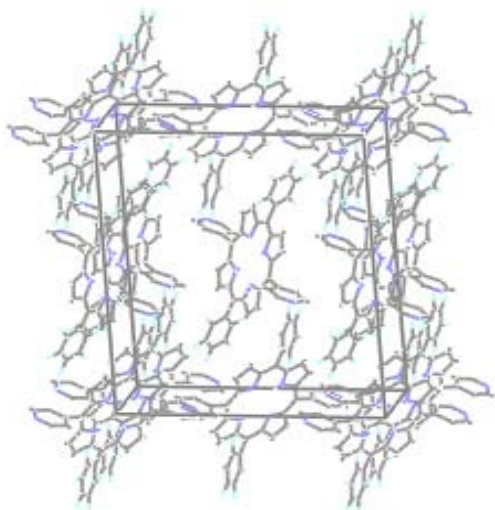


Figura 53: Diagrama da cela unitária da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂.

Tabela 10: Dados cristalinos e refinamento da estrutura *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂

Formula Empírica	C ₄₂ H ₁₈ F ₁₀ N ₆
Massa Molar	796,62 g
Temperatura	173(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C _{2/c}
Dimensões da cela unitária	a = 20,314(2) Å α = 90° b = 7,1098(7) Å β = 90,752(3)° c = 23,597(2) Å γ = 90°
Volume	3407,8(6) Å ³
Z	4
Densidade (calculado)	1,553 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,132 mm ⁻¹
F(000)	1608
Tamanho do cristal	0,30 x 0,20 x 0,08 mm ³
Variação de θ	1,73 to 28,27°.

Tabela 11: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetro de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para a *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂. U(eq) é definido como um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U (eq)
F(1)	1518(1)	13591(1)	1654(1)	49(1)
N(2)	93(1)	8226(2)	-663(1)	28(1)
F(5)	613(1)	7820(2)	2230(1)	51(1)
N(1)	702(1)	8515(2)	479(1)	26(1)
N(3)	2265(1)	1650(2)	-663(1)	33(1)
F(2)	2084(1)	13994(2)	2677(1)	63(1)
C(3)	1525(1)	6512(2)	689(1)	28(1)
C(18)	522(1)	6750(2)	-690(1)	28(1)
C(5)	716(1)	10475(2)	1336(1)	28(1)
F(3)	1914(1)	11361(2)	3482(1)	71(1)
C(1)	937(1)	8986(2)	1005(1)	26(1)
C(6)	1033(1)	10708(2)	1904(1)	28(1)
C(13)	1417(1)	4597(2)	-395(1)	25(1)
C(12)	966(1)	6193(2)	-264(1)	25(1)
C(2)	1458(1)	7699(2)	1136(1)	28(1)
C(14)	2023(1)	4939(2)	-631(1)	35(1)
C(4)	1047(1)	7021(2)	269(1)	25(1)
F(4)	1175(1)	8262(2)	3253(1)	77(1)
C(7)	966(1)	9373(2)	2329(1)	34(1)
C(11)	1418(1)	12255(2)	2041(1)	33(1)
C(17)	1245(1)	2757(2)	-292(1)	34(1)
C(21)	-225(1)	8234(2)	-1174(1)	30(1)
C(16)	1683(1)	1350(2)	-435(1)	38(1)
C(9)	1628(1)	11141(2)	2976(1)	44(1)
C(19)	473(1)	5808(2)	-1236(1)	39(1)
C(15)	2426(1)	3424(2)	-753(1)	37(1)
C(20)	11(1)	6736(2)	-1537(1)	40(1)
C(10)	1711(1)	12482(2)	2565(1)	40(1)
C(8)	1256(1)	9580(2)	2857(1)	44(1)

Tabela 12: Comprimento de ligação[Å] e ângulos[°] para a *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂

F(1) C(11)	1,3361(16)
N(2) C(21)	1,3614(18)
N(2) C(18)	1,3663(16)
F(5) C(7)	1,3354(17)
N(1) C(1)	1,3666(17)
N(1) C(4)	1,3697(16)
N(3) C(15)	1,321(2)
N(3) C(16)	1,323(2)
F(2) C(10)	1,3396(18)
C(3) C(2)	1,3586(19)
C(3) C(4)	1,4235(18)
C(18) C(12)	1,3995(18)
C(18) C(19)	1,4529(19)
C(5) C(1)	1,3931(18)
C(5) C(21)#1	1,4044(18)
C(5) C(6)	1,4893(18)
F(3) C(9)	1,3296(18)
C(1) C(2)	1,4289(17)
C(6) C(11)	1,386(2)
C(6) C(7)	1,389(2)
C(13) C(17)	1,377(2)
C(13) C(14)	1,380(2)
C(13) C(12)	1,4947(16)
C(12) C(4)	1,3957(18)
C(14) C(15)	1,3844(19)
F(4) C(8)	1,3351(18)
C(7) C(8)	1,380(2)
C(11) C(10)	1,374(2)
C(17) C(16)	1,3837(19)
C(21) C(5)#1	1,4044(18)
C(21) C(20)	1,4512(19)
C(9) C(8)	1,368(2)
C(9) C(10)	1,372(2)

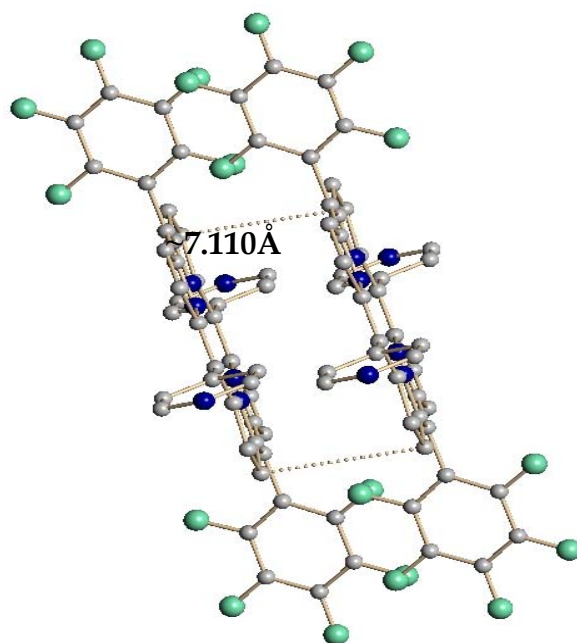


Figura 54: Interação das nuvens π entre moléculas da porfirina *trans*-B(4-N-Py)TFPPH₂.

IV.5) Análise Estrutural por Espectrometria de Massa

A espectrometria de ionização com eletrospray (ESI) é uma técnica que primeiro ioniza as moléculas e depois as transfere para a fase gasosa, para serem detectadas pelo espectrômetro de massa⁸³. Essa técnica expandiu as possibilidades da espectrometria de massa para novas classes de moléculas, supermoléculas⁸⁴ incluindo uma variedade de compostos inorgânicos, orgânicos, espécies organometálicas⁸⁵ e intermediários de reação⁸⁶.

Porfirinas e metaloporfirinas são de grande importância em muitas áreas como biologia, catálise, geologia, e fotoquímica, e a espectroscopia de ionização com eletrospray ESI-MS(/MS) têm sido fundamental para a caracterização destas moléculas.

A vantagem desta técnica frente ao RMN é que a ESI necessita de pouco material para ser feita a análise e o RMN necessita de soluções de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, o que é muito difícil de se obter com supermolécula por problemas de solubilidade.

Há uma desvantagem dessa técnica frente ao RMN, quando se trabalha com sistemas porfirínicos *cis*- e *trans*-, não é possível notar diferença nos espectros de massa

dos isômeros. Por isso, na dissertação estão apresentados os dados referentes às moléculas *cis*-. A escolha da caracterização das moléculas por ESI-MS e ESI-MSMS foi em função da pouca quantidade obtida dos produtos de interesse.

Para a caracterização das supermoléculas por ESI, foi necessário fazer um estudo com os constituintes das supermoléculas. Foram feitas as análises com as porfirinas *cis*- e *trans*-B(4-N-Py)BFFPH₂, para as duas moléculas os resultados obtidos foram os mesmos. Percebe-se pelo experimento ESI-MS da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFFPH₂ (Figura 55) que há o aparecimento de um pico em $m/z = 797$. Sabe-se pela diferença entre os picos da distribuição isotópica observando espectro de massa (Figura 55) que este íon tem carga +1. A massa molar da porfirina é 796 g.mol^{-1} e como a medida é feita em meio ácido, há a protonação da porfirina que leva ao aparecimento do pico em $m/z = 797$. O experimento está configurado para só detectar moléculas com carga positivas, pois quando há a protonação da porfirina, esta fica com carga +1. O pico em $m/z = 797$ está de acordo com a massa molar e a carga da porfirina em meio ácido. Não fica evidenciado se a protonação ocorre nos nitrogênio pirrólico ou piridínico da porfirina.

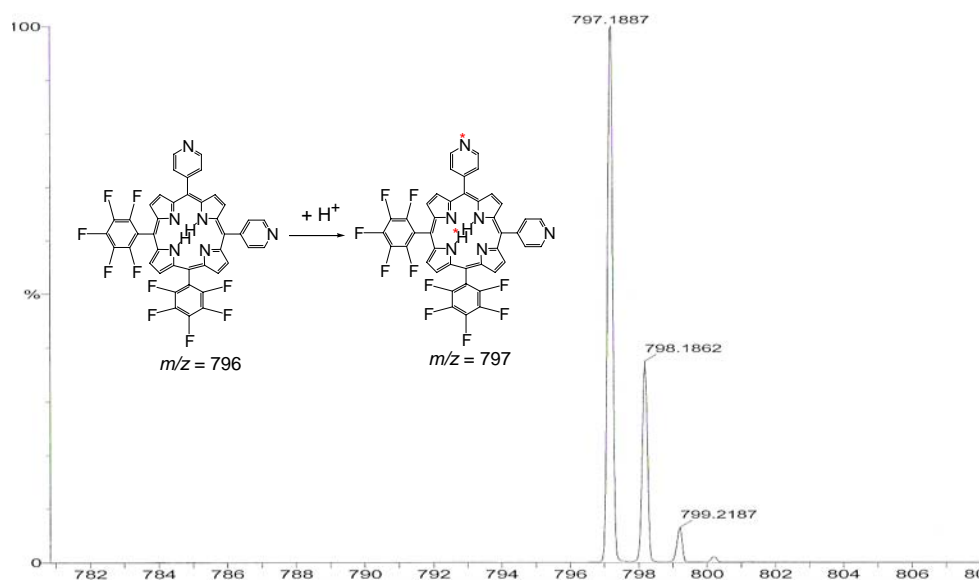


Figura 55: Espectro ESI MS da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFFPH₂.

Para tentar verificar a fragmentação da porfirina fez-se estudos ESI-MSMS. No espectro de massa apresentado na Figura 56 isolou-se o íon $m/z = 797$ (Figura 55). A fragmentação apresentada pela porfirina (Figura 56) mostra que há a perda consecutiva de 20 unidades de massa, isso pode estar indicando que há a perda de HF da molécula.

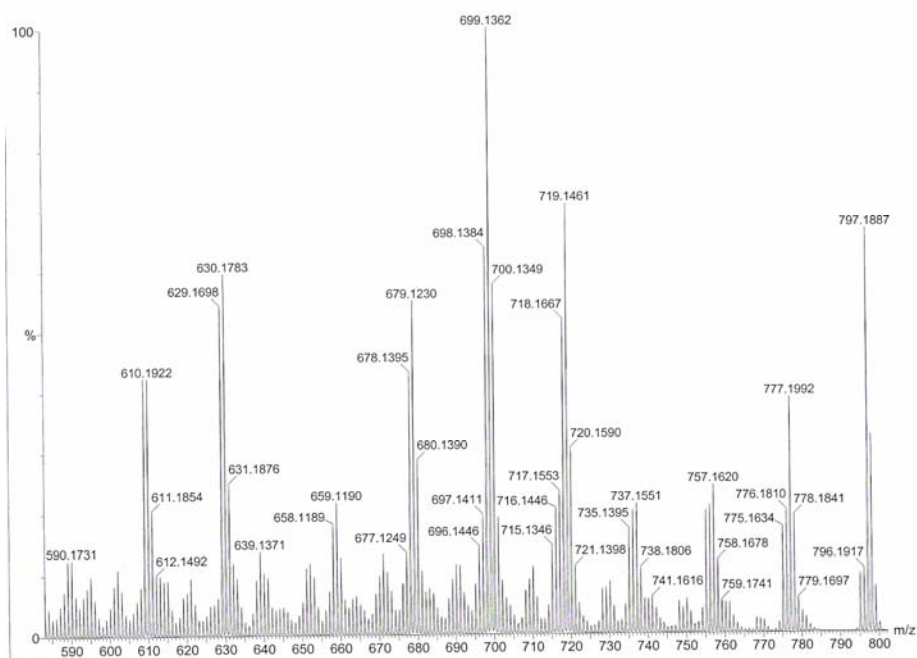


Figura 56: Espectro ESI MSMS do íon m/z 797 da porfirina *cis*-B(4-N-Py)BFFPH₂.

Na Figura 57 está representado o espectro de massa obtido por experimento ESI-MS para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]^+$. Nesse espectro de massa (Figura 57) podemos ver que não há o aparecimento do pico molecular do composto em $m/z = 863$. O pico em $m/z = 863$ não é detectado porque conforme a molécula ionizada vai para o estado gasoso, há a perda de uma molécula de MeOH da estrutura, resultando no pico $m/z = 831$, que corresponde ao composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$. O pico em $m/z = 752$ corresponde à perda de uma molécula de piridina do composto $m/z = 831$, resultando no composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})]^+$. Pode ocorrer a perda de mais uma molécula de piridina da estrutura $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})]^+$ e há a formação do composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6]^+$ que aparece com o pico $m/z = 673$. Pode ocorrer a perda de 4 moléculas de acetato do composto com pico em $m/z = 752$ ou do composto com o pico em $m/z = 673$. Não se sabe ainda as estruturas desses produtos, que apresentam picos em $m/z = 516$ e $m/z = 437$, as prováveis fórmulas moleculares dos compostos estão representadas em vermelho na Figura 57.

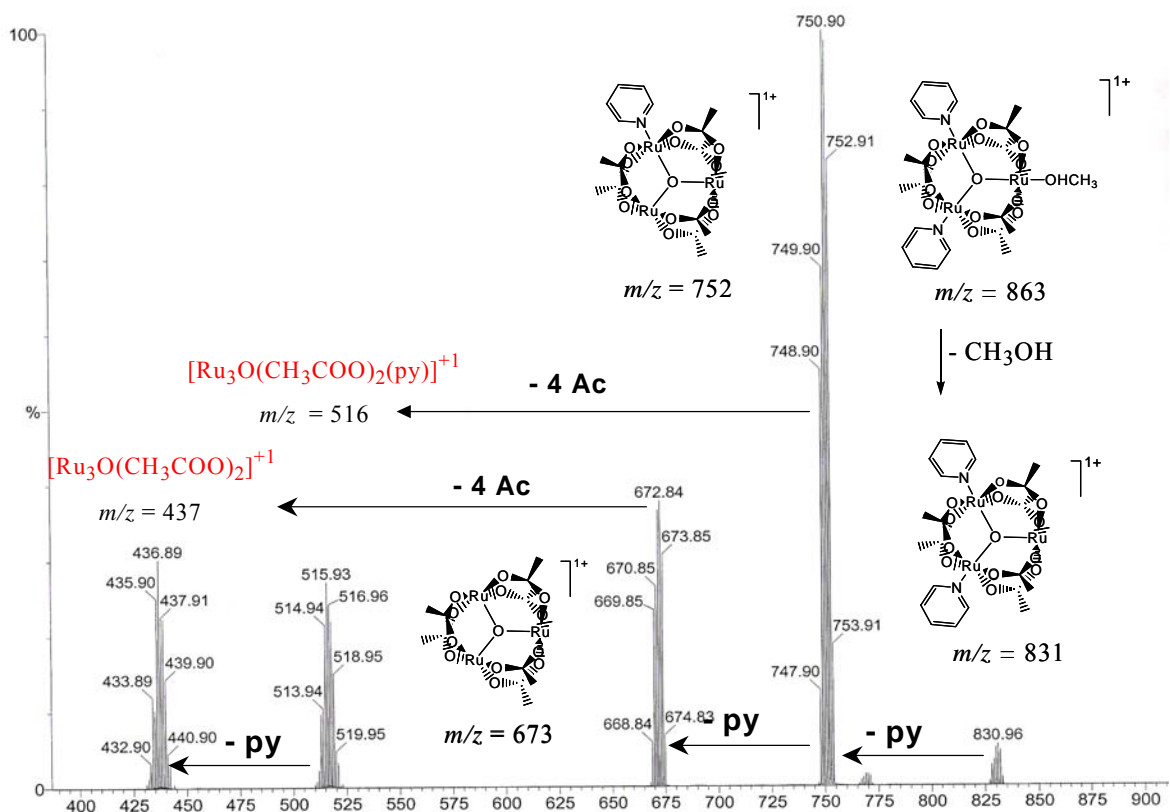


Figura 57: Espectro ESI MS do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]$.

Na Figura 58 está representado o espectro de massa obtido por experimento ESI-MS para a díade $\text{cis-}[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]^+$. Para o isômero da díade $\text{trans-}[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]^+$ o resultado obtido foi o mesmo. Nota-se que neste espectro de massa (Figura 58) há o aparecimento de um pico $m/z = 1629$ que corresponde à díade $\text{cis-}[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]^+$, o outro pico em $m/z = 815$ corresponde a molécula da díade protonada. A molécula da díade protonada apresenta carga $2+$ e por isso um pico resultante em $m/z = 815$.

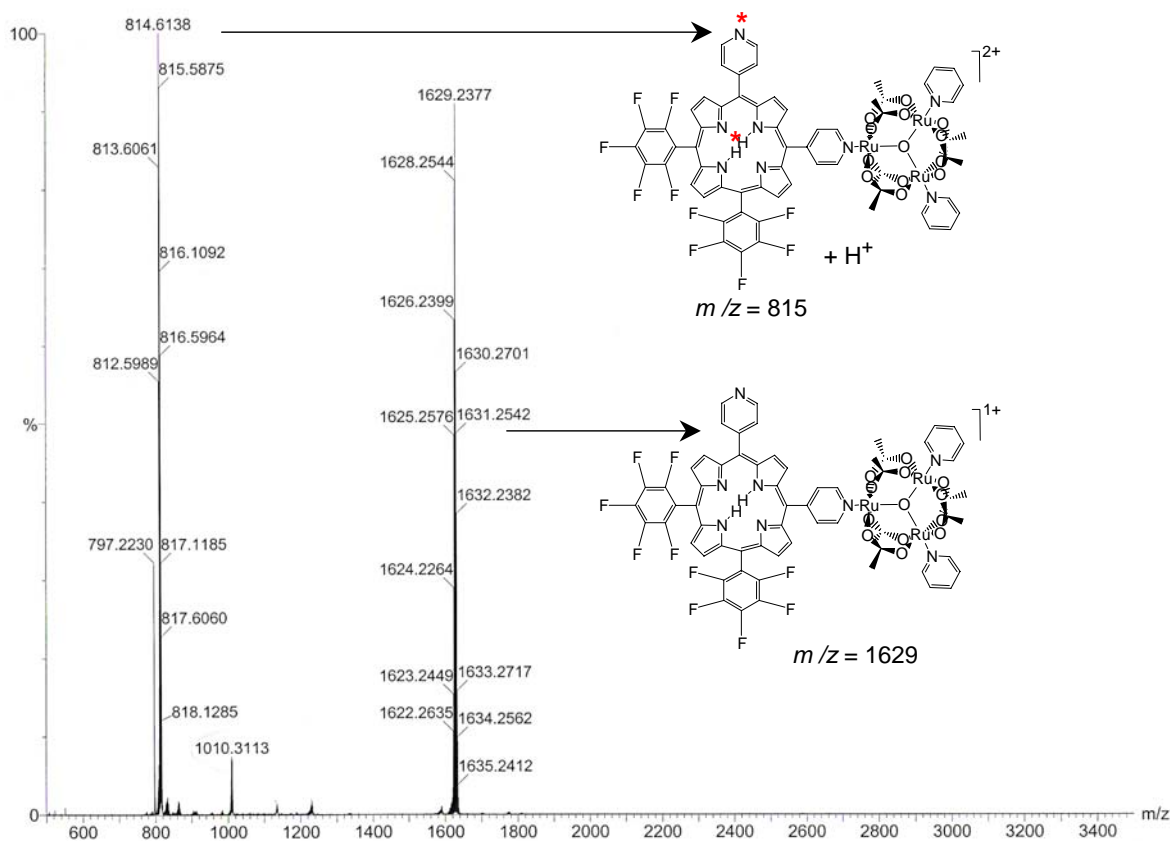


Figura 58: Espectro ESI MS da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆.

Para verificar a fragmentação da díade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ fez-se estudos ESI-MSMS com os íons $m/z = 815$ e $m/z = 1629$ (Figura 58). Na Figura 59 está representado o experimento ESI-MSMS para o íon $m/z = 1629$. Pode-se notar que há o aparecimento de um pico $m/z = 1550$ (Figura 59) que corresponde à perda de uma molécula de piridina da estrutura original do composto *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆. O pico em $m/z = 1471$ (Figura 59) corresponde à perda da segunda molécula de piridina da estrutura original do composto *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆, estas piridinas são provenientes do cluster. Neste espectro não se pode ver um pico correspondente somente à porfirina, pois como a porfirina está neutra ela não é detectada. O contrário ocorre com o cluster, na quebra da ligação do cluster com a porfirina, há o aparecimento do pico em $m/z = 831$ (Figura 59) que corresponde à molécula [Ru₃O(Ac)₆(py)₂]⁺. Novamente há perda de uma molécula de piridina do cluster e posteriormente há a perda da segunda molécula de piridina, resultando nos picos

$m/z = 752$ e 673 , respectivamente. O cluster segue o mesmo padrão de fragmentação apresentado na Figura 57.

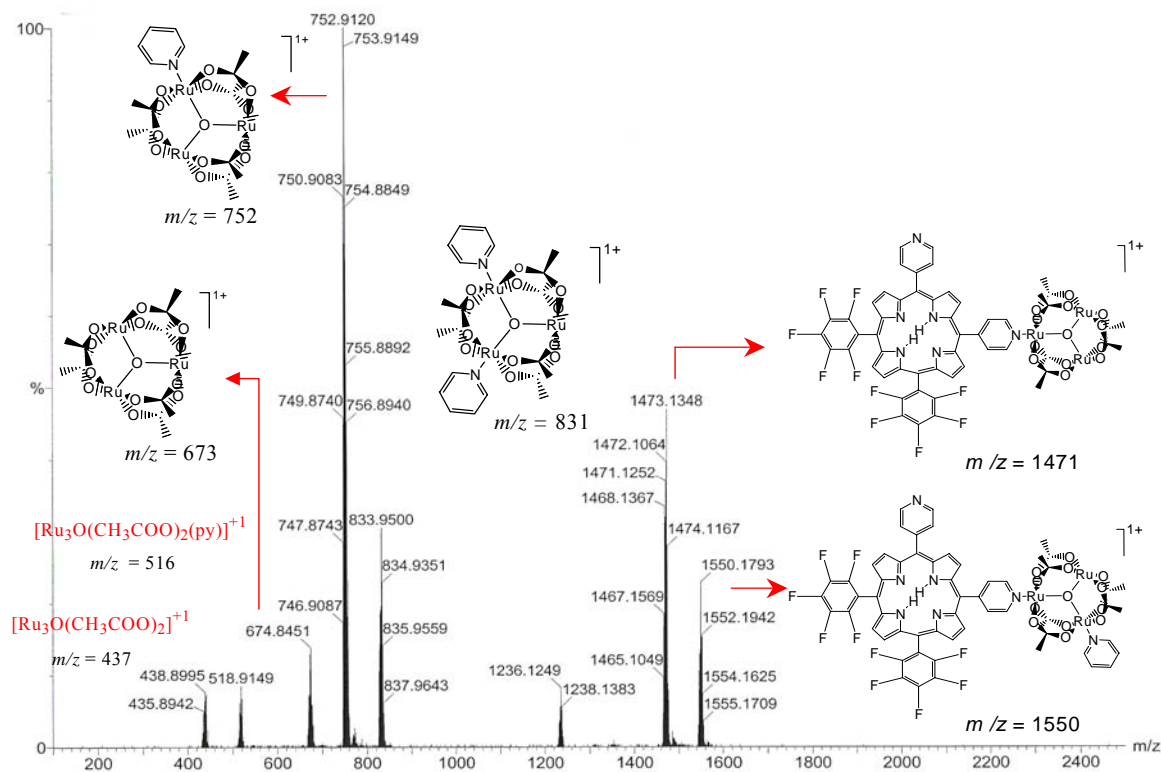


Figura 59: Espectro ESI MSMS do íon m/z 1629 da díade cis -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆.

Na Figura 60 está representado o experimento ESI-MSMS para o íon $m/z = 815$. Pode-se notar que há novamente o aparecimento de um pico $m/z = 815$ (Figura 60) que indica que nem todas as moléculas da díade protonada foram fragmentadas. O pico em $m/z = 775$ corresponde à díade protonada com a perda de uma molécula de piridina, proveniente do cluster. O pico em $m/z = 775$ tem carga +2 porque apresenta separação entre os picos da distribuição isotópica igual à $\frac{1}{2}$ unidade de massa. Como a porfirina está protonada, com a quebra da ligação da porfirina com o cluster, haverá um pico que corresponderá à porfirina e outro que corresponderá ao cluster. O pico correspondente à porfirina está em $m/z = 797$ e tem carga +1, já o pico correspondente ao cluster se encontra em $m/z = 831$. Há novamente a perda de moléculas de piridina do cluster, como se pode notar no pico em $m/z = 752$.

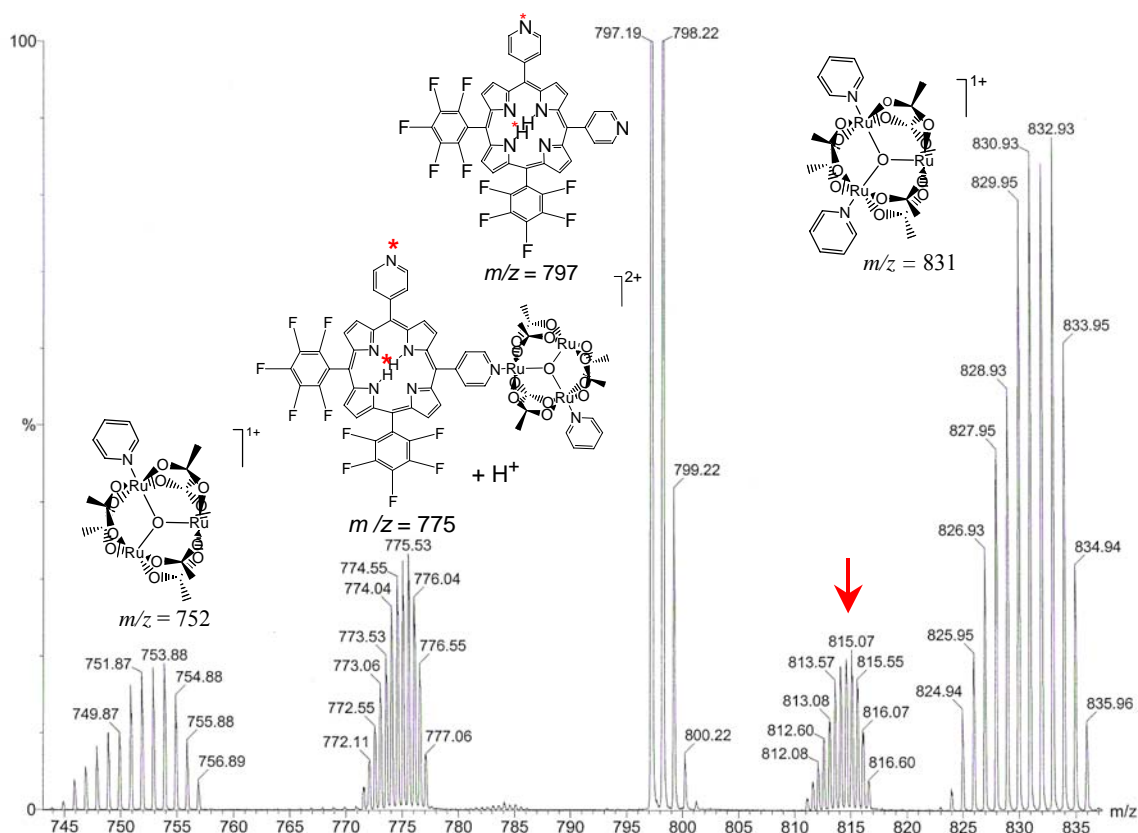


Figura 60: Espectro ESI MSMS do íon m/z 815 da díade cis -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆.

Na Figura 61 está representado o espectro de massa obtido por experimento ESI-MS para a tríade cis -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺. Para o isômero da tríade $trans$ -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺ o resultado obtido foi o mesmo. Nota-se que neste espectro de massa (Figura 61) há o aparecimento de um pico m/z = 1039 com carga 2+ que corresponde à tríade cis -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺.

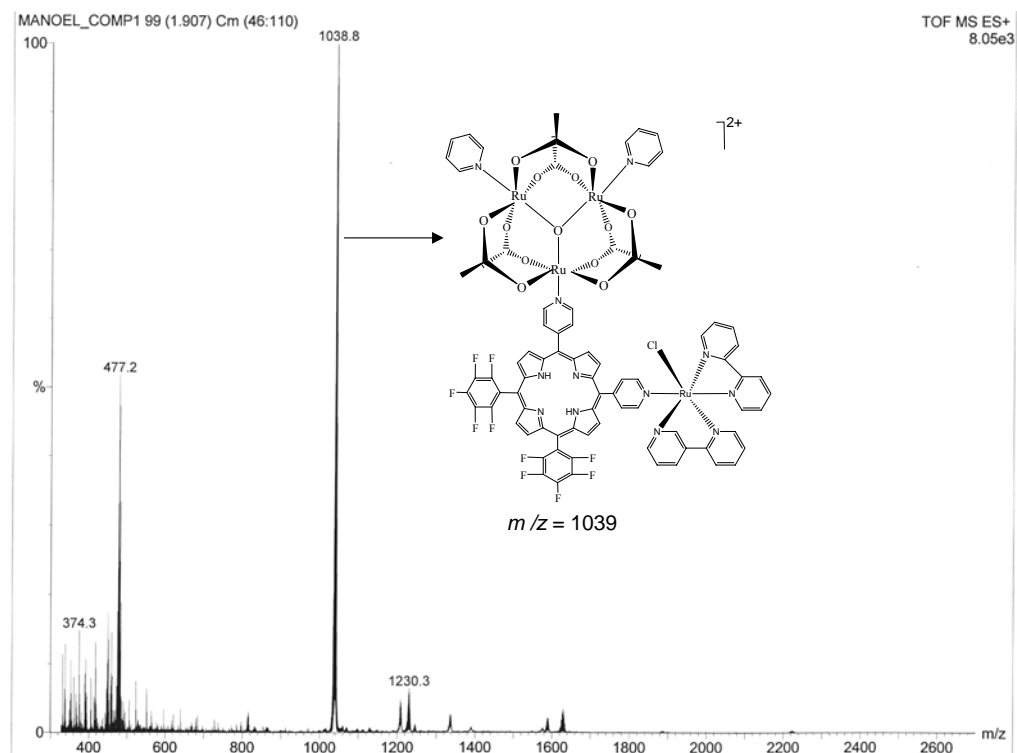


Figura 61: Espectro ESI MS da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂.

Para verificar a fragmentação da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺ fez-se estudo ESI-MSMS com o íon $m/z = 1039$ (Figura 61). Novamente não é possível observar no espectro de massa (Figura 62) nenhuma estrutura correspondente à dupla ligação do cluster e do complexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl]⁺ com a porfirina e a posterior perda de piridina. Isso indica que a segunda ligação de um complexo metálico com a tríade é bem mais fraca. Pode-se notar que há novamente o aparecimento de um pico $m/z = 1039$ (Figura 62) que indica que nem todas as moléculas da tríade foram fragmentadas. Tão logo ela é fragmentada, ela perde uma molécula de cluster ou do complexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl]⁺. Isso fica evidente, pois temos o pico em $m/z = 1629$ que corresponde a quebra de ligação do complexo [Ru(bpy)₂Cl]⁺ com a tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺ e o pico em $m/z = 1245$ corresponde à quebra da ligação do cluster com a tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}]⁺⁺ e posterior formação da tríade *cis*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]⁺.

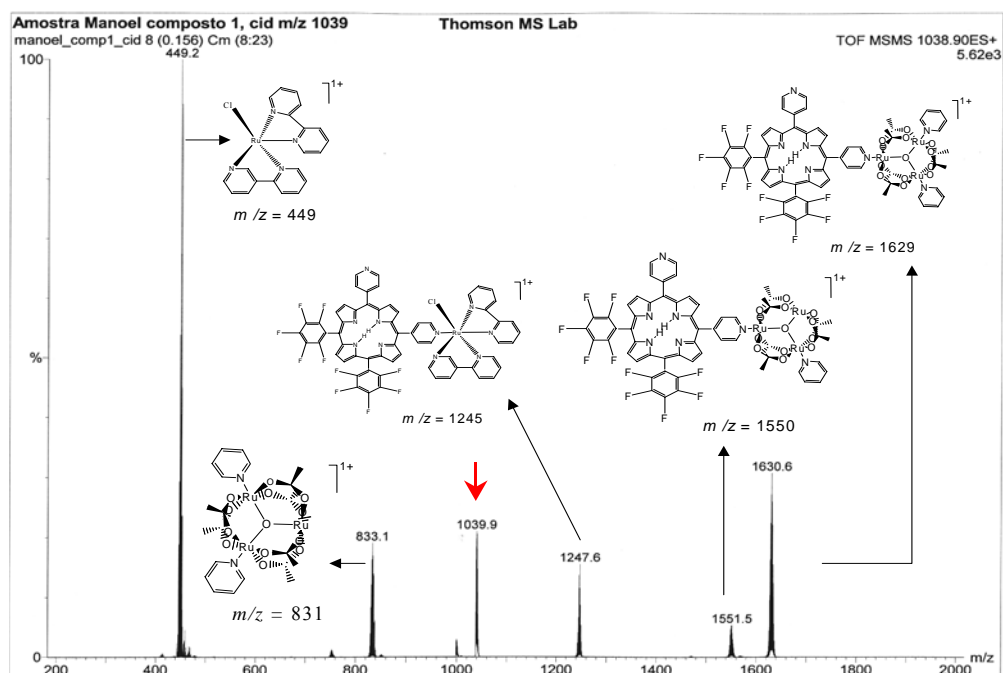


Figura 62: Espectro ESI MSMS do íon m/z 1039 da tríade cis -[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂.

Todos os espectros anteriores ESI-MS e ESI-MSMS das porfirinas, cluster, díades e tríades foram feitos no laboratório Thomson de Espectrometria de Massa (UNICAMP), sob responsabilidade do prof. Dr. Marcos N. Eberlin. Os espectros ESI MS das díades [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (Figura 63) e [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆ (Figura 64) foram feitos no laboratório da FCFRP-USP sob responsabilidade do Prof. Dr. Norberto Peporine Lopes, estes espectros tem o intuito de fornecer mais uma informação do caracter estrutural destas moléculas.

Pelo espectro ESI-MS da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ Figura 63 pode-se perceber que a síntese desta supermolécula foi realizada com sucesso. O pico em $m/z = 1717$ está de acordo com a massa molar e a carga da supermolécula. Nota-se que neste espectro de massa (Figura 63) existe fragmentação da molécula na fonte, pois há o aparecimento de um pico em $m/z = 1213$ que corresponde à perda de três moléculas de pentafluorfenil da estrutura da díade [M(4-N-Py)TFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆, também existe o pico em $m/z = 550$ que corresponde à perda de três moléculas de pentafluorfenil da porfirina M(4-N-Py)TFFPH₂.

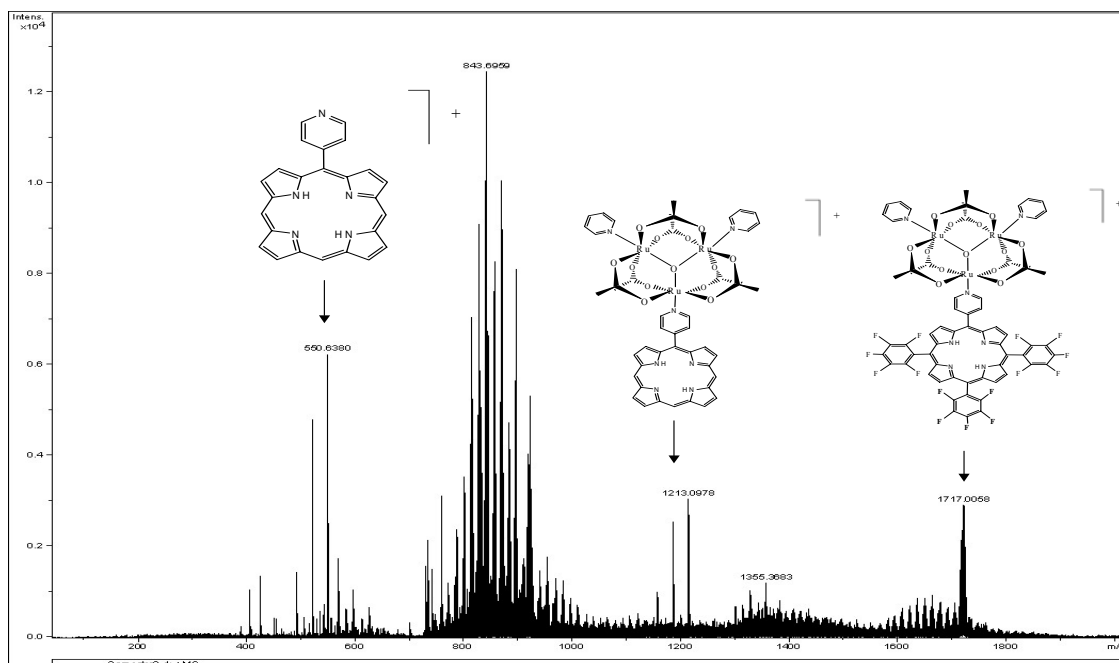


Figura 63: Espectro ESI MS da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$.

Pelo espectro ESI-MS da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2ClPF_6\}]PF_6$ Figura 64 pode-se perceber que a síntese desta supermolécula foi realizada com sucesso. O pico em $m/z = 1334$ está de acordo com a massa molar e a carga da supermolécula. Nota-se que neste espectro de massa (Figura 64) existe fragmentação da molécula na fonte, pois há o aparecimento de um pico em $m/z = 832$ que corresponde à perda de três moléculas de pentafluorfenil da estrutura da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$, também existe o pico em $m/z = 550$ que corresponde à perda de três moléculas de pentafluorfenil da porfírina $M(4-N-Py)TFFPH_2$.

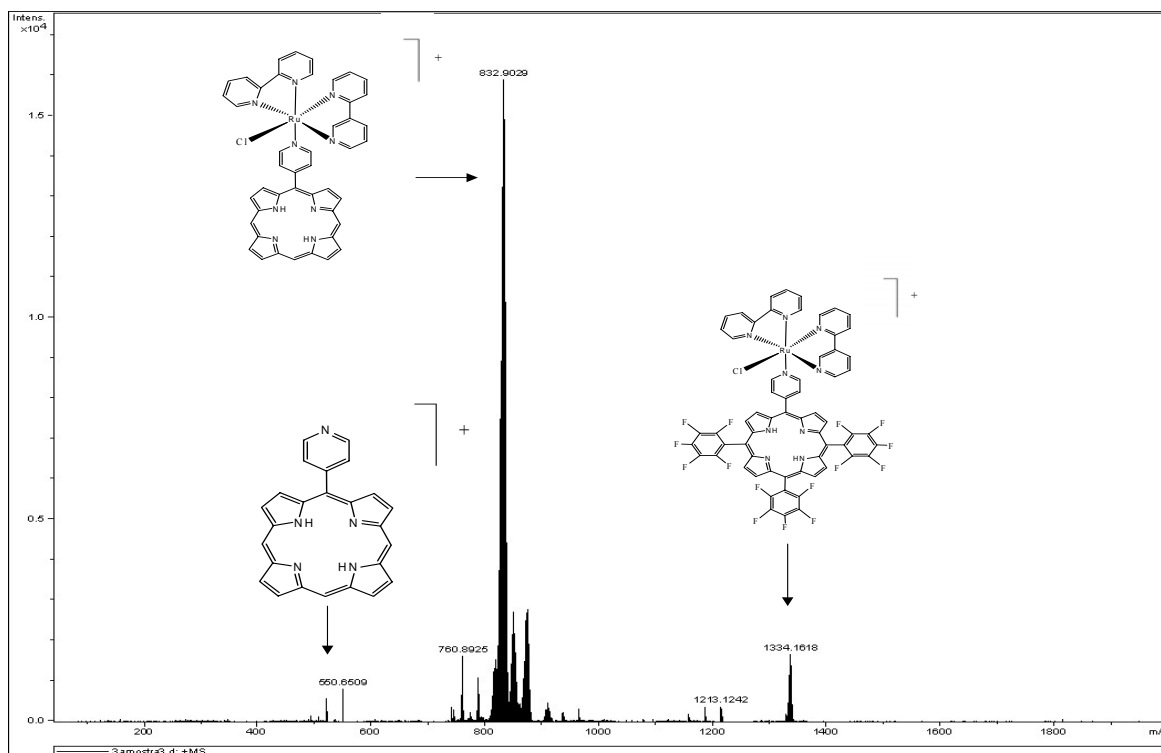


Figura 64: Espectro ESI MS da díade $[M(4-N-Py)TFFPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$.

IV.6) Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial

IV.6.1.) Porfirinas: Voltametria de Pulso Diferencial

Podem ser observados nos voltamogramas da Figura 65, pares de ondas quase reversíveis com os potenciais de redução por volta de -0,60 e -1,10 V para as porfirinas. Estes processos foram atribuídos à primeira e segunda redução monoelétrica do anel porfirínico com formação dos radicais π -ânion e di-ânion, respectivamente $P^{-/0}$ e $P^{-/2-}$. Quando se utiliza DMF só é possível visualizar um processo de oxidação no anel porfirínico (Figura 66), e este ocorre por volta de 1,10 V. No caso da porfirina $M(4-N-Py)TPPH_2$, não foi possível visualizar processos oxidativos utilizando DMF como solvente porque estes processos ocorrem em valores de potenciais fora da janela de trabalho em DMF, em função do maior número de grupos pentafluorofenil (retiradores de densidade eletrônica).

Comparando-se com os valores de oxidação e redução para a tetrafenil-porfirina TPPH₂⁸⁷ (Tabela 13), nota-se que os valores de potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) de oxidação são deslocados para valores maiores, enquanto que para os valores de potenciais de redução têm-se um deslocamento para valores menos negativos, indicando que a adição de grupo pentafluorofenil (receptor de elétron) remove a densidade eletrônica do anel porfirínico e conduzem a oxidações mais difíceis e reduções mais fáceis (Figura 67). Esta tendência é coerente com a natureza de “retiradores de densidade eletrônica” promovido pelos halogênios colocados nos meso-substituintes fenila do anel porfirínico. Sendo assim, a porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂ apresenta o potencial de redução menos negativo e o potencial de oxidação mais positivo. Kadish e colaboradores observaram que existe uma correlação entre a planaridade do anel porfirínico e a aditividade dos efeitos provocados pelos substituintes nele adicionados. Quanto mais distorcido for o anel (podendo ser a distorção provocada por diversos fatores, tais como os promovidos por substituintes volumosos), menor interferência nos potenciais redox um substituinte causará. Além disso, observou que cada substituinte afeta de maneira diferente os processos de oxidação e de redução, por exemplo, alterações na posição orto e para dos grupos fenila colocados nas posições meso do anel porfirínico, conduzem a uma variação linear dos potenciais redox, desde que a porfirina continue planar. Esta observação sugere uma soma de efeitos afetando os potenciais redox. Coutsolelos e colaboradores também relatam que porfirinas com diferentes graus de halogenação nas posições β -pirrólicas têm os orbitais de fronteira afetados de maneira distinta. Quanto mais halogenada for a porfirina mais distorcida, portanto, maior será a diferença de energia entre os orbitais HOMO e o LUMO. .

A diferença [$\Delta E_{1/2} = (\Delta E_{1/2}^{\text{ox1}} - \Delta E_{1/2}^{\text{red1}})$] entre o $E_{1/2}$ da primeira oxidação do anel, que gera o radical π -cátion, e o $E_{1/2}$ da primeira redução do anel, que gera o radical π -ânion é sempre da ordem de $2,25 + 0,15 \text{ V}$ ⁸⁸, este valor mostra a diferença do HOMO-LUMO das porfirinas. A partir destes dados pode-se avaliar como os substituintes halogenados influenciam esta separação. Para a série das pentafluoro-piridil-porfirinas não se pode fazer estes cálculos devido a limitações experimentais para a determinação do valor de $E_{1/2}$ da primeira oxidação do anel porfirínico, como relatado acima.

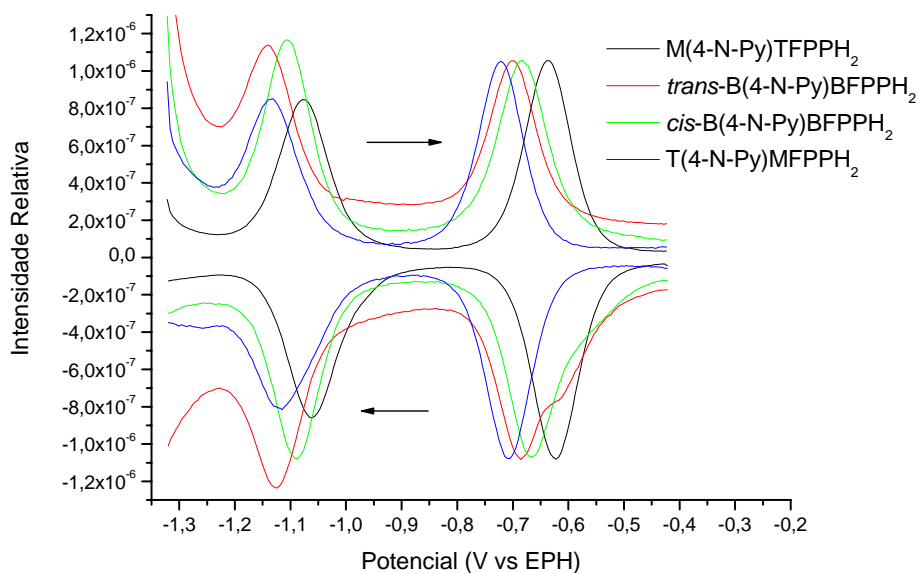


Figura 65: Voltametria de pulso diferencial na região catódica das soluções de porfirina com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF₆ em ACN. Velocidade de varredura 10 mV/s .

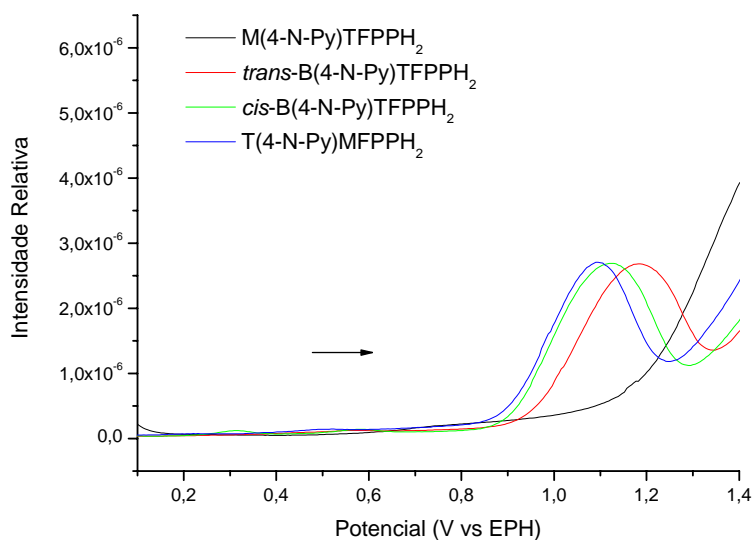
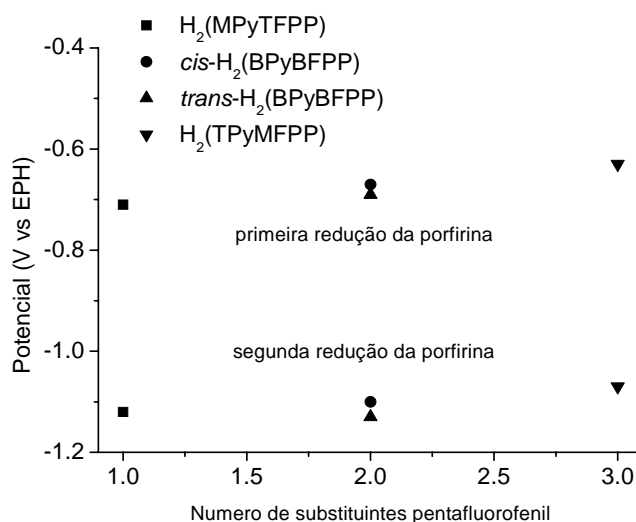


Figura 66: Voltametria de pulso diferencial na região anódica das soluções de porfirina com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMF. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF₆ em ACN. Velocidade de varredura 10 mV/s .

Tabela 13: Potenciais de meia onda da série *meso*- pentafluorofenil-piridil-porfirina, em DMF, a = pico anódico

Porfirina	P ^{-2/-}	P ^{0/-}	P ⁺⁰
TPPH ₂ ⁸⁹	-1.46	-1.08	1.18
M(4-N-Py)TPPH ₂	-1,07	-0,62	---
<i>trans</i> - B(4-N-Py)BPPH ₂	-1,13	-0,69	1,18 ^a
<i>cis</i> - B(4-N-Py)BPPH ₂	-1,10	-0,67	1,12 ^a
T(4-N-Py)MPPH ₂	-1,13	-0,71	1,09 ^a

**Figura 67:** Comparação dos potenciais de redução das porfirinas.

IV.6.2.) Porfirina: Voltametria Cíclica

Para a porfirina M(4-N-Py)TPPH₂ houve a necessidade de se realizar experimentos de voltametria cíclica para posterior comparação com as supermoléculas [M (4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ e [M (4-N-Py)TFPPH₂{Ru(bpy)₂Cl}]PF₆. Também houve a necessidade de usar ferroceno como padrão interno⁹⁰.

A porfirina M(4-N-Py)TPPH₂ teve solubilidade suficiente para se realizar experimentos com concentração de aproximadamente 1,1x10⁻³ mol.L⁻¹ em ACN.

Podem ser observados nos voltamogramas da Figura 68, pares de ondas quase reversíveis com E_{1/2} = -0,68; -1,10 para a porfirina M(4-N-Py)TPPH₂. Estes processos foram atribuídos à primeira e segunda redução monoelétrica do anel porfirínico com

formação dos radicais π -ânion e di-ânion, respectivamente $P^{-/2-}$ e $P^{-/0}$. Nota-se dois processos de oxidações no anel porfirínico $P^{+/0}$ e $P^{2+/+}$, o primeiro processo de oxidação é irreversível $E_{pa} = 1,19$ e o segundo processo é quase reversível com $E_{1/2} = 1,60$.

Novamente comparando-se com os valores de oxidação e redução para a tetrafenilporfirina TPPH₂, nota-se que os valores de potencias de meia onda ($E_{1/2}$) de oxidação são deslocados para maiores valores, enquanto que para os valores de potenciais de redução têm-se um deslocamento para valores menos negativos, indicando que a adição de grupo pentafluorofenil (receptor de elétron) remove a densidade eletrônica do anel porfirínico e conduzem a oxidações mais difíceis e reduções mais fáceis. No caso da porfirina M(4-N-Py)TPPH₂, não foi possível visualizar processos oxidativos utilizando DMF como solvente porque estes processos ocorrem em valores de potenciais fora da janela de trabalho em DMF, em função do maior número de grupos pentafluor (retiradores de densidade eletrônica). Considerando as diferenças de condições experimentais ao se utilizar DMF ou ACN como solvente os valores de $E_{1/2}$ obtidos para a porfirina M(4-N-Py)TPPH₂ são bem similares. (Tabela 13 e Tabela 14).

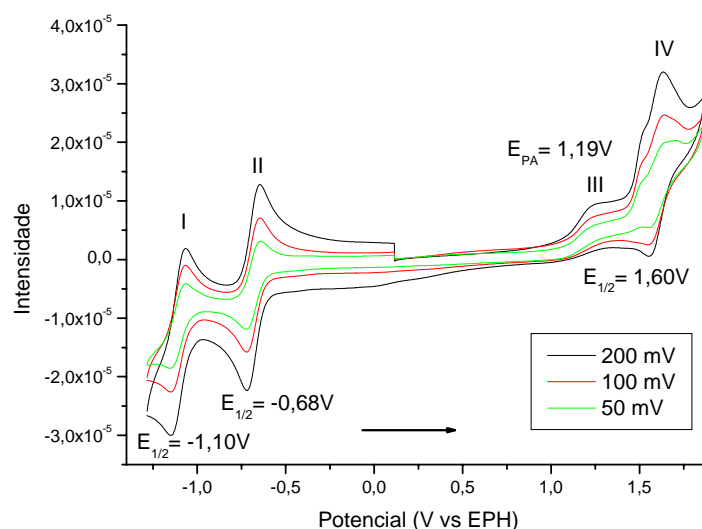


Figura 68: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da porfirina M(4-N-Py)TFPPH₂ em ACN. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF₆ em ACN.

IV.6.3.) Supermolécula: Voltametria Cíclica

Foram realizados estudos de voltametria cíclica para as díades $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru_3O(Ac)_6(py)_2\}]PF_6$ e $[M(4-N-Py)TFPPH_2\{Ru(bpy)_2Cl\}]PF_6$, para

as tríades *cis*- e *trans*-[B(4-N-Py)BFFPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂. estes estudos não puderam ser realizados devido a pouca quantidade de material sintetizada.

Tabela 14: Potenciais de meia onda da porfirina e supermoléculas em ACN, a = pico anódico

	Ru ^{III} Ru ^{III} Ru ^{III} / Ru ^{III} Ru ^{III} Ru ^{II}	P ⁻²⁻	P ⁻⁰	Ru ^{III} Ru ^{III} Ru ^{III} / Ru ^{III} Ru ^{II} Ru ^{II}	Ru ^{III/II}	Ru ^{III} Ru ^{III} Ru ^{III} / Ru ^{IV} Ru ^{II} Ru ^{III}	P ⁺⁰	P ^{2+/+}
M(4NPy)TFPPH ₂	-	-1,10	-0,68	-		-	1,19 ^a	1,60
[Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₃]	-1,08	-	-	0,19		1,21		*
[Ru(bpy) ₃]					1,05		-	-
Supermolécula ⁹¹	-1,22	-1,08	-0,72	-0,11		1,14	1,14	
Supermolécula ⁹²		-1,26	-0,88		0,69		1,37	

Através de comparação com resultados obtidos para as unidades de montagem isoladamente⁹³, fez-se a atribuição tentativa dos processos redox da supermolécula [M(4-N-Py)TFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}]PF₆ (E_{1/2} vs EPH). Em -0,11V e -1,22V ocorrem dois processos de redução centrados no cluster (Ru^{III}, Ru^{III}, Ru^{III}/ Ru^{III}, Ru^{III}, Ru^{II} / Ru^{III}, Ru^{II}, Ru^{II}); em -0,72V e -1,08V ocorrem os dois processos de redução da porfirina, com formação dos radicais π -ânion e di-ânion. Em 1,14V, em função da relação das correntes I_{pa}/I_{pc} pode estar ocorrendo processos acoplados: a oxidação do cluster Ru^{III}, Ru^{III}, Ru^{III}/ Ru^{IV}, Ru^{III}, Ru^{III} e a oxidação irreversível da porfirina, com a formação do radical π -cátion. Por fim, ocorre uma onda irreversível em 1,61V, atribuída à segunda oxidação da porfirina.

Comparando os valores de potenciais eletroquímicos de meia onda (E_{1/2}) da supermolécula com as unidades de montagem pode-se perceber que os potenciais de meia onda (E_{1/2}) da supermolécula nos processos centrados no cluster estão deslocados para potenciais negativos, enquanto que os potenciais de meia onda nos processos P⁻²⁻ e P^{2+/+} centrados na porfirina estão deslocados para potenciais mais positivos. Há uma perturbação eletrônica mútua. Pelo resultado da eletroquímica é possível inferir que, na díade, o cluster funciona como um aceitador de densidade eletrônica, portanto fica mais fácil oxidá-lo e mais fácil reduzir o núcleo porfirínico^{58,59}.

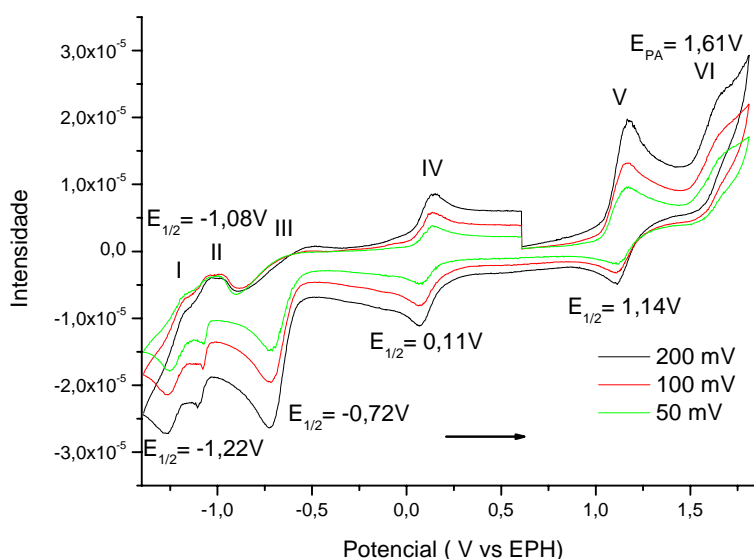


Figura 69: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1.10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ em ACN. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF_6 em ACN.

Para a díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ também realizou-se a comparação dos resultados obtidos com as unidades de montagem isoladamente, fez-se a atribuição tentativa dos processos redox da supermolécula também com o auxílio dos potenciais redox de outras supermoléculas tais como a $[\text{TPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ ^{45,46,50}.

Podem ser observados nos voltamogramas das Figura 70, pares de ondas quase reversíveis com os potenciais de redução em $-0,88$ e $-1,26 \text{ V}$ para a díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$. Estes processos foram atribuídos à primeira e segunda redução monoelétrica do anel porfirínico com formação dos radicais π -ânion e di-ânion, respectivamente $\text{P}^{-/2-}$ e $\text{P}^{-/0}$. A onda reversível em $0,69 \text{ V}$ foi atribuída ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$ do complexo de rutênio periférico. Para a tetrafenilporfirina substituída com quatro moléculas de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}$ $[\text{TPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$, Koiti et al⁹⁴ observou os potenciais de redução da porfirina em $-0,93$ e $-0,68 \text{ V}$ e o processo de oxidação do $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$ em $0,92 \text{ V}$. Comparando os valores dos potenciais de redução da supermolécula $[\text{TPPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_4]^{4+}$ com a supermolécula $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]$ percebe-se que todos os potenciais estão deslocados para valores mais negativos. Assim comprova-se que a adição de grupo pentafluorofenil (receptor de elétron) remove a densidade eletrônica do anel porfirínico. No processo de oxidação do $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$

também é muito afetado, deslocado cerca de 0,3V para potenciais mais negativos, a oxidação do Ru(II)→Ru(III) é muito facilitada, isto é indício de que, na díade, o complexo funciona como um aceitador de densidade eletrônica.

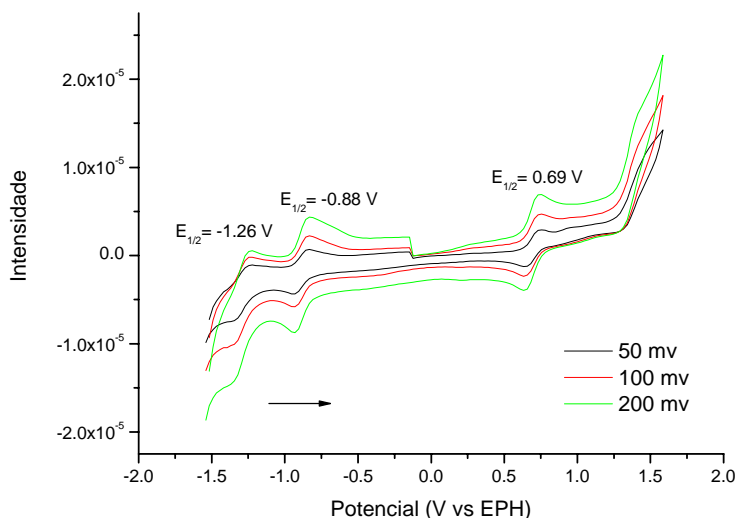


Figura 70: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1.10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$ em acetonitrila. Eletrólito $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBAPF_6 em acetonitrila.

IV.7) Ensaios Fotofísicos Preliminares

Muitas moléculas orgânicas em seu estado fundamental estão em seu estado singlete. Quando uma molécula absorve energia radiativa (fóton), um elétron é excitado para um nível de maior energia, com o spin conservado. As porfirinas base-livre emitem intensamente quando excitadas em qualquer de suas bandas de absorção, mesmo à temperatura ambiente. Segundo a regra de Kasha⁹⁵, a transição ocorrerá do estado excitado de menor energia para o fundamental. Além disso, o espectro de emissão apresenta duas bandas de fluorescência $Q_{(0,0)}$ e $Q_{(0,1)}$ em torno de 650 e 710 nm como pode ser visto na Figura 72, atribuídos às transições dos estados vibracionais 0, do estado excitado, para o estado vibracional 0 e 1, do estado fundamental.

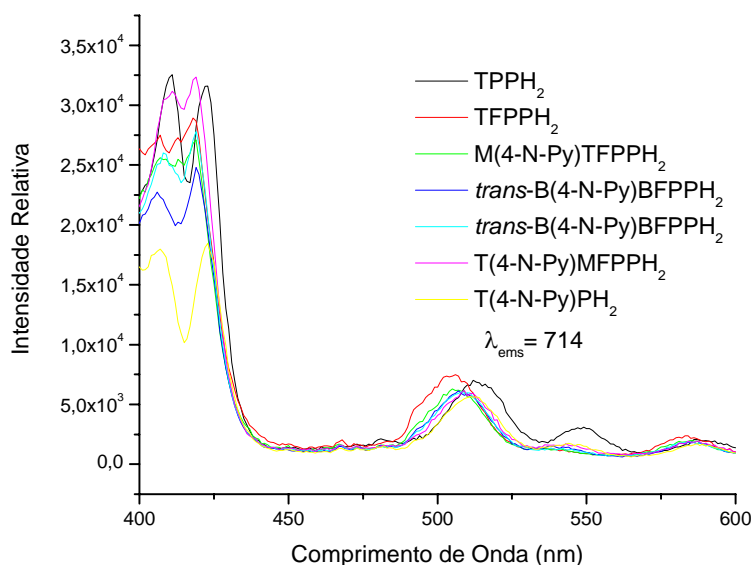


Figura 71: Espectro de excitação de uma solução com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de porfirinas em DCM.

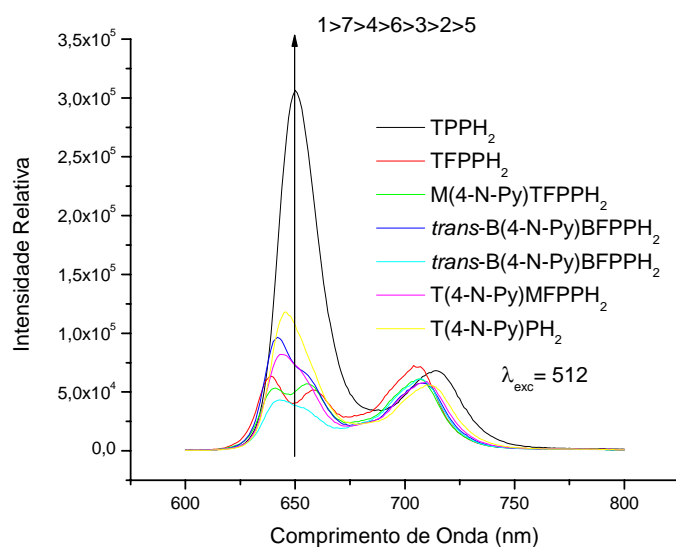


Figura 72: Espectro de emissão de uma solução com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de porfirinas em DCM

Em 650 nm junto com o aumento do número de grupos pentafluorofenil na porfirina, há a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência, isto pode ser devido ao aumento do processo de desativação por processos não-radiativos do estado eletrônico singlete excitado. A porfirina TPPH₂ que é aquela com simetria mais elevada e com menor

número de átomos eletronegativos é a que possui maior rendimento quântico, por sua vez outra molécula com simetria elevada T-(4-N-Py)PH₂ não tem o mesmo rendimento quântico do que a TPPH₂. Já a TFPPH₂ apresenta a mesma simetria que a TPPH₂ e a TPyPH₂, mas com a presença de quatro grupos substituintes pentafluorofenil, o que resulta em um rendimento quântico menor, assim percebe-se que o grupo pentafluorofenil tem uma maior influência na redução do rendimento quântico do que o grupo piridil das porfirinas. Uma situação intermediária ocorre na porfirina *trans*-B(4-N-Py)BFPPH₂, porque esta porfirina é substituída com dois grupos pentafluorofenil, dois grupos piridil e tem simetria elevada, como era o esperado o rendimento quântico de fluorescência seria entre as porfirinas TFPPH₂ e a TPyPH₂, mas ocorre que o rendimento quântico é ligeiramente maior que o da porfirina TFPPH₂. As moléculas menos simétricas *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂, T(4-N-Py)MFPPH₂ e M(4-N-Py)TFPPH₂ são aquelas que apresentam os menores rendimentos quânticos da série, a *cis*-B(4-N-Py)BFPPH₂ por apresentar dois grupos substituintes pentafluorofenil e ter baixa simetria apresenta o menor rendimento quântico da série (**Figura 72** e Tabela 15)⁹⁶.

Tabela 15: Comprimento de onda e rendimento quântico das moléculas estudadas

Molécula	Q _(0,0)	Q _(0,1)	T _(0,0)	φ _n
TPPH ₂	652.0	716.0		0,099
TFPPH ₂	639.4	703.4		0,045
M(4-N-Py)TFPPH ₂	655.6	706.2		0,041
<i>trans</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	642.6	706.8		0,046
<i>cis</i> -B(4-N-Py)BFPPH ₂	646.6	706.8		0,035
T(4-N-Py)MFPPH ₂	645.2	707.8		0,043
T(4-N-Py)PH ₂	634.7	709.2		0,051
Supermolécula 1 (Figura 21)	652.0	705.0	770	0.0012
Supermolécula 2 (Figura 21)	652.2	706.6	770	0.0027
Supermolécula 5 (Figura 21)	647.5	709.2	770	0.0062
Supermolécula 6 (Figura 21)	649.1	711.9	770	0.0061

Quando submetidas à radiação ultravioleta, as porfirinas base livre apresentam intensa fluorescência vermelho-alaranjada, porém essa característica é perdida ou bastante diminuída quando elas são metaladas ou quando um composto que possui um metal pesado é coordenado a porfirina como exemplo: $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ ou $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$. Todas as porfirinas base livre, quando complexadas com íons diamagnéticos, mantêm a fluorescência, enquanto que os derivados paramagnéticos perdem esta característica. Isto explica porque, em porfirinas de zinco, cádmio, bário, magnésio entre outras⁹⁷, se observa fluorescência, com intensidade menor e comprimento de onda diferente da porfirina base livre. O acompanhamento da diminuição da fluorescência é muito importante, pois através dele o processo de metalação ou da coordenação de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ ou $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ pode ser facilmente monitorado pela retirada de uma alíquota do meio de reação, submetendo a amostra a uma rápida separação por cromatografia de camada delgada (CCD) e expondo a placa de CCD a uma lâmpada com emissão de luz ultravioleta. A diferença de fluorescência com uma amostra de controle da porfirina base livre é bem pronunciada durante o processo de metalação.

Os espectros de excitação das porfirinas são muito semelhantes aos espectros UV-Visível, mas com uma pequena diferença. No espectro de excitação (Figura 71) é possível observar uma banda em torno de 410 nm, cuja diferença de energia em relação à banda Soret é próxima de 1250 cm^{-1} da banda Soret (423 nm) $B_{(0,0)}$ e é atribuída ao primeiro componente vibracional da banda Soret $B_{(1,0)}$.

As Figura 73 e Figura 74 mostram os espectros de excitação e emissão para as díades $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}]\text{PF}_6$ e para a díade $[\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}]\text{PF}_6$. As duas díades apresentam as duas bandas de emissão típicas, centradas em 649 nm e em 708 nm, que correspondem aos dois componentes vibracionais da emissão. Há o aparecimento de uma banda de intensidade fraca em 770 nm, esta banda pode ser visualizada nas porfirinas em experimentos realizados a baixa temperatura, pois ela é atribuída a uma banda de fosforescência $T_{(0,0)}$.

A coordenação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ e do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ suprime parcialmente a fluorescência da porfirina. O mecanismo de supressão pelo cluster pode ser devido à reabsorção de energia, pois o cluster apresenta uma banda de absorção em 690 nm entre as bandas de emissão da porfirina (650 / 710 nm), ou ainda pode estar ocorrendo

uma transferência de elétrons ou energia da porfirina para o cluster. Porém, há exemplos na literatura nos quais o cluster suprime a fluorescência do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pelo mecanismo de transferência de energia e para a Zn porfirina o cluster suprime a fluorescência pelo mecanismo de transferência de elétrons⁹⁸. No caso do cromóforo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}$ há a possibilidade do estado singlete da porfirina transferir energia para o estado excitado MLCT^3 do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}$, uma vez que é conhecido na literatura que este estado tem uma energia ($\lambda_{\text{em}} = 650$)⁹⁹ similar à emissão das porfirina. No caso particular do estado excitado MLCT^3 do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}$, este pode ser suprimido por um estado d-d de baixa energia, que decai vibracionalmente¹⁰⁰. Há ainda a possibilidade da diminuição do rendimento quântico de fluorescência (Tabela 15) ocorrer devido à introdução de átomos pesados (complexos periféricos), então, isto favoreceria o cruzamento inter-sistemas e o processo de fosforescência à temperatura ambiente.

O espectro de excitação das díades é muito semelhante ao da porfirina $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$.

As Figura 75 e Figura 76 mostram os espectros de excitação e emissão para as tríades *cis*- e *trans*- $[\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\}\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}](\text{PF}_6)_2$. As duas tríades apresentam as duas bandas de emissão típicas, centradas em $\lambda = 648$ nm e em 710 nm. Há o aparecimento de uma banda de intensidade fraca em 770 nm, esta banda pode ser visualizada nas porfirinas em experimentos realizados a baixa temperatura, pois ela é atribuída a uma banda de fosforescência $T_{(0,0)}$.

Os estudos de luminescência mostraram que a introdução de grupos modificadores suprimem a emissão da porfirina. Isto contradiz o sistema proposto em que o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ funcionaria como uma unidade doadora, a porfirina como um cromóforo emissor e o cluster com um aceptor final. Os dados fotofísicos mostram que as duas unidades ligadas às porfirinas $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFFPH}_2$, *cis*- e *trans*- $\text{B}(4\text{-N-Py})\text{BFFPH}_2$ estão atuando como aceptores de carga. A separação de carga na tríade assimétrica contendo a porfirina ligada a um complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}^+$ e ao cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{L})]^n$ fica impossibilitada.

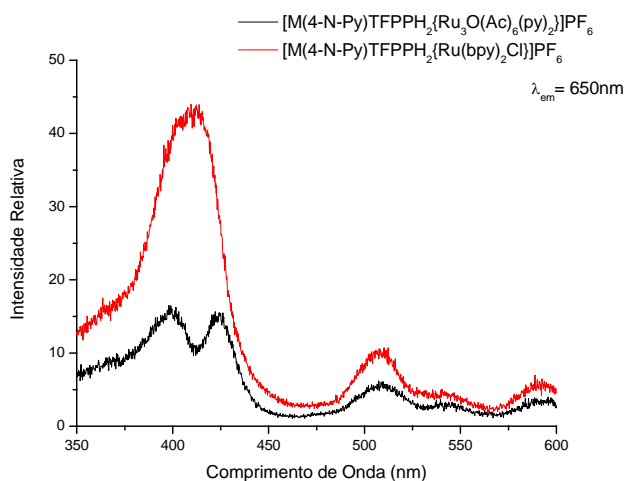


Figura 73: Espectro de excitação das soluções das díades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.

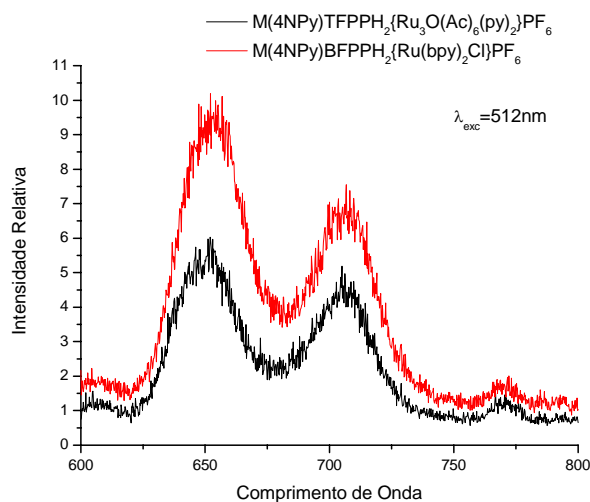


Figura 74: Espectro de emissão das soluções das díades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.

A supressão da fluorescência pode ser vista nos espectros de emissão das supermoléculas apresentadas nas Figura 74 e Figura 76, para os cálculos de rendimento quântico utilizou-se com padrão a $TPPH_2$, que tem um rendimento quântico de 0,099 em DCM.

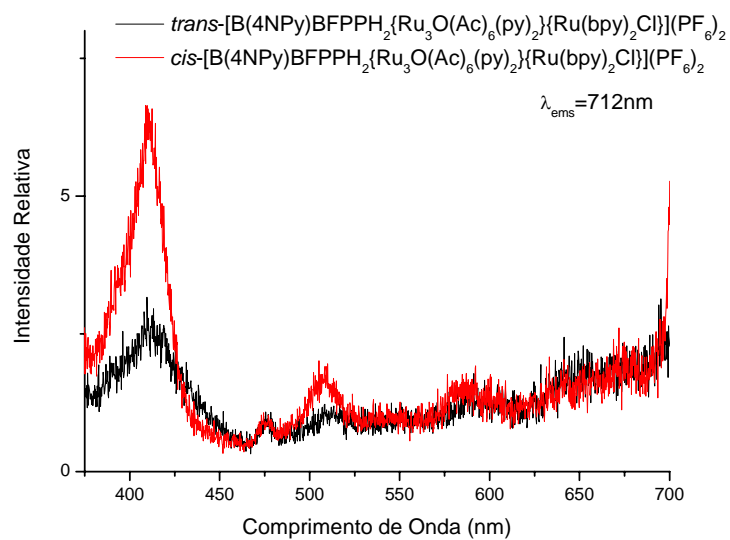


Figura 75: Espectro de excitação das soluções das tríades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.

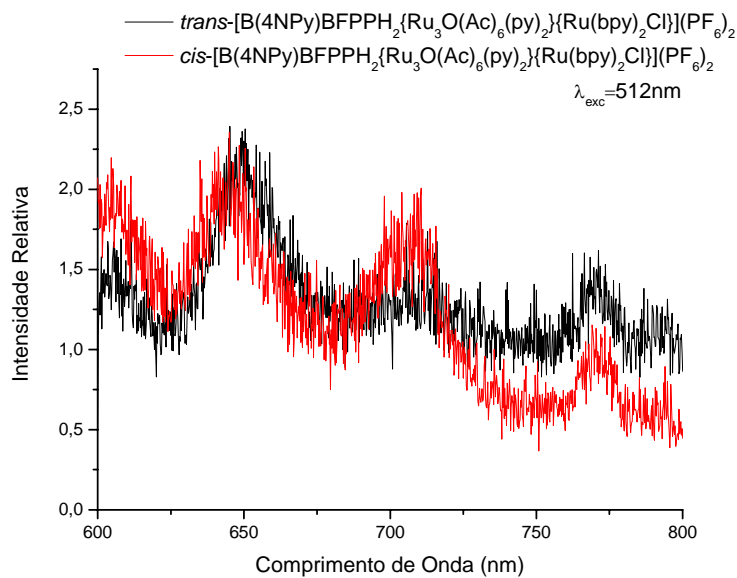


Figura 76: Espectro de emissão das soluções das tríades com concentração de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.

V – Considerações Finais

A síntese das porfirinas pentafluorosubstituídas já é de domínio do grupo. Esta síntese é de fácil realização e não exige condições especiais. Com a modificação na proporção dos aldeídos utilizados pode-se observar a formação da porfirina T(4-N-Py)MFPPH₂. A maior dificuldade era com a purificação das porfirinas, pois há a formação de outras espécies que não são de interesse deste projeto. Um grande avanço obtido foi a pré-purificação feita utilizando EtOH. Isto possibilitou a obtenção das porfirinas em um menor tempo e com menores gastos de reagentes. A síntese das tríades propostas foi bem sucedida. A caracterização das supermoléculas e das porfirinas confirmaram as estruturas propostas. Com relação às tríades *trans*- e *cis*-[B(4-N-Py)BFPPH₂{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}{Ru(bpy)₂Cl}](PF₆)₂ não foi possível realizar experimentos de RMN ¹H, ¹⁹F e COSY devido à pequena quantidade obtida na síntese. Mas os experimentos de massa ESI-MS e ESI MSMS comprovam a estrutura das moléculas. Os dados de espectroscopia eletrônica mostram que os espectros, de um modo geral, representam apenas uma somatória do perfil espectral dos componentes, não sugerindo comunicação eletrônica. No entanto, os deslocamentos dos potenciais eletroquímicos dos processos redox das supermoléculas em relação aos componentes isolados indicam que, embora pequena, a comunicação eletrônica existe e não é negligenciável. Além disso, os ensaios de luminescência mostraram que, a introdução de grupos modificadores suprimem a emissão da porfirina. Isto contraria a proposta inicial do projeto em que o complexo Ru(bpy)₂Cl⁺ funcionaria como uma unidade doadora, a porfirina como um cromóforo emissor e o cluster como um acceptor final. Os dados fotofísicos preliminares estão mostrando que as duas unidades ligadas às porfirinas M(4-N-Py)TFPPH₂, *cis*- e *trans*- B(4-N-Py)BFPPH₂ estão atuando como aceptores final de carga. Sendo assim, a separação de carga em uma tríade assimétrica contendo a porfirina ligada a um complexo a Ru(bpy)₂Cl⁺ e ao cluster [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(L)]ⁿ fica comprometida.

VI - Referências

- 1) Little, R.G.; *J. Heterocyclic Chem.*, 1981, **18**, 129.
- 2) Falk, J.E; in “*Porphyrins and Metalloporphyrins*” ; B.B. Library, London, 1964.
- 3) Wagner, R.W.; Lindsey.J.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **261**, 897.
- 4) Gryko, D.T.; Clausen, C.; Roth, K.M.; *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 7345.
- 5) Zhang, X.Q.; Wu,H.M.; Chen,Z.P.; *Solid State Commun.*, 1995, **95(2)**, 91.
- 6) Zhang, X.Q.; Wu,H.M.; Wu, X.J.; *J. Mater. Chem.*, 1995, **5(3)**, 401.
- 7) Duncan, T.V.; Susumu, K.; Sinks, L.E.; Therien, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128(28)**, 9000.
- 8) Vinhado, F.S.; Prado- Manso, C.M.C.; Sacco, H.C.; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Catal. A- Che.*, 2001, **174 (1-2)**, 279.
- 9) Vinhado, F.S.; Martins, P.F.; Iamamoto, Y.; *Top. Catal.*, 2002, **3**, 199.
- 10) Evans, S.; Smith, J. R. L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 1541.
- 11) Evans, S.; Smith, J. R. L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, 174.
- 12) Benedito, F. L.; Nakagaki, S.; Saczk, A. A.; Zamora, P. G. P.; Costa, C. M. M.; *Appl Catal A*, 2003, **(1)**, 1.
- 13) Smith, K.M; in “*Porphyrins and Metalloporphyrins*”; ed. K.M. Smith, Elsevier Amsterdam, 1975.
- 14) Kain, W., Schwederski, B., in “*Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*”, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- 15) Levy, J.G.; *Trends Biotechnol.*, 1995, **13**, 14.
- 16) Rothmund, P. J.; *J. Am. Soc.*, 1939, **61** , 2912.
- 17) Ball, R. H.; Dorough, G. D.; Calvin, M.; *J. Am. Soc.*,1946, **68**, 2278.
- 18) Badger, G. M.; Jones, R.A.; Laslett, R. L.; *Aust. J. Chem.*,1964, **17**, 1028.
- 19) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86(15)**, 3145.
- 20) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; *J. Org.Chem.*,1987, **52**, 827.
- 21) Wijesekera, T.P.; Dolphin, D.; in “*Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*”, Ed. R.A. Sheldon, Marcel deker Inc., New York, cap.7, 1994.
- 22) Geiger G.R., Litter, B.J.; Lindsey, J.S., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, 2001, **5**, 701.
- 23) Baker, E. W.; Palmer, S. E.; in “*The porphyrins*”, ed. Dolphin D. **1**, Acad. Press New York, 485, 1978.
- 24) Groves , J. T., McMurray, T. J.; in “*Citocrome P-450, Struture, Mechanism and Biochemistry*”, Ed. Plenum.Press, New York, 1986.
- 25) Milgrom, L. R., in “*The colours of Life*”, Oxford, New York, 1997, 85.
- 26) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J.D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L.; *J. Org. Chem.*1967, **32**, 476.
- 27) Buchler, J. W.; in “*Porphyrins and Metalloporphyrins*”, ed. Smith, K. M. , Elsevier Amsterdam, cap.5, 1965.
- 28) Schiavon, M. A.; Iamamoto. Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001,**113**, 279.
- 29) Vinhado, F.S.; Martins, P. R.; Masson, A. P.; Abreu, D.G.; Vidoto, E. A.; Nascimento, O. R; Iamamoto, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, **188**, 141.

- 30) Mansuy, D. *C.R. Chimie*, 2007, **10**, 1.
- 31) Melo, A.J.B.; Yamamoto, Y.; Maestrin, A.P.J.; Smith, J.R.L.; Santos, M. D.; Lopes, N.P.; Bonato, P.S.; *J. Mol. Catal. A-Che.*, 2005, **226** (1), 23.
- 32) Gotardo, M.C.A.F.; De Moraes, L.A.B.; Assis, M.D.; *J. Agric. Food Chem.* 2006, **54**, 10011.
- 33) Gouterman, M; in “ *The Porphyrins*” ed. Dolphin D., vol III, part A, 1, New York, Academic Press, 1978.
- 34) <http://www.wuacc.edu/cas/chemistry/sleung/porphyrin/uv-vis.gif>
- 35) Gouterman, M.; *J. Mol. Spectrosc.* 1961, **6**, 138
- 36) Gouterman, M.; *J. Chem. Phys.* 1959, **30**, 1139.
- 37) Seybol, P.G.; Goutermann M.; *J. Mol. Spec.* 1969, **31**, 1.
- 38) Goutermann, M.; Khalil, G.E.; *J. Mol. Spec.* 1974, **53**, 88.
- 39) Balzani, V.; Scandola, F.; *Supramolecular Chemistry*, Ellis Horwood Limited, cap2, 1991.
- 40) Kalyanasundaram, K.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1983, **79**, 1365.
- 41) Toma H. E., Araki K., Alexiou A. D. P., Nikolaou S., Dovidauskas S., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219**(21), 187.
- 42) Toma, H. E.; Araki K., *Coord. Chem. Rev*, 2000, **196**, 307.
- 43) a) Araki K., Dovidauskas S., Winnischofer H., Alexiou A. D. P., Toma H. E., *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **498**, 152; b) Dovidauskas S., Araki K., Toma H. E., *J. Porphyr Phthalocya*, 2000, **4**, 727; c) Dovidauskas S., Toma H. E., Araki K., Sacco H. C., Yamamoto Y., *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **305**, 206; d) Toma H. E., Araki K., Silva E. O., *Monatsh. Chem.*, 1998, **129**, 975; e) Winnischofer, H.; Otake, V.Y.; Dovidauskas, S.; Nakamura, M.; Toma, H.E.; Araki, K.; *Electrochim Acta*, 2004, **22-23**, 3711.
- 44) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H.E.B.; Toyama, M.M.; Engelmann, F.M.; Mayer, I.; Formiga, A.L.B.; Toma, H.E.; *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **2**, 145.
- 45) Marek, D.; Narra, M.; Schneider, A.; Swavey, S.; *Inorg. Chim. Act.*, 2005, **358**, 3430.
- 46) Narra, M.; Elliot, P.; Swavey, S.; *Inorg. Chim. Act.*, 2005, **358**, 3430.
- 47) Araki, K.; Araújo, A.L.; Toyama, M.M.; Franco, M.; Azevedo, C.M.N.; Angnes, L.; Toma, H.E.; *J. Porphyr Phthalocya*, 1998, **2**, 467.
- 48) Engelmann, F.M.; Losco, P.; Winneschofer, H.; Araki, K.; Toma, H.E.; *J. Porphyr Phthalocya*, 1998, **2**, 467.
- 49) Santos, F.S.; Santos M.L.; Almeida, L.E.; Costa Jr, N.B.; Gimenez, I.F.; Araki, K.; Mayer, I.; Engelmann, F.M.; Toma, H.E.; Barreto, L.S.; *J. Colloid. Inter. Sci.*, 2007, **305**, 264.
- 50) Kon, H.; Tsuge, K.; Imamura, T.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 6875.
- 51) a) Spyroulias, G. A.; Despotopoulos, A. P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Montauzon, D.; Poilblanc, R.; Coutsolelos, A. G., *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2648.; b) Sun, H.; Smirnov, V. V.; DiMagno, S. G., *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6032.
- 52) Kadish, K. M.; Lin, M.; Van Caemlelbexhi, E.; De Stefano, G.; Medforth, C. J.; Nurco, D. J.; Nelson, N. Y.; Krattinger, B.; Muzzi, C. M.; Jaquinod, L.; Xu, Y.; Shyr, D. C.; Smith, K. M.; Shelnut, J. A., *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 6673.
- 53) Lin, C.-L.; Fang, M.-Y.; Cheng, S.-H., *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **531**, 155.
- 54) Kadish, K. M.; Kelly, S., *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3631.

- 55) Ozette, K.; Battioni, P.; Leduc, P.; Bartoli, J-F.; Mansuy, D., *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **272**, 4.
- 56) Nango, M.; Takami Hikita, T.; Nakano, T.; Yamada, T.; Nagata, M.; Kurono Y.; Ohtsuka, T., *Langmuir*, 1998, **14**, 407.
- 57) Dovidauskas S; Araki K; Toma HE; *J. Porphyr Phthalocya*, 2000, **4 (8)**, 727.
- 58) Otake M; Itou M; Araki Y; Ito O; Kido H; *Inorg. Chem.*, 2005, **44 (23)**, 8581.
- 59) Itou M; Otake M; Araki Y; Ito O; Kido H; *Inorg. Chem.*, 2005, **44 (5)**, 1580.
- 60) a) Bergonzi R., Fabrizzi L., Licchelli M., Mangano C., *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **170**, 31; b) Belser P., Bernhard S., Blum C., Beyeler A., de Cola L., Balzani V., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190**, 155.
- 61) Baumann, J. A.; Salmon, D.J.; Wilson, S.T.; Meyer, T.J.; Hatfield, W.E.; *Inorg. Chem.*, 1978, **17(12)**, 3342.
- 62) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*, 1978, **17(12)**, 3334.
- 63) Engelmann, F.M.; “*Caracterização de Complexos Supramoleculares de Meso(fenilpiridil)porfirinas e suas Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas.*”, Dissertação de Mestrado, IQ, USP, São Paulo, 2001.
- 64) *SMART V 5.050 (NT)* Software for the CCD Detector System; Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI 1998.
- 65) *SAINT V 5.01 (NT)* Software for the CCD Detector System Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI 1998.
- 66) Sheldrick, G. M.; *SHELXS-97*, Program for the Solution of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany 1997.
- 67) Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany 1997.
- 68) *SHELXTL 5.10 (PC-Version)*, Program library for Structure Solution and Molecular Graphics; Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI 1998.
- 69) Riul, P.; “*Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica da Ferroporfirina Metilpiridiltripentafluorofenil Substituída*”, Dissertação de Mestrado, FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, 1998.
- 70) Ner, M. M.; Adler, A. D.; *J. Am. Chem. Soc.* 1975, **97**, 5107.
- 71) Subramanian, J.; “*Porphyrins and Metalloporphyrins*”, Ed. K.M. Smith, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, 571.
- 72) Araki K.; Dovidauskas S.; Winnischofer H.; Alexiou A. D. P.; Toma H. E.; *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **498**, 152.
- 73) Meng, G.Z.G.; James, B.R.; Skov, K.A.; *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1894.
- 74) Leanord, D.R.; Smith, J.R.L.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1990, **2**, 1917.
- 75) Birnbaum, E.R.; Hodge, J.A.; Grinstaff, M.W.; Schaefer, W.P.; Henling, L.; Labinger, J.A.; Bercaw, J.E.; Gray, H.B.; *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3625.
- 76) Nikolaou, S.; “*Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de montagem em Química Supramolecular.*”, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 2002.
- 77) Bertini, I.; Luchinat, C.; *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **150**, 1.
- 78) Nikolaou, S.; Uemi, M.; Toma, H. E. *Spectrosc. Lett.* 2001, **34**, 267.
- 79) Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y. *Inorg. Chim. Acta.* 1995, **237**, 159.

- 80) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; in “*Spectroscopic Identification of Organic Compounds*”, John Wiley & Sons, Inc, 5ed, 1991.
- 81) Baladan, T. S.; Eichöfer; Lehn, J. M. Eur.; *J. Org. Chem.* 2000, **24**, 4047.
- 82) Nakash, M.; Clyde-Watson, Z.; Feeder, N.; Teat, S. J.; Sanders, J. K. M; *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2112.
- 83) Cole, R.B.; in “*Electrospray Ionization Mass Spectroscopy*”; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1997.
- 84) (a) Cooks, R.G.; Zhang, D.X.; Koch, K.J.; Gozzo, F.C.; Eberlin, M.N.; *Anal. Chem.* 2001, **73**, 3646. (b) Koch, K.J.; Gozzo, F.C.; Nanita, S.C.; Takats, Z.; Eberlin, M.N.; Cooks, R.G.; *Angew. Chem. Int.* 2002, **41**, 1721.
- 85) (a) Colton, R.; Dagostino, A.; Traeger, J. C.; *Mass Spectrom. Rev.* 1995, **14**, 79. (b) Johnson, B.F.G.; McIndoe, J.S.; *Coord. Chem. Rev.* 2000, **200**, 901. (c) Fuerstenau, S.D.; Benner, W.H.; Thomas, J.J.; Brugidou, C.; Bothner, B.; Siuzdak, G.; *Angew. Chem.* 2001, **40**, 542. (d) Tomazela, D.M.; Gozzo, F.C.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Eberlin, M.N.; *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 2349. (e) Pereira, R.M.S.; Paula, V.I.; Buffon, R.; Tomazela, D.M.; Eberlin, M.N.; *Inorg. Chim. Acta.* 2004, **357**, 2100. (f) Demicheli, C.; Ochoa, R.; Lula, I.S.; Gozzo, F.C.; Eberlin, M.N.; Frézard, F.; *Appl Organomet Chem.* 2003, **17**, 226.
- 86) (a) Hilderling, C.; Adlhart, C.; Chen, P.; *Angew. Chem. Int.* 1998, **37**, 2685. (b) Sabino, A.A.; Machado, A.H.L.; Correia, C.R.D.; Eberlin, M.N.; *Angew. Chem. Int.* 2004, **43**, 2514. (c) Meyer, S.; Koch, R.; Metzger, J.O.; *Angew. Chem. Int.* 2003, **42**, 4700. (d) Gerdes, G.; Chen, P.; *Organometallics* 2003, **22**, 2217.
- 87) Medeiros, M.A.C.; “*Sistemas Supramoleculares para Estudo de Transferência de Elétrons Fotoinduzida*”. Dissertação de Mestrado, FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, 1994.
- 88) (a) Bottomley, L.A.; Kadish, K.; *Inorg. Chem.* 1981, **20**, 1348. (b) Constant; L.A.; Davis, D.G.; *Anal. Chem.* 1975, **476**, 2253. (c) Chen, F.C.; Cheng, S-H.; YU, C-H.; Liu, M-H.; Su, Y. O.; *Journal of Eletroanalytical Chemistry* 199, **52**, 474 . (d) Ozette, K.; Battioni, P.; Leduc, P.; Bartoli, J.F.; Mansuy, D.; *Inorg. Chim. Acta.* 1998, **272**, 4.
- 89) Peychal-Heiling, G; Wilson, G.S.; *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 550.
- 90) Friedermann, G.R.; “*Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis.*” Tese de doutorado, DQ-UFPR, 2005.
- 91) Nikolaou, S.; Toma, H. E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 352.
- 92) Brown, G. M.; Weaver, T. R.; Keene, F.R.; Meyer, T.J.; *Inorg. Chem.*, 1976, **15**(1), 190.
- 93) Dovidauskas, S.; “*Química Supramolecular de Porfirino Cluster*” Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 2001.
- 94) Araki K., Toma, H. E.; *J. Coord. Chem*, 1993, **30**(1), 9.
- 95) Hochstrasser, R. M.; Kasha, M. *Photochem. Photobiol.* 1964, **3**, 317.
- 96) Shi, Y.; Zheng, W.; Li Z.; Wang, X.; Wang, D.; Qiu, S.; Li, X.; *Opt. Mater*, 2006, **28**, 1178.
- 97) Allison, J.B.; Becker, R.S., *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1410.
- 98) Wall, M. H.; Akimoto, S. ; Yamazaki, T.; Ohta, N. ; Yamazaki, I. ; Sakuma, T. ; Kido H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 199, **72**, (1), 475.
- 99) Pinnick, D. V.; Durham, B. ; *Inorg. Chem.* 1984, **23**, 1440.

- 100) Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P.; Vonzelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)