



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NAYANE MARIA DE AMORIM LIMA

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DA
***meso*-PORFIRINA, DERIVADA DO LCC, EM BASE LIVRE E COORDENADA AO**
ÍON TÉRPIO

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

Fortaleza

2015

NAYANE MARIA DE AMORIM LIMA

OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DA
meso-PORFIRINA, DERIVADA DO LCC, EM BASE LIVRE E COORDENADA AO ÍON
TÉRPIO

Dissertação de Mestrado submetida à
coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para obtenção do Título
de Mestre em Química. Área de concentração:
Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine
Mazzetto

FORTALEZA

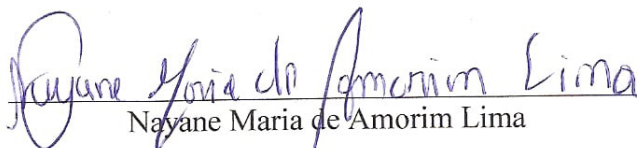
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- L699o Lima, Nayane Maria de Amorim.
Obtenção, caracterização e propriedades espectroscópicas das porfirinas base livre e coordenada com o íon térbio / Nayane Maria de Amorim Lima. – 2015.
105 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. Porfirinas. 2. Análise espectral. I. Título.
-

Aos meus filhos, Marina e Samuel,
motivação para o meu crescimento.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.


Nayane Maria de Amorim Lima

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 10/08/2015.

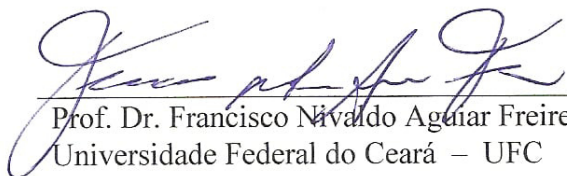
EXAMINADORES:



Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade e sempre iluminar meus caminhos e escolhas.

À Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto pela orientação, conselhos, conversas, ensinamentos, por me mostrar como meu gráfico oscilou neste mestrado e por me ajudar a encontrar um equilíbrio.

Aos meus coorientadores Prof. Dr. Claudenilson Clemente, Ms. Viviane Ribeiro, Prof. Ms. João Paulo Ferreira, Prof. Dr. Jonas Maia, Prof. Ms. Eufrazio Júnior pela grande colaboração, ensinamentos, puxões de orelha e principalmente pela confiança.

A todos os integrantes do LPT pela valiosa ajuda em especial ao Luan, Mayara, Sheiliane, Fernando, Ágda por me permitirem ser “IC” de vocês.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco pela disposição, boa vontade e pelo exemplo de dedicação e eficiência à pesquisa científica.

Aos meus pais, pela confiança e por sempre acreditarem em mim. Papai, sua presença significa segurança e certeza que não estou sozinha nessa caminhada. Mamãe, seu cuidado e dedicação me fortalecem a cada dia.

Aos meus filhos Marina e Samuel, combustíveis de motivação.

Ao meu esposo Samy, seu companheirismo é essencial para superarmos obstáculos e vencermos juntos.

Aos meus irmãos Lirázio, Natália e Nélcio, pelo apoio e união.

A UFC, fonte do meu aprendizado e a todos os professores que fazem parte desta instituição.

Aos meus grandes amigos pela boa convivência, amizade e apoio.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta caminhada valer cada vez mais a pena.

MUITO OBRIGADA!

“O homem é o homem e a sua circunstância.”
(José Ortega Y Gasset)

RESUMO

A síntese de porfirinas e metaloporfirinas vêm se tornando cada vez mais crescente devido as suas aplicações em processos tecnológicos e medicinais, os quais envolvem modificações químicas através da introdução de diferentes substituintes e íons metálicos no anel macrociclo. Essas modificações provocam mudanças nas propriedades espectroscópicas destes compostos decorrentes da perturbação do sistema π conjugado. Assim, o presente trabalho envolve a síntese, caracterização e a investigação das propriedades espectroscópicas de duas *meso* porfirinas com cadeias laterais diferenciadas, a 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)etoxi)]fenilporfirina e a 5,10,15,20-tetra-4-[3-(3-*n*-pentadecilfenoxi)propoxi)]fenilporfirina, ambas derivadas do cardanol, um dos constituintes do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), além da obtenção do complexo metalado com o íon térbio [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]. O espectro de absorção UV-Vis das *meso* porfirinas, apresentou um conjunto de bandas as quais são compatíveis com as *meso* estruturas: uma banda Soret $\lambda = 422$ e 424 nm e quatro bandas Q entre 500 e 649 nm. O espectro de fluorescência das *meso* porfirinas apresentou uma banda de emissão intensa em $\lambda = 654$ - 658 nm e outra de pouca intensidade em $\lambda = 713$ - 716 nm. O espectro de excitação apresentou o mesmo perfil do espectro de absorção, revelando que a emissão advém das absorções das bandas Soret e Q, gerando a transição radiativa fluorescente. Quanto à forma metalada [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)], fatores como a escolha do sal de térbio, o solvente e a estequiometria da reação foram determinantes para sua obtenção. As análises de caracterização para o complexo obtiveram os seguintes resultados: redução do número de bandas Q; ausência do sinal referente aos hidrogênios centrais da porfirina no espectro de RMN de ^1H (-2,4 ppm); presença de uma banda característica de deformação axial do grupamento C=O referente ao ligante axial acetilacetato; presença de três bandas em $\lambda = 597$ nm, $\lambda = 654$ nm e $\lambda = 718$ nm no espectro de emissão de fluorescência. Também foi determinado o rendimento quântico das duas porfirinas base livre e dos complexos com os íons metálicos zinco e térbio, com o intuito de verificar a influência do íon metálico e dos substituintes laterais nas propriedades espectroscópicas destes compostos.

Palavras-chave: LCC, *meso* porfirinas, luminescência.

ABSTRACT

The synthesis of porphyrins and metalloporphyrins have become growing consistently due to their applications in technological and medical processes, which involve chemical modifications by introducing different substituents and metal ions in the macrocycle ring. These modifications cause changes in the spectroscopic properties of these compounds resulting from the disturbance of the π conjugated system. Therefore, this work involves the synthesis, characterization and investigation of the spectroscopic properties of two *meso* porphyrins with different side chains, the 5,10,15,20-tetra[4-(2-(3-*n*-pentadecylfenoxi) ethoxy) phenilporphyrin and 5,10,15,20-tetrahydro-4-[3-(3-*n*-pentadecylfenoxi)propoxy] phenilporphyrin, both derived from cardanol, one of the components of the cashew nut shell liquid (CNSL), further obtaining the metalated complex with the Terbium ion [Tb (3-*n*-PDPP) (acac)]. The absorption spectrum of the UV-Vis *meso* porphyrins, presented a set of bands which are consistent with the *meso* structures: a Soret band $\lambda = 422$ and 424 nm and four Q bands between 500 and 649 nm. The fluorescence spectrum from porphyrins *meso* showed an intense emission band $\lambda = 654$ - 658 nm and another low intensity at $\lambda = 713$ - 716 nm. The excitation spectrum showed the same absorption spectrum profile, showing that the emission arises from absorption of the Soret and Q bands, generating fluorescent radiative transition. As for the metalated form [Tb (3-*n*-PDPP) (acac)], factors like the choice of Terbium salt, solvent and reaction stoichiometry were determinant to obtain it. The characterization analysis of the complex gave the following results: reduction the number of Q bands; absence of the signal relating to the central porphyrin hydrogens in the ^1H NMR spectrum ($-2,4$ ppm); presence of a band characteristic of the axial deformation of the C=O group regarding the axial ligand acetylacetonate; the presence of three bands at $\lambda = 597$ nm, $\lambda = 654$ nm and $\lambda = 718$ nm on the fluorescence emission spectrum. It was also determined the quantum yield of the two porphyrin free base and complexes with the metal ions zinc and terbium, in order to verify the influence of metal ion and the side substituents on the spectroscopic properties of these compounds.

Keywords: CNSL, *meso* porphyrins, luminescence.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Caju, castanha de caju e LCC | 10 |
| Figura 2 - Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC | 11 |
| Figura 3 - Estrutura base de uma porfirina com destaque para as posições <i>meso</i> , β | 12 |
| Figura 4 - Espectros de absorção comparativo entre a <i>meso</i> porfirina base livre (A) e metaloporfirina (B) | 14 |
| Figura 5 - Modelo de Gouterman referente às transições eletrônicas das porfirinas base livre e metaloporfirinas..... | 15 |
| Figura 6 - Diagrama de Jablonski com processos de absorção e emissão de energia | 18 |
| Figura 7 - Representação esquemática do efeito antena..... | 20 |
| Figura 8 - Procedimento sintético do Composto 1 | 23 |
| Figura 9 - Procedimento sintético do composto 2 | 23 |
| Figura 10 - Procedimento sintético do composto 3 | 24 |
| Figura 11 - Esquema reacional de síntese da <i>meso</i> -porfirina 3- <i>n</i> -PDPP..... | 25 |
| Figura 12 - Procedimento sintético do complexo [Tb(3- <i>n</i> -PDPP)(acac)]..... | 26 |
| Figura 13 - Esquema reacional para obtenção do complexo [Zn(II) 3- <i>n</i> -PDPP] | 27 |
| Figura 14 - Espectro de massa do composto 1 | 30 |
| Figura 15 - RMN ^1H do composto 1 | 31 |
| Figura 16 - Espectro de massa do Composto 2 | 32 |
| Figura 17 - RMN ^1H do composto 2 | 33 |
| Figura 18 - Espectrometria de massa da <i>meso</i> -porfirina (<i>meso</i> -PDP)..... | 35 |
| Figura 19 - RMN de ^1H do Composto 3..... | 36 |
| Figura 20 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da <i>meso</i> -PDP | 38 |
| Figura 21 - Espectro de absorção na região do UV-Vis do Composto 3 em diclorometano, $c = 10^{-6}$ M | 39 |
| Figura 22 - Espectro de emissão de fluorescência do Composto 3, em diclorometano, com excitação em $\lambda=422$ nm (A) e espectro de excitação obtido pelo monitoramento da maior banda de emissão $\lambda=654$ nm (B) | 40 |
| Figura 23 - Espectrometria de massa da <i>meso</i> -porfirina (3- <i>n</i> -PDPP) | 41 |
| Figura 24 - Espectro de RMN de ^1H da porfirina base livre 3- <i>n</i> -PDPP | 42 |
| Figura 25 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da 3- <i>n</i> -PDPP..... | 44 |
| Figura 26 - Espectro de absorção na região do UV-Visível da 3- <i>n</i> -PDPP em diclorometano, $c=10^{-6}$ M | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 27 - Espectro de emissão de fluorescência da 3- <i>n</i> -PDPP em diclorometano com excitação em $\lambda=425$ nm..... | 46 |
| Figura 28 - Espectro de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) do $[\text{Tb}(3\text{-}n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ | 48 |
| Figura 29 - Espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina base livre 3- <i>n</i> -PDPP (A) e do complexo $[\text{Tb}(3\text{-}n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ (B)..... | 49 |
| Figura 30 - Espectro de absorção na região do UV-Visível de $[\text{Tb}(3\text{-}n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ | 50 |
| Figura 31 - Espectro de emissão de Fluorescência do $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ em diclorometano e $c=10^{-6}$ M..... | 51 |
| Figura 32 - Espectro de emissão de Fluorescência do $[\text{Tb}(3\text{-}n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ em diclorometano com excitação em $\lambda=419$ nm (A) e espectro de excitação da banda de emissão em $\lambda=654$ nm (B)..... | 53 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU (LCC) | 10 |
| 1.2 PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS | 12 |
| 1.3 COMPOSTOS PORFIRÍNICOS COORDENADOS A ÍONS LANTANÍDEOS | 15 |
| 1.4 LUMINESCÊNCIA | 17 |
| 2 OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 GERAL | 21 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 21 |
| 3 MATERIAS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 REAGENTES | 22 |
| 3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO | 22 |
| 3.2.1 Síntese da nova porfirina: meso-tetra-4-[3-(3-n-pentadecilfenoxi)propoxi]fenil porfirina (meso-PDP) | 22 |
| 3.2.1.1 1-(3-bromopropoxi)-3-pentadecilbenzeno (Composto 1) | 22 |
| 3.2.1.2 4-[3-(3-n-pentadecilfenoxi)-propoxi]-benzaldeído (Composto 2) | 23 |
| 3.2.1.3 Síntese da porfirina meso-tetra-4-[3-(3-n-pentadecilfenoxi)propoxi]fenilporfirina (meso-PDP) – Composto 3 | 24 |
| 3.2.2 Síntese da porfirina meso-tetra-4-[2-(3-n-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (3-n-PDPP) – Composto 4 | 25 |
| 3.2.3 Síntese do complexo: Tb(acac)(5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)]fenilporfirina) [Tb(3-n-PDPP)(acac)] – Composto 5 | 26 |
| 3.2.4 Zn(II) meso-tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina [Zn(II) 3-n-PDPP] – Composto 6 | 27 |
| 3.3 MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE | 28 |
| 3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (ultravioleta-visível) | 28 |
| 3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹ H) | 28 |
| 3.3.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho | 28 |
| 3.3.4 Espectroscopia de emissão de Fluorescência | 28 |
| 3.3.5 Espectrometria de massa | 28 |
| 3.3.6 Cálculo do rendimento quântico (ϕ) | 29 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA NOVA MESO PORFIRINA (MESO-PDP) - COMPOSTO 3 | 30 |
| 4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PORFIRINA 3-N-PDPP – COMPOSTO 4 | 41 |
| 4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Tb(3-N-PDPP)(ACAC)] – COMPOSTO 5 | 46 |
| 4.4 RENDIMENTO QUÂNTICO (ϕ) | 53 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 55 |
| REFERÊNCIAS | 56 |

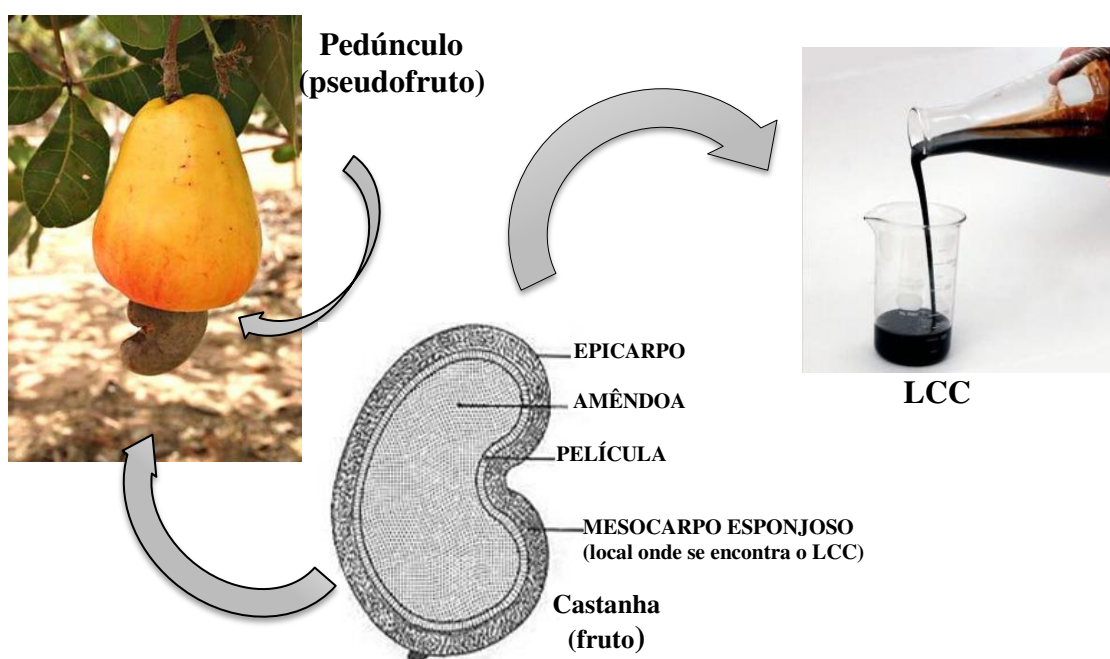
1 INTRODUÇÃO

1.1 Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC)

A indústria de beneficiamento das Amêndoas da Castanha de Caju (ACC) apresenta grande potencial econômico para o Brasil, principalmente no Nordeste, pois é a região mais apropriada para o cultivo e adaptação do cajueiro. Das 12 empresas que compõem o parque industrial, em âmbito nacional, 8 encontram-se localizadas no Ceará e as demais estão distribuídas na região Nordeste do Brasil, todas concentradas unicamente na extração e beneficiamento das amêndoas. Nesse contexto, o Ceará aparece como o maior detentor das instalações industriais deste setor, proporcionando milhares de postos de trabalho e sendo o maior exportador de ACC do Brasil.¹

Após o processamento de 243 mil toneladas de castanha de caju, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)², em 2008 foram geradas 30 mil toneladas de um subproduto conhecido como Líquido da Casca da Castanha do Caju (LCC), líquido escuro, cáustico e inflamável encontrado no mesocarpo do fruto do cajueiro, a castanha (Figura 1). O LCC é conhecido como a única fonte vegetal de monômeros fenólicos insaturados, os quais permitem um grande número de transformações químicas, dando origem a novos produtos passíveis de diversas aplicações.

Figura 1 - Caju, castanha de caju e LCC

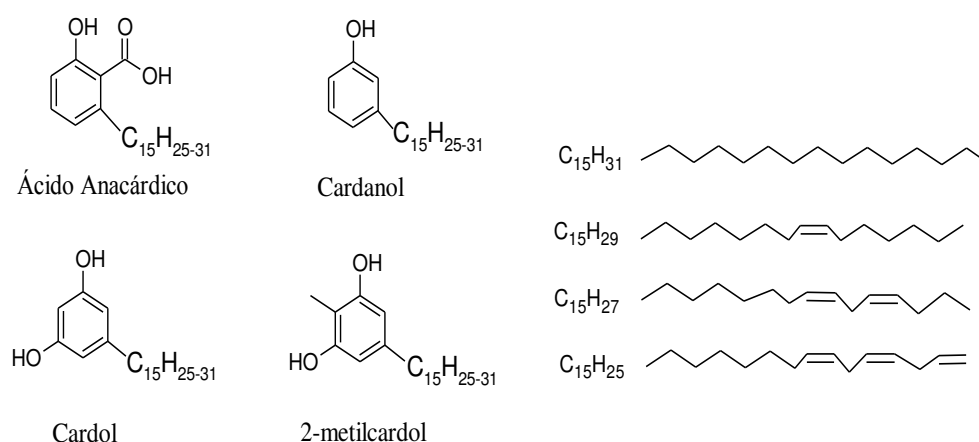


Fonte: O autor

Existem dois tipos de LCC: o natural, obtido *in natura*, geralmente por prensagem a frio ou extração por solvente, apresentando como principal constituinte o ácido anacárdico (71,70 a 82,00%), além de cardol (13,80 a 20,10%), pequenas quantidades de cardanol (1,60 a 9,20%) e 2-metilcardol (1,65 a 3,90). No entanto, durante o processo de obtenção das ACC, realizado a altas temperaturas (190 °C), o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se em cardanol dando origem ao chamado LCC técnico, o qual possui majoritariamente o cardanol (67,82 a 94,60%) e pequenos percentuais de ácido anacárdico (1,09 a 1,75%), cardol (3,80 a 18,86%) e 2-metilcardol (1,2 a 4,1%)^{1,3,4} (Figura 2).

A obtenção de novas espécies moleculares derivadas do LCC visa o desenvolvimento e aplicação de novos bioprodutos e bioprocessos de interesse industrial, a custos menores que os atuais oferecidos pelo mercado (derivados do petróleo), associados à vantagem da biodegradabilidade, além de agregar valor a um subproduto do agronegócio da castanha de caju no Nordeste do país.

Figura 2 - Estruturas químicas dos principais constituintes do LCC



Fonte: O autor

O cardanol é um dos mais importantes e promissores componentes do LCC, pois suas características químicas despertam interesses no sentido de permitir diversas funcionalizações e aplicações. Ele pode ser empregado no setor industrial, como por exemplo, na produção de pesticidas⁴, surfactantes⁵, derivados poliméricos⁶, aditivos⁷ e síntese de macromoléculas⁸, dentre outros.

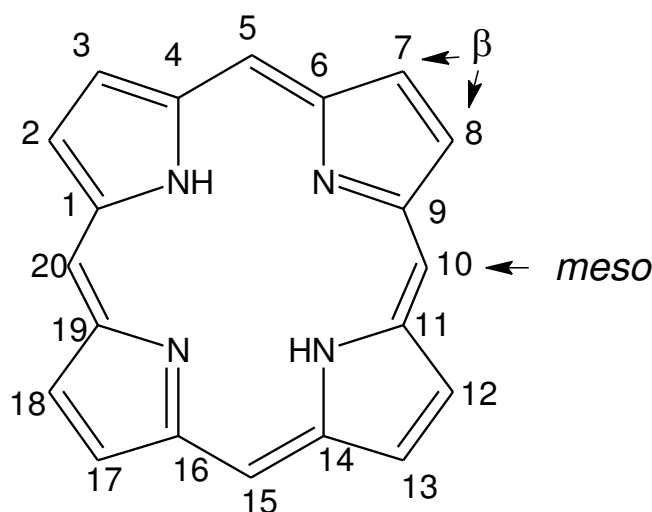
1.2 Porfirinas e Metaloporfirinas

As porfirinas são encontradas em compostos biológicos onde desempenham um papel importante no metabolismo de alguns organismos vivos, por exemplo, na hemoglobina (transporte de gases respiratórios), mioglobina (armazenamento de oxigênio), clorofila (fotossíntese), no transporte de elétrons em citocromos (por exemplo, citocromo C) e nos sistemas catalíticos, como é o caso da enzima catalase, que promove a decomposição do peróxido de hidrogênio.⁹⁻¹¹

Porfirinas são macromoléculas consideradas corantes orgânicos de origem natural ou sintética, compostas por um anel aromático macrociclo com quatro átomos de nitrogênios ligados nas subunidades do pirrol e grupamentos CH como ponte, em um extensivo sistema de elétrons π conjugados, o que lhes conferem estabilidade química.¹¹⁻¹²

A Figura 3 ilustra a estrutura base de uma porfirina, onde é possível observar sua cavidade interna caracterizada como um sistema perfeito para a coordenação de uma variedade de metais. Além disso, é possível realizar modificações químicas através da introdução de diferentes substituintes nas posições *meso* (5, 10, 15 e 20) ou β (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) do anel macrociclo. Essas modificações dão origem a diferentes tipos de porfirina, dependendo da natureza e da posição destes substituintes seus derivados apresentam mudanças nas propriedades espectroscópicas, decorrentes da perturbação do sistema π conjugado. Essa perturbação é acompanhada por distorções na planaridade da porfirina em função do grau de liberdade dos substituintes periféricos.¹²

Figura 3 - Estrutura base de uma porfirina com destaque para as posições *meso*, β



Fonte: O autor

Dos 22 elétrons π do anel porfirínico, 18 atuam no sistema de conjugação, conferindo propriedades espectroscópicas relacionadas às transições eletrônicas ($\pi^* \leftarrow \pi$) que ocorrem na faixa do visível e ultravioleta próximo. As transições eletrônicas de *meso* porfirinas base livre apresentam um conjunto de cinco bandas. A mais intensa, conhecida como Soret ou B, possui um máximo de absorção entre 410 e 450 nm e quatro outras bandas chamadas Q, as quais possuem máximos de absorção entre 500 e 670 nm, classificadas na ordem decrescente de energia como $Q_y(1,0)$, $Q_y(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_x(0,0)$.¹³⁻¹⁵

As *meso* metaloporfirinas são obtidas quando o íon metálico é coordenado ao centro da cavidade do macrociclo, onde os prótons centrais ligados aos dois nitrogênios pirrólicos são removidos, tornando estes nitrogênios básicos e suscetíveis a se coordenarem ao metal. Os outros dois nitrogênios coordenam-se ao íon metálico através dos pares de elétrons livres, havendo desta maneira a formação de complexos de coordenação, onde a porfirina atua como um ligante tetradentado.

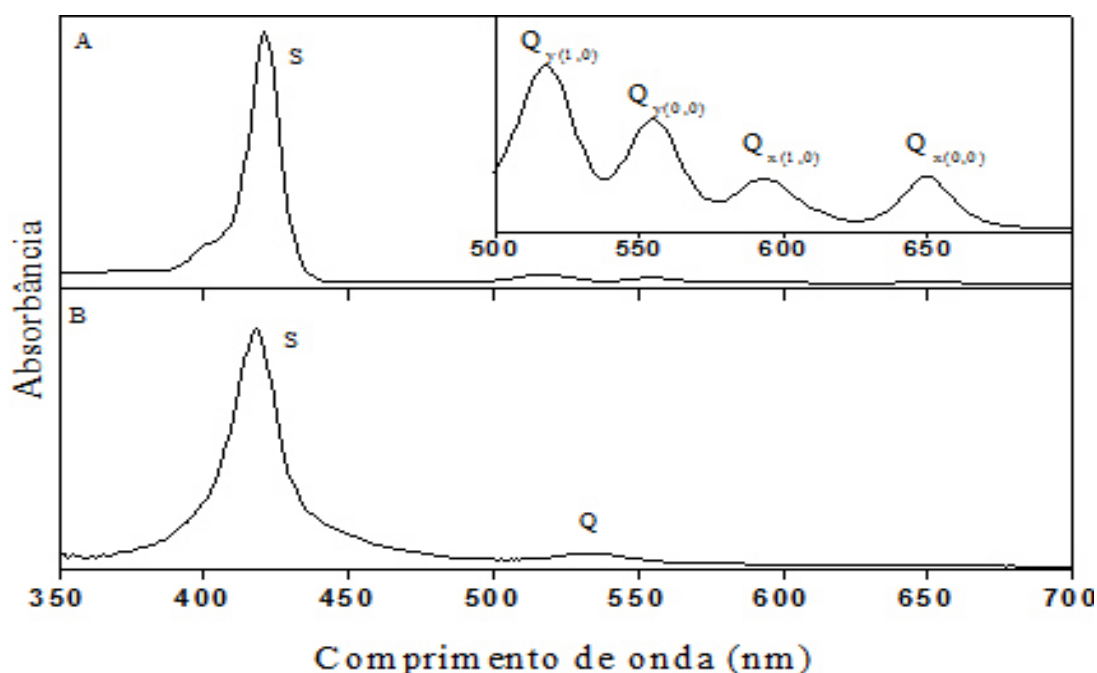
Um fator crucial para formação de metaloporfirinas estáveis é a compatibilidade do tamanho da cavidade da porfirina com os raios iônicos dos cátions metálicos. A estabilidade dos complexos porfirínicos tende a diminuir quando o tamanho do cátion é maior ou menor do que a cavidade do macrociclo.¹⁶

O íon metálico pode se encontrar no plano da molécula de porfirina ou pode estar localizado sobre o plano do centro macrociclo, ocasionando distorções na planaridade da porfirina, pois a carga, e em especial o tamanho do centro metálico, influencia a estrutura e o comportamento espectroscópico do complexo, podendo haver deslocamentos e desaparecimentos das bandas B e Q, respectivamente.¹⁷

Quando o íon metálico coordena-se aos átomos de nitrogênio da porfirina ocorre uma forte interação entre os orbitais do metal e os orbitais π do ligante (porfirina), o que favorece o aumento de simetria do complexo, observando-se no espectro de absorção a redução do número de bandas Q (Figura 4).

O modelo de Gouterman¹⁸ ou dos Quatro Orbitais é um modelo idealizado que ilustra a diferença das transições eletrônicas entre as porfirinas base livre e as metaloporfirinas. Neste modelo as metaloporfirinas são consideradas como um sistema planar, atribuindo os eixos x e y sobre a estrutura do macrociclo e o eixo z perpendicular ao plano da porfirina.

Figura 4 - Espectros de absorção comparativo entre a *meso* porfirina base livre (A) e metaloporfirina (B)



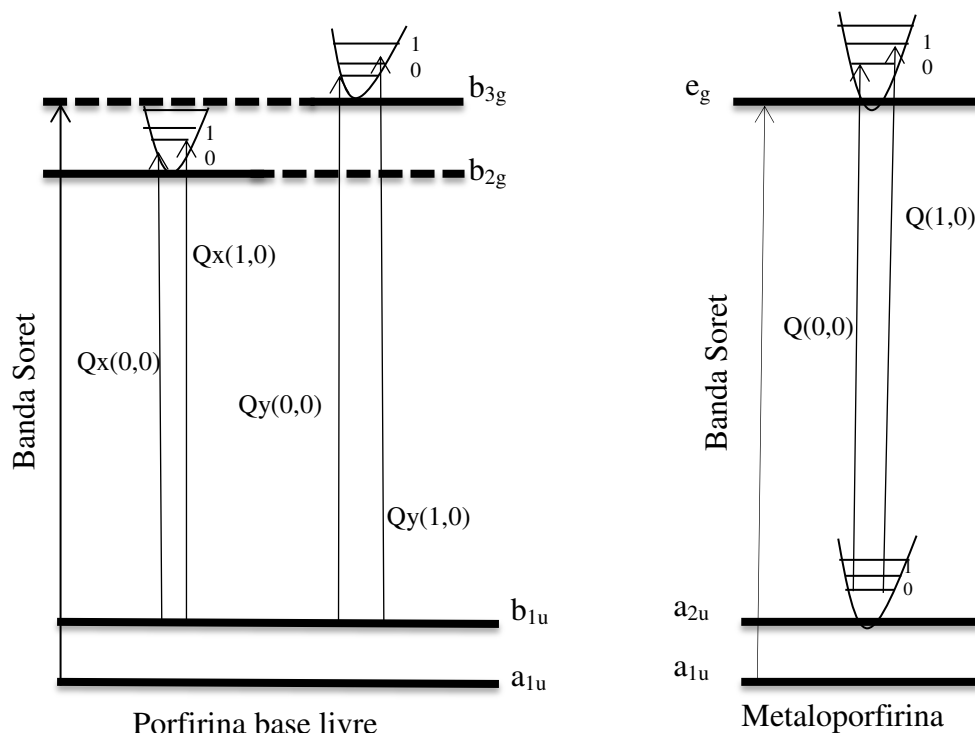
Fonte: O autor

Segundo o Modelo de Gouterman (Figura 5), para porfirinas base livre, as transições eletrônicas no centro macrociclo ocorrem entre dois orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMOs), $[a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)]$, para dois orbitais degenerados desocupados de menor energia (LUMO) $[e_g(\pi^*)]$, gerando uma banda Soret e quatro outras bandas Q. Com o aumento de simetria observado nas metaloporfirinas ocorre uma degenerescência dos orbitais b_{3g} e b_{2g} , formando a transição $e_g \leftarrow a_{2u}$.¹⁸ Dependendo do metal a densidade eletrônica do anel porfirínico será afetada, ocasionando deslocamento batocrômico (blue shift) ou hipsocrômico (red shift), nos quais a banda B é deslocada para regiões de maior ou menor energia, respectivamente¹⁷⁻¹⁹.

As metaloporfirinas podem ser classificadas como *regulares* ou *irregulares*.²⁰ O tipo *regular* é caracterizado quando as propriedades ópticas são determinadas pelos elétrons π do anel porfirínico, com perturbação mínima dos elétrons do metal. Nesta classe encontram-se as porfirinas coordenadas com metais de valência única, ou seja, com apenas um número de oxidação possível. A do tipo *irregular* ocorre entre porfirinas coordenadas com metais de valências diferentes, principalmente metais com subníveis d ou f semipreenchidos. Neste caso os espectros eletrônicos são dependentes da interação entre os elétrons do metal central e do sistema π do centro porfirínico. Existem complexos em que o metal apresenta número de coordenação superior a quatro, nestes casos, além da porfirina pode haver à coordenação com

ligantes axiais, os quais causam mudanças significativas nas propriedades fotofísicas desses compostos.²⁰

Figura 5 - Modelo de Gouterman referente às transições eletrônicas das porfirinas base livre e metaloporfirinas



Fonte: O autor

1.3 Compostos porfirínicos coordenados a íons lantanídeos

Porfirinas coordenadas a íons lantanídeos tem sido alvo de estudos por apresentarem comportamento espectroscópico diferenciado de outros íons metálicos, devido à configuração eletrônica dos orbitais $4f$ dos íons lantanídeos.

Os lantanídeos são comumente conhecidos como terras raras, pois inicialmente foram isolados sob a forma de óxidos, os quais se assemelham aos materiais conhecidos como “terras” e a expressão “raras” foi utilizada devido a dificuldade de obtenção dos mesmos. Porém, essa expressão não é apropriada, pois os lantanídeos são mais abundantes do que muitos elementos na crosta terrestre. Atualmente, segundo a recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), utiliza-se o termo lantanídeo para os 14 elementos que vão desde o lantânio (La, $Z=57$) ao lutécio (Lu, $Z=71$) e o termo terras raras quando incluem-se o ítrio (Y, $Z=39$) e o escândio (Sc, $Z=21$) à série. Os lantanídeos marcam o primeiro aparecimento dos orbitais f nas configurações eletrônicas dos elementos, o que lhes conferem propriedades químicas e físicas muito semelhantes.²¹

A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^{(0-14)} 5s^2 5p^6 5d^{(0-1)} 6s^2$. Assim, pode-se observar que os orbitais $4f$ estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$, $5d$, e $6s$. Isso resulta em propriedades espectrais particulares, pois ligantes ou contra-íons causam pouca perturbação nos orbitais destes elementos, devido a essa blindagem.

O estado de oxidação mais estável para praticamente todos os elementos da série é $3+$, representado por Ln^{3+} . O único lantanídeo com estado de oxidação $4+$ que é estável em solução aquosa, é o Ce^{4+} , e outro atípico estado de oxidação $2+$ é encontrado para o íon Eu^{2+} . Esta ocorrência comum para o estado de oxidação $3+$ está relacionada com os orbitais $4f$, pois qualquer aumento de carga além de $3+$ resulta em elétrons $4f$ muito firmemente unidos para estarem disponíveis em reações químicas.²²

Uma característica dos lantanídeos é sua conhecida contração lantanídica, caracterizada pela pequena variação do raio atômico com um aumento do número atômico. O decréscimo no raio iônico do La^{3+} (1,17 Å) ao Lu^{3+} (1,00 Å) é consequência do aumento da carga nuclear efetiva, à medida que os elétrons são adicionados à subcamada $4f$, o que influencia suas propriedades físicas e químicas, como o grau de basicidade que diminui ao longo da série.²¹⁻²³

Os lantanídeos também são considerados ácidos duros devido ao alto estado de oxidação e sua baixa eletronegatividade, o que permite a formação de complexos com átomos relativamente pequenos, compactos e não polarizáveis; espécies classificadas como bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio. Eles apresentam elevados números de coordenação, variando de 6 a 12, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.²¹

As propriedades ópticas dos lantanídeos estão diretamente relacionadas com as transições eletrônicas entre os orbitais f - f . Os espectros de absorção apresentam bandas estreitas que estão associadas com o número de elétrons desemparelhados no subnível f , gerando espectros de absorção com baixa intensidade.²² Outra característica interessante é o seu paramagnetismo, que deve-se à presença de elétrons desemparelhados no subnível $4f$; com exceção das configurações eletrônicas do tipo $4f^0$ (La^{3+} e Ce^{4+}) e $4f^{14}$ (Yb^{2+} e Lu^{3+}) que correspondem a cátions lantanídeos diamagnéticos.²⁴

A introdução de cátions lantanídeos no interior da cavidade porfirínica permite a obtenção de uma série de complexos. A interação entre as porfirinas e os íons lantanídeos é de natureza eletrostática e a geometria do complexo depende dos efeitos estéricos. Devido ao grande raio iônico dos íons lantanídeos, o íon do metal é geralmente localizado acima do

plano da porfirina, podendo haver várias moléculas de solvente que estão ligadas ao centro metálico para completar sua esfera de coordenação, por esse motivo estes complexos são instáveis em solução. A fim de estabilizar os complexos, as moléculas de solvente podem ser substituídas por quelatos monodentados ou multidentados, os quais ocupam a posição de ligantes axiais.

O espectro de absorção do complexo formado pela coordenação de porfirinas com íons lantanídeos são típicos de metaloporfirinas *irregulares*, apresentando uma banda Soret e, geralmente, duas bandas Q [Q(0,0) e Q(1,0)], com pequenas variações devido à natureza do íon lantanídeo. A propriedade luminescente deste complexo é particular, pois o processo de emissão dos lantanídeos é intensificado quando estes íons se associam a uma molécula de porfirina, o qual promove a transferência de carga do anel macrociclo para o íon lantanídeo, fenômeno denominado efeito antena.^{21,25}

1.4 Luminescência

A interação da luz com a matéria pode provocar mudanças na sua estrutura eletrônica sem haver mudanças químicas. Essas interações abrangem os processos de transformação da energia luminosa recebida por um sistema molecular em transições de absorção e emissão.

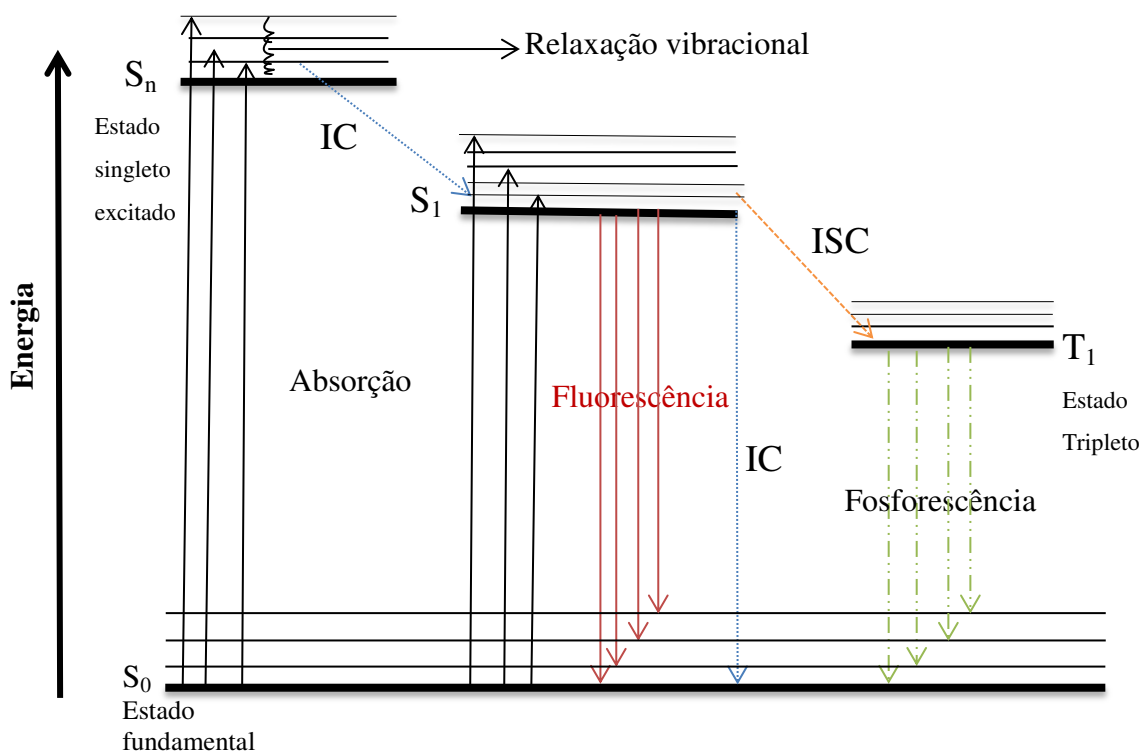
O processo de absorção de luz por uma molécula é promovido por transições eletrônicas que ocorrem quando um elétron passa do estado eletrônico de baixa energia (estado fundamental) para outro estado eletrônico de energia mais alta (estado excitado). Essas transições eletrônicas são estudadas pela espectroscopia eletrônica e os espectros gerados são interpretados pela lei de Lambert-Beer a qual pode ser expressa pela equação 1:²⁶

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon C d} \quad (1)$$

Onde I_t e I_0 representam a intensidade de luz transmitida e incidente, respectivamente, C é a concentração da espécie absorvente, d é o caminho óptico percorrido pela radiação incidente e ϵ o coeficiente de absorção.

Quando uma molécula absorve energia, a mesma tende a retornar ao seu estado fundamental, esse processo é chamado de emissão ou desativação. O diagrama de Jablonski (Figura 6) ajuda a compreender os processos de absorção e emissão de energia de uma molécula.

Figura 6 - Diagrama de Jablonski com processos de absorção e emissão de energia



Fonte: O autor

Os processos de desativação são classificados como radiativos ou não radiativos. Os processos radiativos estão relacionados com o fenômeno de luminescência, ou seja, a emissão de fótons provenientes de moléculas que foram excitadas e retornaram ao seu estado fundamental. Formalmente, é dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido. Na fluorescência o estado excitado envolvido é o singlete e as transições radiativas ocorrem entre estados de mesma multiplicidade de spin, mantendo sua orientação original ($S_1 \rightarrow S_0$; $S_n \rightarrow S_0$). Na fosforescência o estado excitado envolvido é o tripleto, e é caracterizado por transições radiativas entre níveis energéticos de diferentes multiplicidades de spin ($T_1 \rightarrow S_0$). Os processos não radiativos envolvem a formação de um estado eletrônico a partir de outro, sem a emissão de fótons, sendo classificado em dois tipos: cruzamento intersistema (ISC) e conversão interna (IC). No cruzamento intersistemas os níveis vibracionais pertencem a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades e na conversão interna a transição ocorre entre estados de mesma multiplicidade.²⁶

No diagrama S_0 representa o estado fundamental, S_n e S_1 correspondem aos estados excitados singletos e T_1 o estado excitado tripleto. O processo de absorção está identificado com as setas pretas, o processo de emissão radiativa corresponde à seta vermelha

(fluorescência) e verde (fosforescência) e o processo de desativação não radiativo está representado pelas setas azuis (conversão interna) e laranja (cruzamento intersistema).

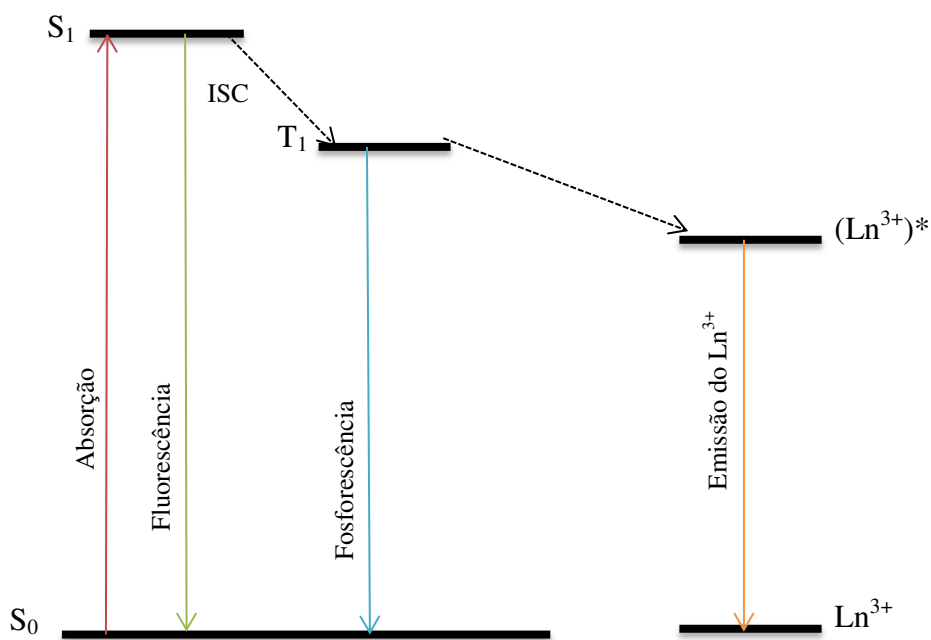
Quando uma molécula é excitada para um estado excitado singlete (S_n), segundo a regra de Kasha²⁶, a molécula se desativa por relaxamento vibracional ou IC até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia (S_1), podendo ocorrer em seguida, a desativação sem a emissão de fótons, ou seja, uma IC ou uma desativação para o estado fundamental com emissão de fótons na forma de fluorescência. Ainda é possível ocorrer a ISC para o estado excitado tripleto ou o retorno para o estado fundamental através da fosforescência.

Alguns fatores podem afetar o processo de luminescência, tais como: temperatura, pH, solvente e a presença de outras espécies que podem influenciar as características luminescentes de uma substância, promovendo processos não radiativos. O aumento da temperatura tem como consequência uma maior influência nos processos de relaxamento vibracional e na IC. A natureza do solvente também é um fator relevante, pois a viscosidade, polaridade e o caráter prótico afetam a energia do estado excitado, promovendo desativações através de processos não radiativos.

Outro processo utilizado para descrever a conversão de radiação absorvida é o conhecido como efeito antena.²⁷⁻²⁸ Neste caso, o ligante absorve energia e a transfere para o íon metálico, que por sua vez emite radiação. A intensidade da luminescência associada ao efeito antena depende de três fatores: da absorção do ligante, da eficiência do processo de transferência de energia do ligante para o metal e da eficiência da emissão do íon metálico.

Nos compostos porfirínicos coordenados a íons lantanídeos, o meio de desativação destes complexos ocorre através do efeito antena. O mecanismo aceito para o processo de emissão fluorescente destes complexos envolve primeiro a absorção de energia pela porfirina, ou seja, a parte orgânica do complexo promovendo a excitação do estado fundamental (S_0) para o estado excitado singlete (S_1). Depois disso, o estado S_1 pode sofrer ISC para o estado excitado tripleto (T_1), que pode transferir energia para o estado excitado do íon lantanídeo, que por sua vez emite radiação ao retornar para o estado fundamental do cátion lantanídeo. Contudo, processos não radiativos competem com os radiativos, diminuindo a emissão ou eliminando-a.²⁶⁻²⁸ A Figura 7 ilustra a representação esquemática do efeito antena.

Figura 7 - Representação esquemática do efeito antena



Fonte: O autor

A química de coordenação envolvendo os íons lantanídeos e as *meso* porfirinas tem apresentado um crescente interesse devido a suas propriedades espectroscópicas. O modo de desativação destes complexos é alvo de estudos, principalmente por apresentarem um processo de transferência de energia entre ligante e metal diferente dos processos de emissão que ocorrem em outros complexos porfirínicos coordenados a íons metálicos. Porém, o efeito antena pode ser desfavorecido por desativação não radiativa²⁴, por moléculas do solvente ou por transições radiativas de fluorescência ou fosforescência do ligante.³⁰ Desta forma, pesquisas envolvendo a eficiência deste processo são promissoras para possíveis aplicações em áreas relacionadas à tecnologia e medicina.

Porfirinas metaladas com térbio são pouco investigadas devido à limitação de métodos sintéticos que abordem a incorporação deste metal no centro do macrociclo. Apesar desta limitação, estes complexos têm sido aplicados em processos biológicos, como imagiologia biológica³⁰, terapia fotodinâmica²⁹⁻³⁰ e na área tecnológica são utilizados como laser ópticos³⁰, sensores luminescentes³¹, conversão de energia solar³¹ e fabricação de OLED.³² Dando continuidade a esses estudos, optou-se pela síntese de duas *meso* porfirinas derivadas do cardanol e sua forma complexada com o íon térbio, objetivando um estudo das propriedades espectroscópicas destas moléculas. O objetivo é procurar um produto inovador que atrele o desenvolvimento social com uma melhor forma de aproveitamento e preservação das fontes naturais, desta forma é possível agregar valor ao LCC.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obtenção de duas *meso* porfirinas base livre, derivadas do Líquido da Casca da Castanha de Caju, assim como a metalação de uma dessas *meso* porfirinas com o íon térbio, investigando suas propriedades espectroscópicas de absorção e emissão.

2.2 Específicos

- Obter as *meso*-porfirinas: 5, 10, 15, 20-tetra-4-[3-(3-*n*-pentadecilfenoxi)propoxi]fenilporfirina e 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)etoxi)]fenilporfirina, utilizando o Cardanol como precursor;
- Sintetizar a espécie metalada 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)etoxi)]fenilporfirina com o íon térbio: Tb(acac)(5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)]fenilporfirina) ;
- Caracterizar as espécies com um conjunto de técnicas experimentais que permitam visualizar suas obtenções com confiabilidade: IR, UV-vis, RMN de ¹H, CG/EM e Fluorescência;
- Calcular o rendimento quântico das espécies para avaliar os efeitos espectroscópicos que os substituintes e os íons metálicos podem provocar nas porfirinas.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram de procedência da Sigma Aldrich, Vetec e Synth e empregados sem purificação prévia. Os solventes foram destilados antes de suas utilizações. Utilizou-se Nitrogênio (N₂ – White Martins) sem prévia purificação.

3.2 Métodos de Preparação

A síntese das *meso*-porfirinas foram realizadas em três etapas e utilizou-se o Cardanol (3-*n*-pentadecilfenol – 3-*n*-PDF), constituinte majoritário do LCC como reagente precursor. Para evitar a presença de insaturações fez-se necessário uma reação de hidrogenação catalítica do LCC técnico³³. A obtenção do Cardanol Hidrogenado foi proveniente de procedimentos desenvolvidos no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), da Universidade Federal do Ceará (UFC).³³⁻³⁵

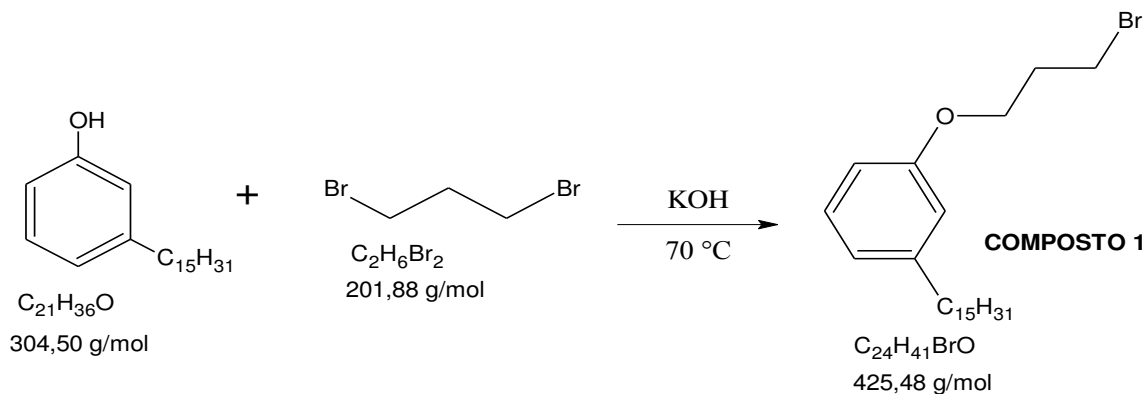
3.2.1 Síntese da nova porfirina: meso-tetra-4-[3-(3-*n*-pentadecilfenoxi)propoxi]fenil porfirina (meso-PDP)

3.2.1.1 1-(3-bromopropoxi)-3-pentadecilbenzeno (Composto 1)

A formação do produto halogenado (Composto 1) foi obtido pela reação entre 1,3-dibromopropano (17,80 mL – 174,00 mmol) com o Cardanol Hidrogenado (4,00 g – 13,13 mmol) utilizando hidróxido de potássio (2,20 g – 39,49 mmol) como base. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação por 6 horas sob uma temperatura de 70°C, sendo acompanhado por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), verificando a formação do Composto 1. Após esse período a mistura reacional foi tratada por meio de uma extração líquido-líquido com 20 mL de água destilada e 40 mL de acetato de etila. A fase orgânica foi concentrada no rotaevaporador e, em seguida, foi purificada em coluna cromatográfica de sílica, utilizando como eluentes hexano/acetato de etila na proporção 95:5. O produto foi eluído na quarta fração da coluna (Ø= 5,0 cm e altura= 35,0 cm) obtendo um sólido branco,

de massa molecular 425,48 g/mol ($C_{24}H_{41}BrO$), com rendimento de 73,4% (4,10 g) (Figura 8).

Figura 8 - Procedimento sintético do Composto 1

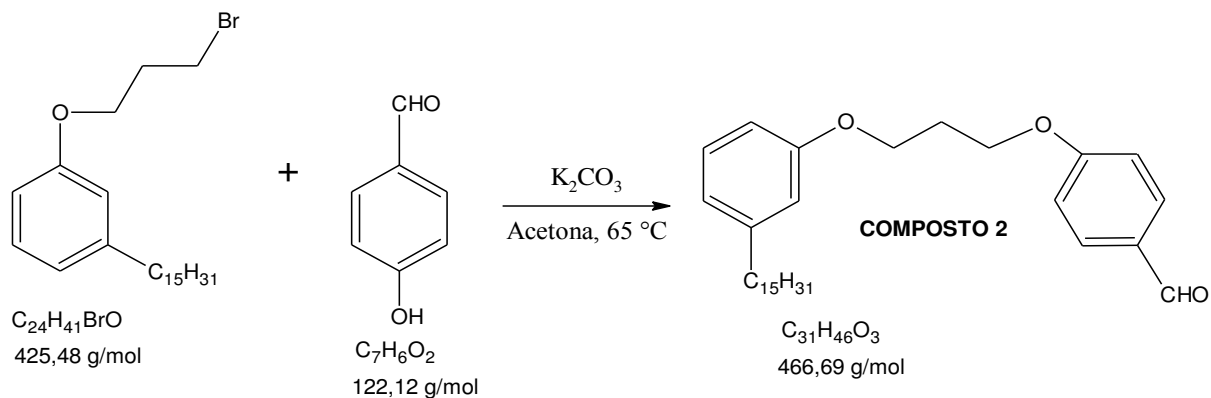


Fonte: O autor

3.2.1.2 4-[3-(3-*n*-pentadecilfenoxi)-propoxi]-benzaldeído (Composto 2)

A formação do composto 2 ocorreu por meio da reação entre o Composto 1 (1,00 g – 2,43 mmol) e o *p*-hidróxibenzaldeído (0,44 g – 3,64 mmol), utilizando carbonato de potássio anidro (1,00 g – 7,29 mmol) como base em 50 mL de acetona. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação por 30 horas sob uma temperatura de 65°C, acompanhado por CCD, havendo o surgimento do Composto 2. A mistura reacional foi filtrada em papel de filtro e algodão e, logo após, o filtrado foi purificado em coluna cromatográfica de sílica ($\varnothing= 5,0$ cm e altura= 35,0 cm), utilizando uma mistura reacional de hexano/acetato de etila 9:1 como eluente. O composto final foi eluído na décima fração, como sólido branco com rendimento de 25% (0,28 g), de massa molecular 466,69 g/mol ($C_{31}H_{46}O_3$) (Figura 9).

Figura 9 - Procedimento sintético do composto 2



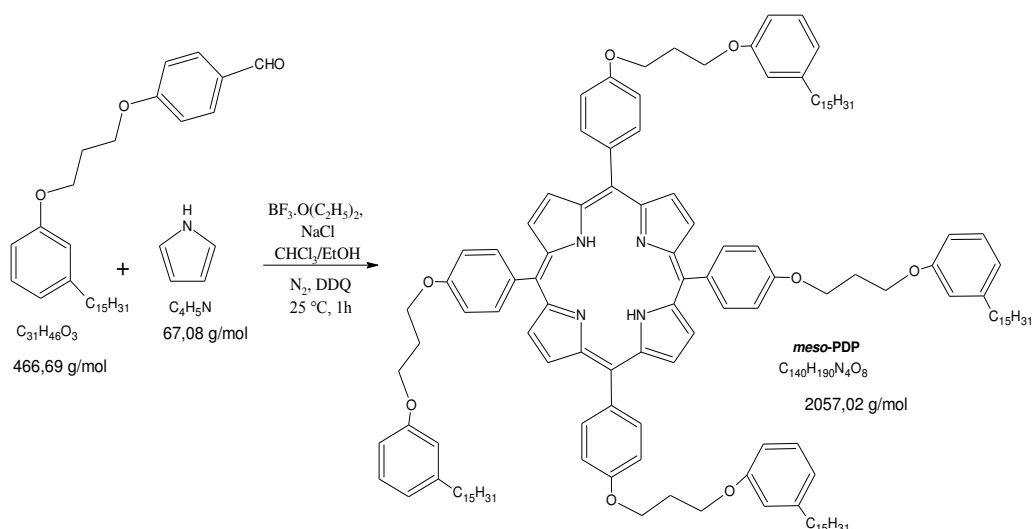
Fonte: O autor

3.2.1.3 Síntese da porfirina meso-tetra-4-[3-(3-n-pentadecilfenoxi)propoxi]fenilporfirina (meso-PDP) – Composto 3

Em um balão de 250 mL de duas bocas, foram adicionados o Composto 2 (0,50 g, 1,10 mmol), Pirrol (92,90 μ L - 1,10 mmol) e NaCl (1,60 g - 27,75 mmol) em 20 mL da mistura de clorofórmio com etanol 0,8%. A mistura foi mantida sob agitação e em atmosfera inerte de N_2 . Após 10 minutos adicionou-se o trifluoreto de boro dietil eterado ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$) (47,00 μ L - 0,37 mmol), havendo uma mudança de coloração do amarelado para o vermelho. Após cerca de 10 minutos, adicionou-se o 2,3-Dicloro-5,6 Dicianobenzoquinona (DDQ) (192,70 mg - 0,85 mmol), fazendo com que a mistura ficasse com uma coloração verde escura. Após 20 minutos houve a interrupção do fluxo de gás inerte e a reação foi mantida por 1 hora à temperatura ambiente, onde esta foi monitorada por CCD, utilizando diclorometano como eluente.

Pré-tratamento: Efetuou-se primeiramente a filtração do composto final, para a retirada do NaCl, seguido pela concentração no rotaevaporador, a fim da remoção do solvente (clorofórmio). Em seguida, o composto foi tratado com uma mistura de dimetilformamida/etanol na proporção de 4:1, com o intuito de retirar as impurezas da reação. Depois de filtrado, obteve-se um sólido escuro de coloração púrpura, o qual foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando diclorometano como eluente. O produto foi obtido na terceira fração, com um sólido de coloração violeta, com rendimento de 18% (396 mg) e massa molecular 2057,02 g/mol ($C_{140}H_{190}N_4O_8$) (Figura 10).

Figura 10 - Procedimento sintético do composto 3

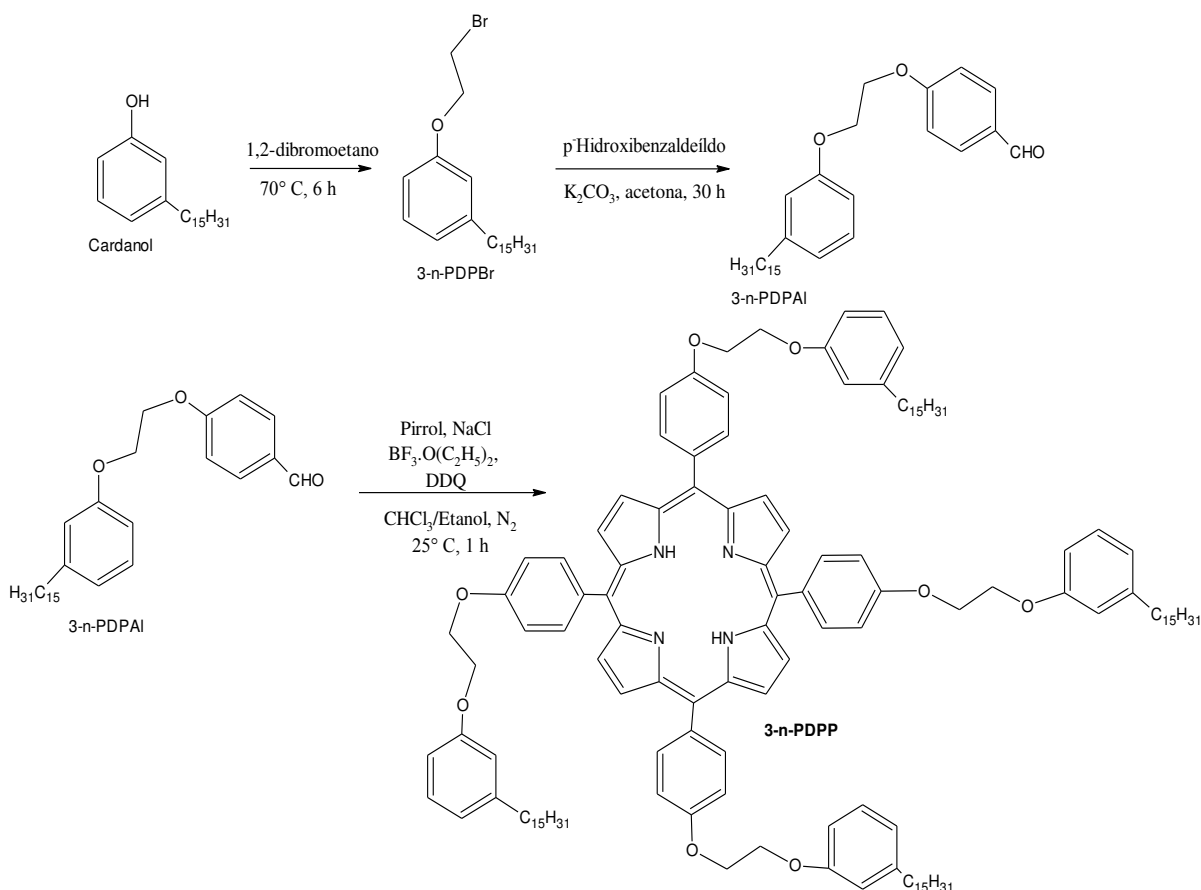


Fonte: O autor

3.2.2 Síntese da porfirina meso-tetra-4-[2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina (3-*n*-PDPP) – Composto 4

O procedimento reacional da porfirina 3-*n*-PDPP já é conhecido no LPT e foi utilizado em outros trabalhos³⁵⁻³⁸. Sua síntese é composta por três etapas a partir do Cardanol Hidrogenado, da mesma forma como obtido no Composto 3, ou seja, o derivado bromado 1-(2-bromoetoxi)-3-pentadecilbenzeno (3-*n*-PDPBr); o derivado aldeídico 4-[2-(3-*n*-pentadecilfenoxi)-etoxi]-benzaldeído (3-*n*-PDPAI), seguido do produto final, a *meso*-porfirina 5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)-fenil]porfirina (3-*n*-PDPP), de massa molecular 2000,9 g/mol (C₁₃₆H₁₈₂N₄O₈) e rendimento de 25% (535 mg), conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema reacional de síntese da *meso*-porfirina 3-*n*-PDPP



Fonte: O autor

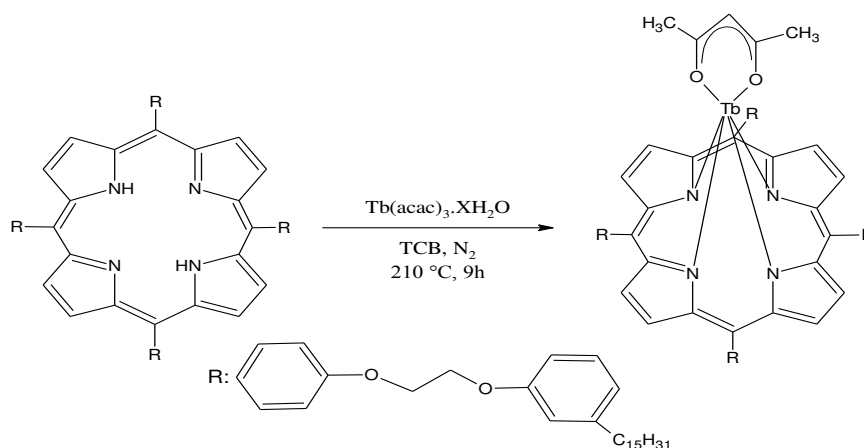
3.2.3 Síntese do complexo: *Tb(acac)(5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)]fenilporfirina) [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]* – Composto 5

O complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)] foi obtido de acordo com o procedimento descrito por Sanchez³⁹, sendo feitas algumas alterações. Em um balão de 250 mL de três bocas, adicionou-se 3-*n*-PDPP (100,00 mg - 0,054 mmol) em 20 mL de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e agitou-se até a completa dissolução. Em seguida adicionou-se o acetilacetonato de térbio hidratado (Tb(acac)₃·xH₂O) (50,00 mg - 0,10 mmol) dissolvido em 50 mL de TCB ao sistema reacional, o qual foi mantido sob refluxo, agitação e mantido em atmosfera inerte de N₂, a fim de eliminar o contato da reação com o ar atmosférico, durante toda a reação. A temperatura da reação foi mantida entre 208-210 °C, sendo monitorada até o final por análise de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) no intervalo de uma em uma hora, com o intuito de observar a diminuição das bandas Q, que estão localizadas na região entre 500-650 nm. Após 9 horas a reação foi interrompida e a mistura reacional foi deixada sob repouso até atingir a temperatura ambiente.

Pré-tratamento: Devido ao elevado ponto de ebulição (213 °C) do solvente TCB, não foi possível removê-lo através do rotaevaporador, portanto, o primeiro procedimento realizado na mistura reacional foi um processo de filtração em coluna cromatográfica de sílica, que após sucessivas eluições com hexano, houve a remoção completa do TCB.

Depois de remover o TCB, na mesma coluna cromatográfica foi adicionado como eluente a mistura de diclorometano/hexano na proporção de 3:2, obtendo-se o produto desejado de coloração vermelha, eluído na quarta fração da coluna, correspondente ao composto [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)], que apresenta massa molecular 2255,95 g/mol (C₁₄₁H₁₈₉N₄O₁₀Tb·xH₂O), com rendimento de 8% (8,8 mg) (Figura 12).

Figura 12 - Procedimento sintético do complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]

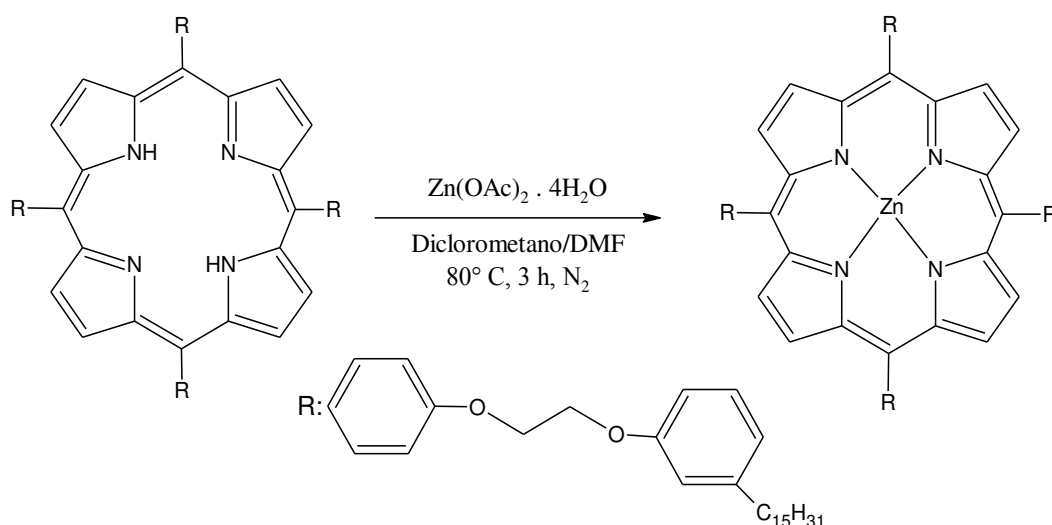


Fonte: O autor

3.2.4 Zn(II) *meso*-tetra-4-[2-(3-pentadecilfenoxi)etoxi]fenilporfirina [Zn(II) 3-*n*-PDPP] – Composto 6

O complexo [Zn(II) 3-*n*-PDPP] foi sintetizado e caracterizado em trabalho prévio desenvolvido no LPT⁴⁰, seu procedimento reacional está ilustrado na Figura 13. A porfirina 3-*n*-PDPP foi solubilizada em diclorometano e, em seguida, foi aquecida até 80 °C. O acetato de zinco hidratado (Zn(OAc)₂·4H₂O) foi dissolvido em dimetilformamida (DMF) e adicionado a mistura reacional da porfirina, a qual foi mantida nesta temperatura, sob agitação por 3h em atmosfera inerte (N₂). O composto foi eluído na primeira fração da coluna cromatográfica de sílica gel, com coloração violeta, de massa molecular 2064,3g/mol (C₁₃₆H₁₈₀N₄O₈Zn) e rendimento de 87%. Este composto foi utilizado neste trabalho para as análises de absorção e emissão, com o intuito de comparar, juntamente com a *meso* porfirina base livre, a influência do metal através do cálculo do rendimento quântico.

Figura 13 - Esquema reacional para obtenção do complexo [Zn(II) 3-*n*-PDPP]



Fonte: O autor

3.3 Métodos instrumentais de análise

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (ultravioleta-visível)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Agilent Technologies, modelo Cary 60. Os espectros foram obtidos usando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e capacidade de 3,5 mL. As amostras foram solubilizadas em diclorometano em concentrações de 10^{-6} M.

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos por um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AVANCE DRX 500 BRUKER, operando a 500 MHz. O solvente utilizado na diluição das amostras foi clorofórmio deuterado (CDCl_3).

3.3.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR VERTEX 70 da Bruker, com acessório miracle ATR e cristal de diamante coberto por seleneto de zinco.

3.3.4 Espectroscopia de emissão de Fluorescência

As análises de fluorescência foram obtidas através dos seguintes equipamentos: um espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F-4500 e um Fluorímetro QM-40 (PTI). Em ambos, os espectros foram obtidos usando-se cubetas de quartzo 1,0 cm de caminho óptico com capacidade de 3,5 mL, as amostras foram solubilizadas em diclorometano e excitadas na faixa de 419-423 nm.

3.3.5 Espectrometria de massa

Os espectros de massa das *meso* porfirinas foram determinados pelo espectrômetro Ionização/dessorção a laser assistida por matriz – Tempo de Voo – (MALDI-TOF) Microflex, com Matriz HCCA da BRUKER. O composto foi dissolvido em diclorometano, acidificado com ácido fórmico e injetado no espectrofotômetro em solução de THF/ H_2O 1/1, sob velocidade de fluxo de 0,5 mL/min. As condições instrumentais foram :

gás de secagem (nitrogênio) 7 L/min, pressão do nebulizador 60 psi, temperatura do gás 300 °C, voltagem do capilar 4000 V e intervalo de massa 500-2500 u.m.a. Os espectros de massa dos compostos que antecedem a síntese final das *meso* porfirinas, foram determinados através do analisador CG/EM-QP 2010 Ultra da Shimadzu. A temperatura de injeção foi de 200° C e no modo split less. A temperatura inicial da coluna foi de 200° C, com pressão de 89,9 kg/P e fluxo Pascal de 80 mL/min. A taxa de aquecimento iniciou-se a 200° C, chegando até 260° C a 40° C/min. A temperatura permaneceu em 260° C por 25 min e o tempo de corte do solvente foi de 5 min.

3.3.6 Cálculo do rendimento quântico (ϕ)

A razão entre o número de fótons emitidos por unidade de tempo e o número de fótons totais absorvidos durante o mesmo período de tempo é denominado rendimento quântico. O rendimento quântico de fluorescência experimental é normalmente determinado por comparação com um padrão de fluorescência, ou seja, um composto de rendimento quântico conhecido.

Para a determinação do rendimento quântico, utilizou-se a *meso*-tetrapiridil porfirina (TPyP) como padrão ($\phi = 0,069$)⁴¹. As amostras foram excitadas entre $\lambda = 419$ -423 nm, utilizando-se soluções de concentrações de 10^{-6} M em diclorometano, previamente deaeradas com N₂. O cálculo do rendimento quântico foi obtido de acordo com a equação 2:

$$\phi_S = \phi_R \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)^S d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda)^R d\lambda} \cdot \frac{A_R}{A_S} \quad 2$$

onde:

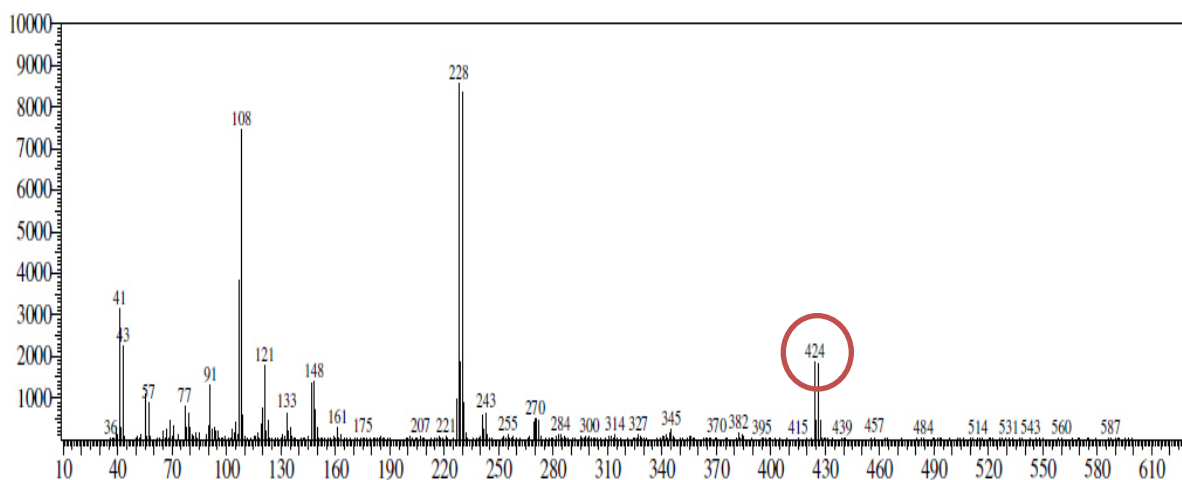
- ϕ representa o rendimento quântico;
- S e R referem-se à amostra em estudo e ao padrão, respectivamente;
- A é a absorvância no comprimento de onda de excitação;
- As integrais representam os valores das áreas dos espectros de emissão no intervalo $[\lambda_1; \lambda_2]$, no presente estudo [650; 720], respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização da nova meso porfirina (*meso*-PDP) - Composto 3

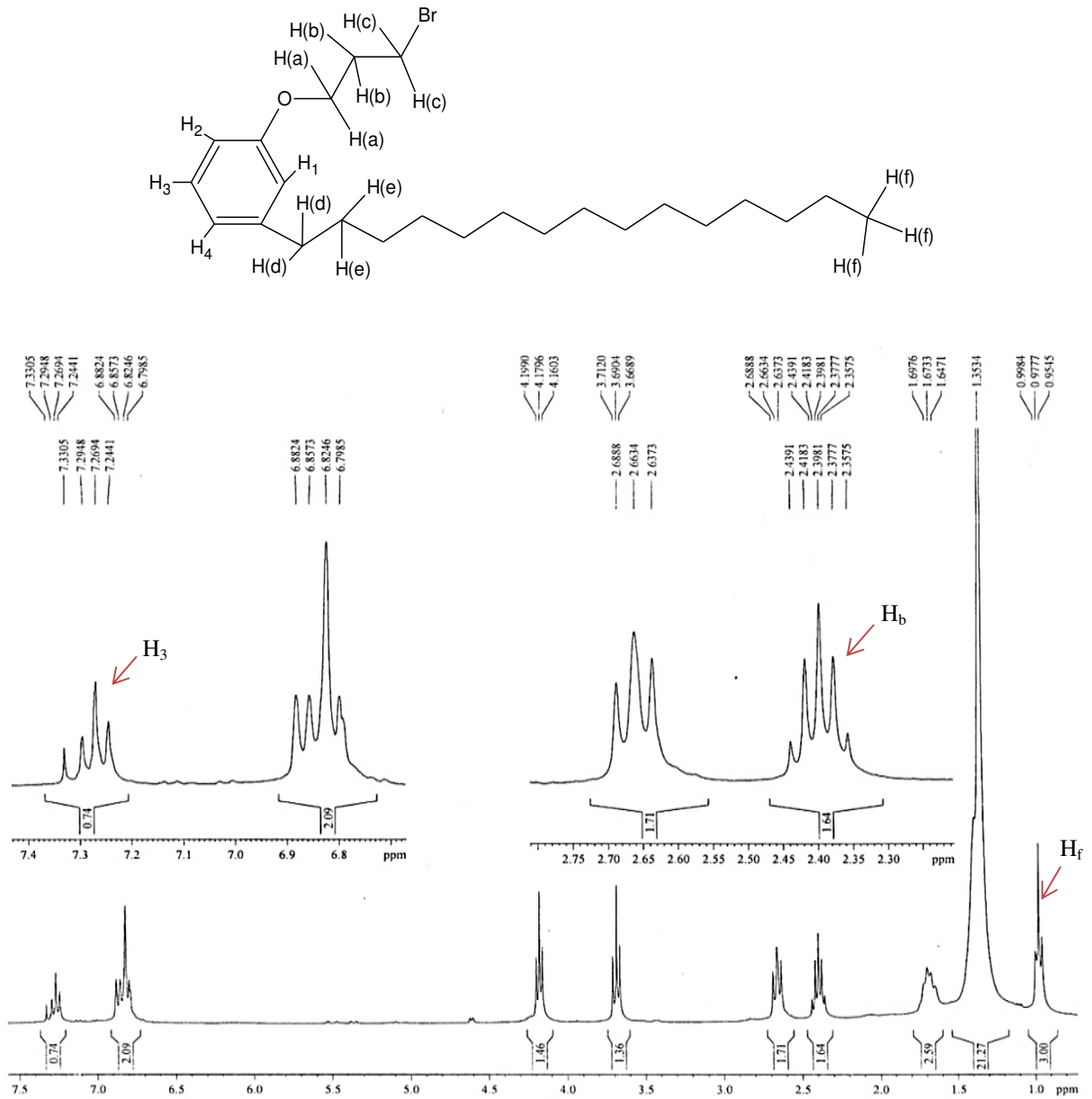
O espectro de massa do produto halogenado 1-(3-bromopropoxi)-3-pentadecilbenzeno (Composto 1) está ilustrado na Figura 14. Pode ser observado o pico do íon molecular do composto que apresenta a razão massa/carga (m/z) igual a 424 ($M+1$)⁺, este mesmo pico sugere a presença do átomo de bromo devido ao pico de m/z 426 ($M+2$)⁺, atribuído ao isótopo deste elemento. A caracterização do composto procede a partir do pico base de m/z em 228 referente ao fragmento $\text{Br-C}_3\text{H}_6\text{-O-Ar-CH}_2^+$, ocasionado pela perda da cadeia alquílica ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$). Outro fragmento característico deste composto é o pico de OH-Ar-CH_2^+ intenso em m/z 108, resultante da fragmentação do íon de m/z 228.

Figura 14 - Espectro de massa do composto 1



Fonte: O autor

O espectro de RMN de ^1H mostrou sinais de hidrogênio compatíveis com o composto em estudo (Figura 15). Observou-se sinais característicos de hidrogênios aromáticos na região de 7-7,5 ppm, sinal em 4,2 ppm referente a hidrogênios ligados a carbonos oxigenados e outro sinal em 3,7 que corresponde a hidrogênios ligados a carbonos halogenados. Essa variação está coerente com as diferenças em deslocamentos químicos que ocorrem devido aos ambientes químicos nos quais se encontram os átomos de hidrogênio. A Tabela 1 resume as atribuições dos átomos de hidrogênios ao composto 1.

Figura 15 - RMN ^1H do composto 1

Fonte: O autor

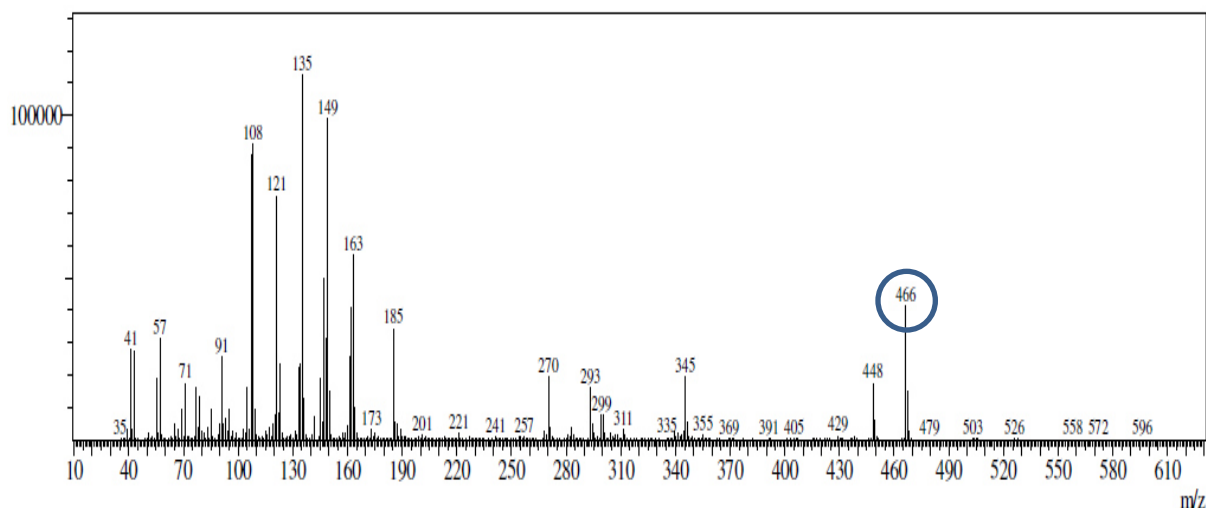
Tabela 1 – Atribuições dos sinais de hidrogênio no composto 1

| Deslocamento Químico (ppm) | Representação dos Hidrogênios |
|----------------------------|---|
| δ 7,3 | Tripleto referente ao H ₃ do anel aromático. |
| δ 6,8 | Dubleto referente aos H ₁ e H ₂ e outro dubleto que corresponde ao H ₄ . |
| δ 4,2 | Tripleto se refere aos H _(a) . |
| δ 3,7 | Tripleto corresponde aos H _(c) . |
| δ 2,7 | Tripleto referente aos H _(d) . |
| δ 2,4 | Multiplero correspondente aos H _(b) . |
| δ 1,7 | Multiplero referente aos H _(e) . |
| δ 1,3 | Multiplero referente aos hidrogênios (CH ₂) da região central da cadeia pentadéclica. |
| δ 0,9 | Tripleto referente aos hidrogênios (H _f) do grupo metila. |

Fonte: O autor

Após a caracterização do produto obtido na primeira etapa, procedeu-se com a caracterização do Composto 2. O espectro de massa do produto aldeídico encontra-se na Figura 16, onde foi possível observar o pico do íon molecular do produto em m/z 466. Analisando os fragmentos observou-se que eles são característicos do composto em estudo, por exemplo, o pico em m/z 163 representa $^+H_2C-(C_2H_4O)-Ar-COH$, pico de $^+H_2C-O-Ar-COH$ intenso em m/z 135 e o pico de m/z 108, correspondente ao fragmento $OH-Ar-CH_2^+$, que também foi observado no espectro de massa do composto 1.

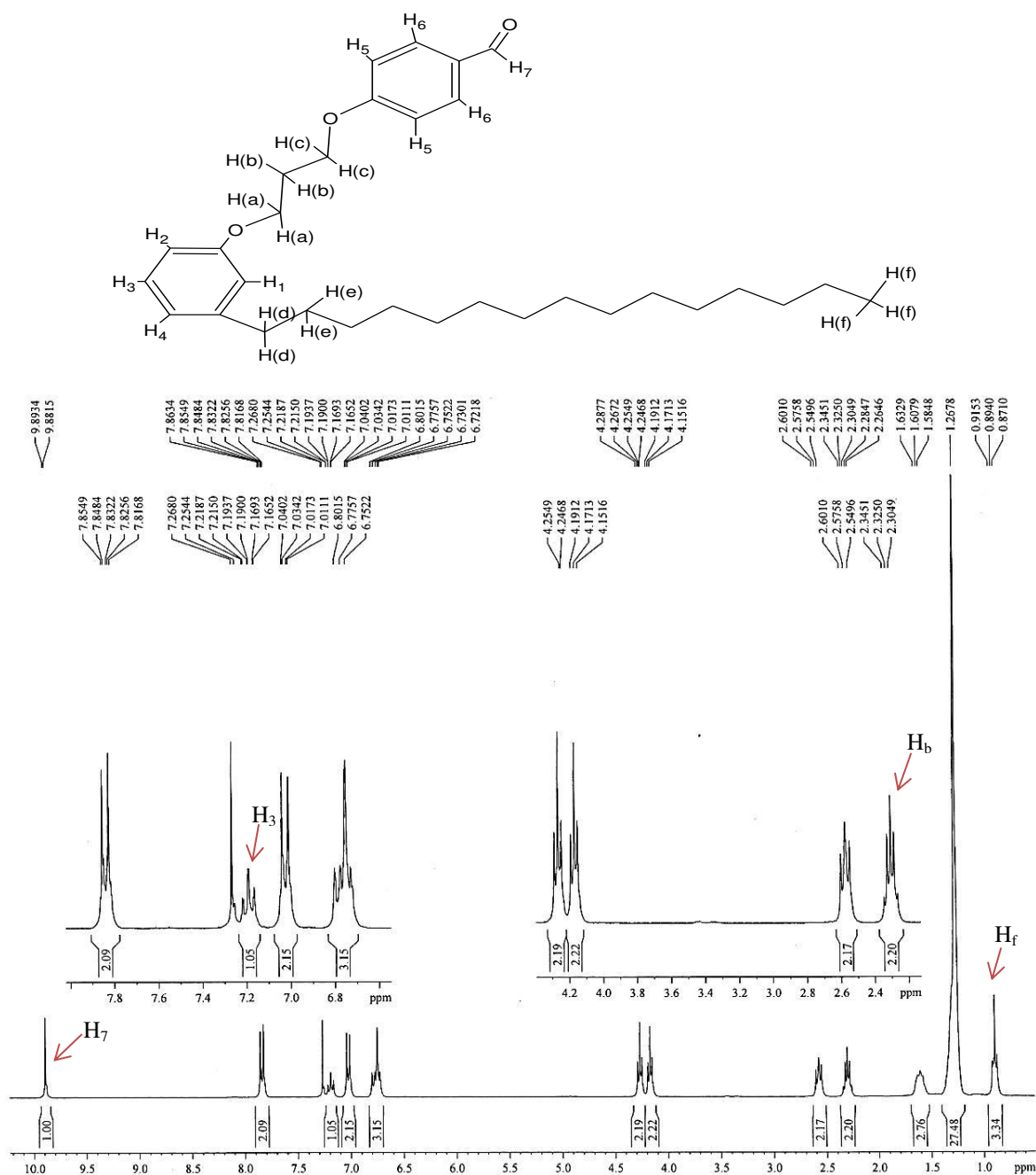
Figura 16 - Espectro de massa do Composto 2



Fonte: O autor

A Figura 17 apresenta o espectro de RMN de ^1H do composto 2, onde observou-se sinais característicos deste produto: o sinal em 9,9 ppm atribuído ao hidrogênio aldeídico, sinal em 2,3 ppm correspondente aos hidrogênios do carbono que está centrado entre dois carbonos oxigenados. Os outros sinais são semelhantes ao espectro de RMN de ^1H do composto 1, com uma diferença nos sinais de hidrogênios aromáticos, os quais se apresentam em maior quantidade no espectro do produto aldeídico, confirmando a presença de dois anéis aromáticos. A tabela 2 resume as atribuições dos sinais de hidrogênio referente ao composto 2.

Figura 17 - RMN ^1H do composto 2



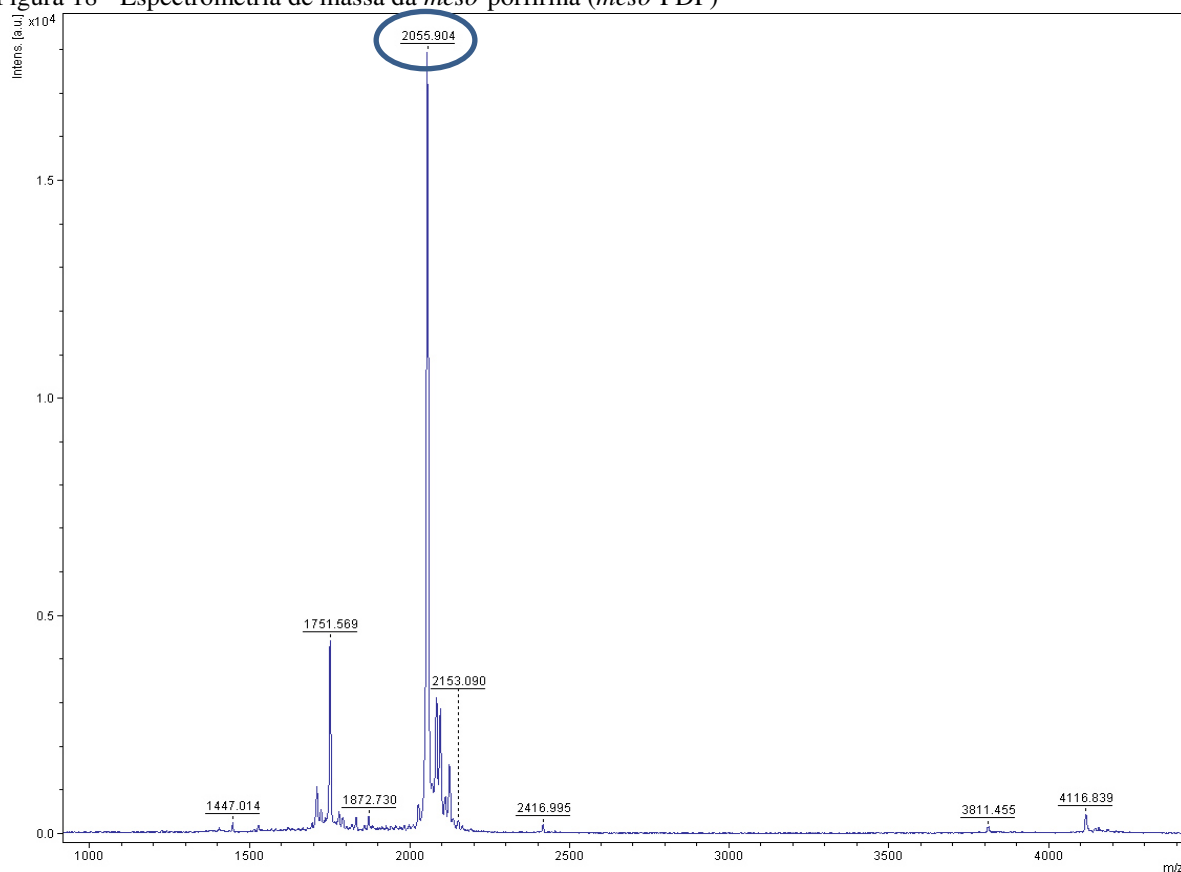
Fonte: O autor

Tabela 2 - Atribuições dos sinais de hidrogênio no composto 2

| Deslocamento Químico (ppm) | Representação dos Hidrogênios |
|----------------------------|--|
| δ 9,9 | Singlete referente ao H ₇ aldeídico. |
| δ 7,8 | Dubleto de dubleto referentes aos H ₆ . |
| δ 7,2 | Tripleto correspondente ao H ₃ . |
| δ 7,0 | Dubleto de dubleto referentes aos H ₅ . |
| δ 6,7 | Sinal referente aos hidrogênios H ₁ , H ₂ e H ₄ . |
| δ 4,3 | Sinal correspondente aos hidrogênios H _(a) e H _(c) . |
| δ 2,6 | Tripleto correspondente aos H _(d) . |
| δ 2,3 | Multiplero referente aos H _(b) . |
| δ 1,6 | Multiplero referente aos H _(e) . |
| δ 1,4 | Multiplero referente aos hidrogênios (CH ₂) da região central da cadeia pentadecílica. |
| δ 0,9 | Tripleto referente aos hidrogênios (H _f) do grupo metila. |

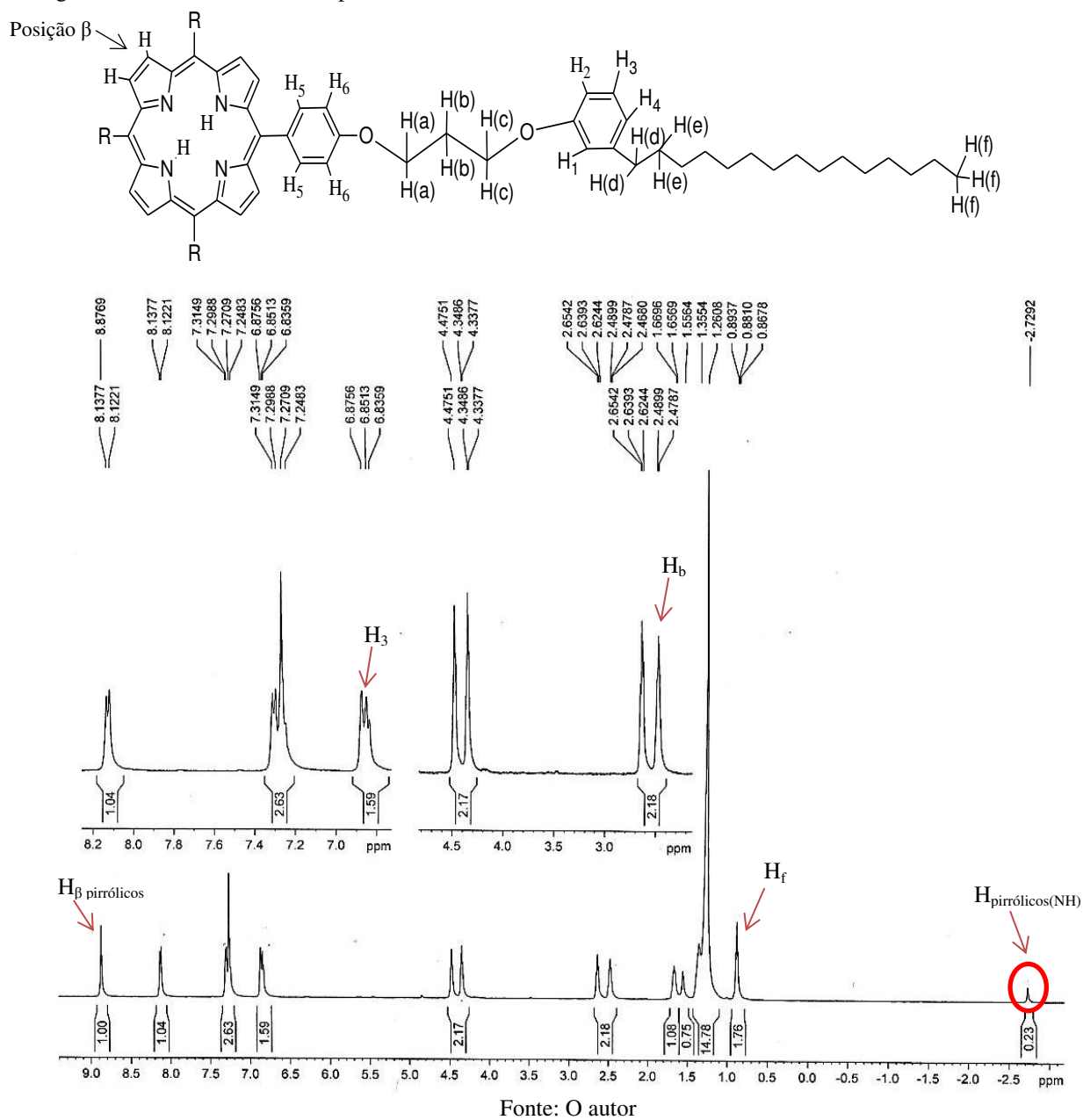
Fonte: O autor

Depois de realizado a caracterização dos precursores, deu-se início com a identificação da nova *meso*-porfirina. A técnica realizada para a análise de massa da *meso*-PDP foi o MalDI-TOF, pois o mesmo apresenta ionização pulsada de laser com alta sensibilidade e resolução, ideal para análise de macromoléculas. O espectro de massa da *meso*-PDP encontra-se na Figura 18, foi possível observar o pico íon molecular do composto em m/z 2055,90 (M+1)⁺, o qual está condizente com a massa molecular do mesmo. Notou-se um pico em m/z 4116,8, que pode ser atribuído à forma agregada que a porfirina base livre geralmente pode se organizar, ou seja, ocorre uma forte interação π - π entre os orbitais de fronteira preenchidos e os vazios das porfirinas vizinhas.⁵⁴

Figura 18 - Espectrometria de massa da *meso*-porfirina (*meso*-PDP)

Fonte: O autor

O espectro de RMN de ^1H da *meso*-PDP indicou a presença de grupos característicos da molécula de porfirina devido aos seguintes sinais: 8,8 ppm referente aos hidrogênios β -pirrólicos, são os mais desprotegidos devido a anisotropia do núcleo porfirínico. O sinal em 4,4 ppm corresponde aos hidrogênios ligados aos carbonos oxigenados e o sinal em 2,5 ppm refere-se aos hidrogênios do carbono situado entre os dois carbonos oxigenados. Estes dois últimos sinais confirmam a estrutura que liga a parte aromática oriunda do cardanol com a parte aromática do centro porfirínico. Outro sinal representativo de porfirinas base livre está situado em -2,8 ppm atribuído aos hidrogênios pirrólicos (internos ao macrociclo), que por se localizarem no centro porfirínico são protegidos pela deslocalização dos elétrons do anel. A ausência deste sinal indica metalização do centro porfirínico, pois quando metalada estes sinais tornam-se ausentes. O grupamento R refere-se ao grupamento indicado na Figura 19. A Tabela 3 apresenta os deslocamentos químicos atribuídos aos sinais de hidrogênio desta macromolécula.

Figura 19 - RMN de ^1H do Composto 3

O resultado obtido no espectro comprova a caracterização da nova *meso* porfirina *meso*-tetra-4-[3-(3-n-pentadecilfenoxi)propoxi]fenil porfirina, os resultados obtidos concordam com trabalhos que envolveram a síntese de *meso* porfirinas com características semelhantes.^{35,38}

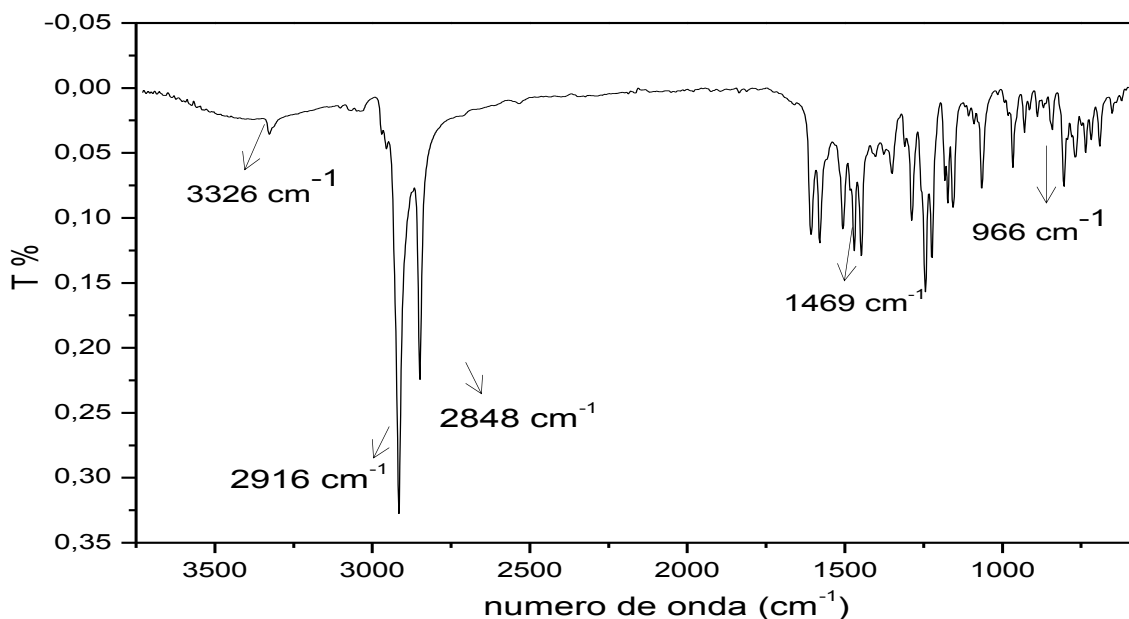
Tabela 3 - Atribuições dos sinais de hidrogênio da *meso*-PDP

| Deslocamento Químico (ppm) | Representação dos Hidrogênios |
|----------------------------|--|
| δ 8,8 | Singleto referente aos hidrogênios β pirrólicos. |
| δ 8,1 | Dubleto correspondente aos hidrogênios H ₅ e H ₆ . |
| δ 6,8 | Tripleto referente ao H ₃ . |
| δ 4,4 | Sinal referente aos hidrogênios H _(a) e H _(c) . |
| δ 2,6 | Tripleto correspondente aos H _(d) . |
| δ 2,5 | Multiplero referente aos H _(b) . |
| δ 1,7 | Multiplero referente aos hidrogênios (CH ₂) da região central da cadeia pentadecílica. |
| δ 0,9 | Tripleto referente aos hidrogênios (H _f) do grupo metila. |
| δ -2,8 | Singleto atribuído aos hidrogênios dos grupos pirrólicos (NH) centrais da porfirina. |

Fonte: O autor

A análise de espectroscopia vibracional na região do Infravermelho foi realizada apenas para o Composto 3, objetivando a caracterização da nova *meso* porfirina. O espectro de Infravermelho apresenta um perfil de bandas características que estão em acordo com a literatura.³⁶⁻³⁷ Observou-se uma banda fina de deformação axial em 3326 cm⁻¹ e uma banda média de deformação angular em 966 cm⁻¹ atribuídas às ligações N-H do centro porfirínico.

Outras bandas características do Composto 3 estão representadas em 2916 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹ decorrentes da deformação axial de C-H de cadeias alifáticas, em 1469 cm⁻¹ uma banda característica da deformação axial de ligações C=C do anel aromático. Há também uma banda em 1288 cm⁻¹ referente à deformação axial da ligação C-N que confirma a presença do grupo pirrólico na molécula. Na Figura 20 encontra-se o espectro vibracional na região do Infravermelho do Composto 3 e a Tabela 4 resume as principais frequências atribuídas à nova *meso* porfirina.

Figura 20 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da *meso*-PDP

Fonte: O Autor

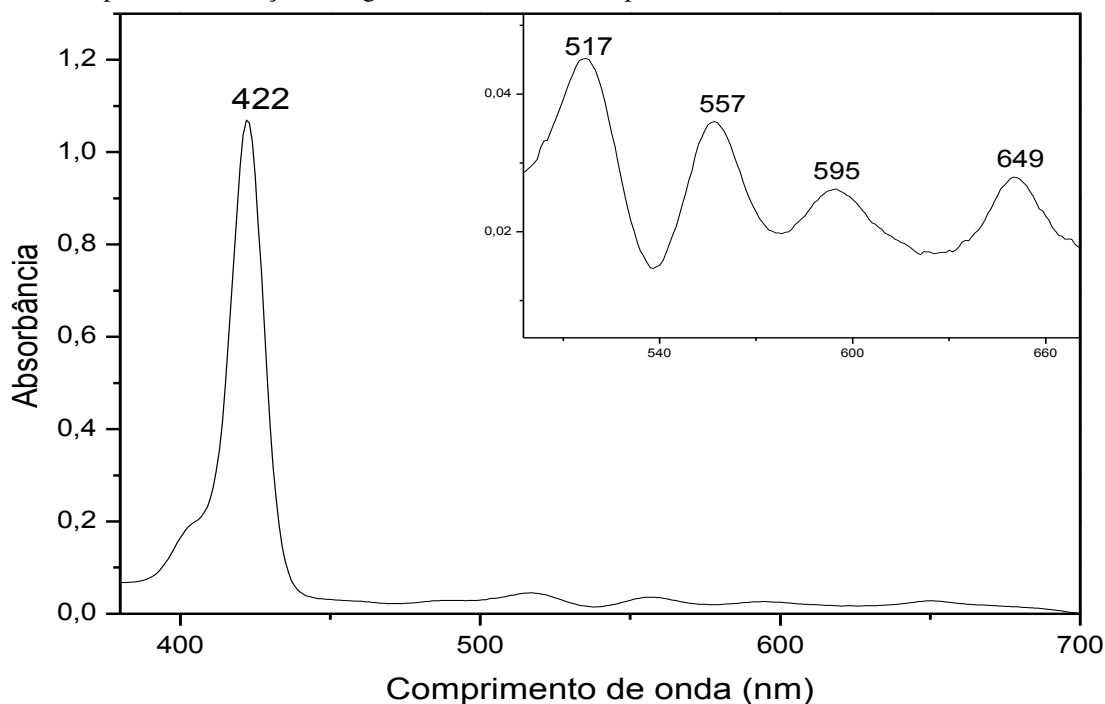
Tabela 4 – Principais frequências observadas no espectro de infravermelho da *meso*-PDP

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuições |
|------------------------------------|---|
| 3326 | Deformação axial N-H |
| 2916-2848 | Deformação axial C-H (cadeias alifáticas) |
| 1600-1400 | Deformação axial C-C (aromáticos) |
| 1469 | Deformação axial C=C (aromáticos) |
| 1288 | Deformação axial C-N (grupo pirrólico) |
| 966 | Deformação angular N-H |

Fonte: O autor

Conforme descrito anteriormente, o espectro na região UV-Vis das *meso* porfirinas apresentam um conjunto de bandas características, portanto, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é uma análise eficaz para a checagem da obtenção desses compostos. O espectro de absorção do Composto 3 (Figura 21) apresentou o perfil típico de porfirinas base livre, o qual corresponde um conjunto de bandas na região do visível (400 – 800 nm) classificadas como bandas Soret e Q.²⁰

Figura 21 - Espectro de absorção na região do UV-Vis do Composto 3 em diclometano, $c = 10^{-6}$ M



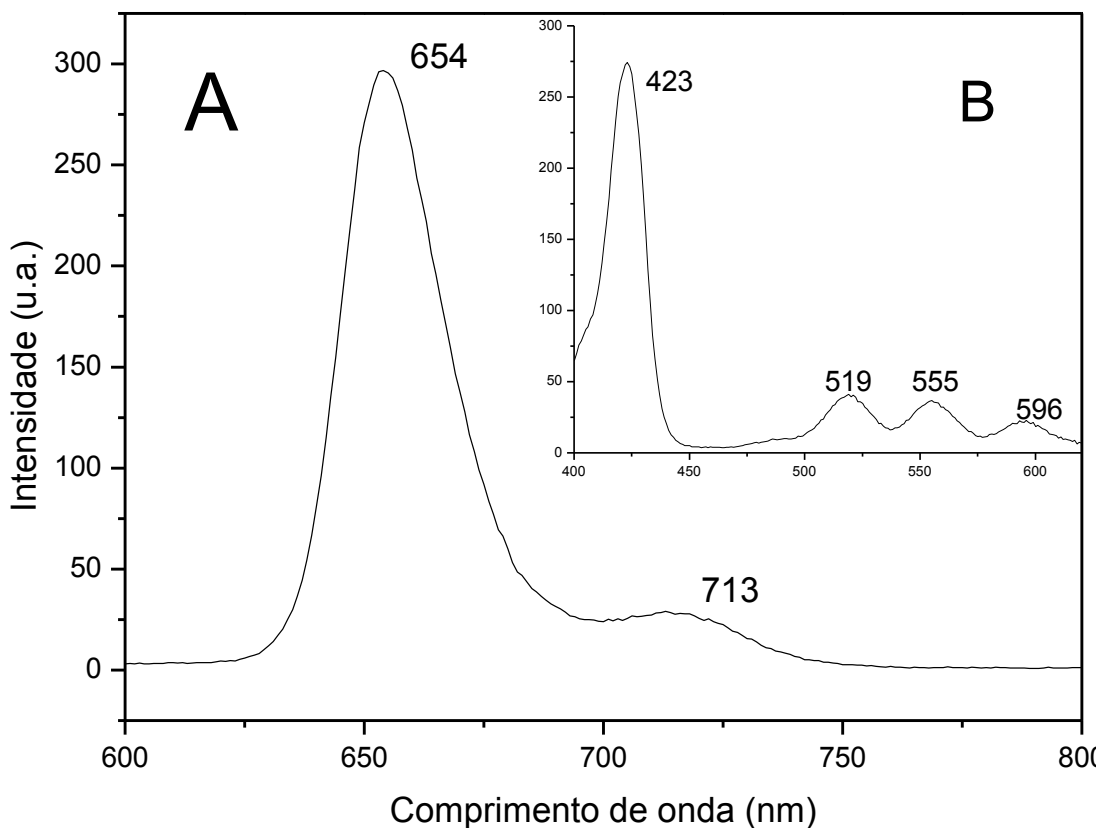
Fonte: O autor

A banda Soret ou banda B está representada em $\lambda = 422$ nm [B(0,0), $\log \epsilon = 6,04$] tratando-se de uma transição entre $e_g^*(\pi) \leftarrow a_{1u}(\pi)^{18}$, que consiste da transição do estado fundamental para o segundo estado singlete excitado ($S_2 \leftarrow S_0$). As outras quatro bandas, chamadas bandas Q apresentam a seguinte ordem decrescente de energia: $\lambda = 517$ nm [Qy(1,0), $\log \epsilon = 4,65$]; $\lambda = 557$ nm [Qy(0,0), $\log \epsilon = 4,59$]; $\lambda = 595$ nm [Qx(1,0), $\log \epsilon = 4,52$] e $\lambda = 649$ nm [Qx(0,0), $\log \epsilon = 4,54$] neste caso trata-se da transição $e_g^*(\pi) \leftarrow a_{2u}(\pi)^{18}$ e as mesmas são decorrentes de transições do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado ($S_1 \leftarrow S_0$).

Os dados apresentados estão em conformidade com o modelo proposto por Gouterman¹⁸, portanto as cinco bandas de absorção confirmam a obtenção da nova *meso* porfirina de base livre.

Foi realizada análise de espectroscopia de emissão de fluorescência do Composto 3, pois é sabido que *meso* porfirinas são fluorescentes.^{19,20,60} A Figura 22A mostra o espectro de emissão de fluorescência da porfirina base livre, após ser excitada na banda Soret ($\lambda = 422$ nm). Observa-se uma banda de emissão intensa em $\lambda = 654$ nm, definida como Q(0,0) e outra de pouca intensidade em $\lambda = 713$ nm Q(1,0).

Figura 22 - Espectro de emissão de fluorescência do Composto 3, em diclorometano, com excitação em $\lambda=422$ nm (A) e espectro de excitação obtido pelo monitoramento da maior banda de emissão $\lambda=654$ nm (B)



Fonte: O autor

O espectro de excitação (22B) foi obtido para observar as bandas de absorção que são responsáveis pela emissão no maior comprimento de onda ($\lambda_{em}=654$ nm). Observou-se uma intensa banda em $\lambda=423$ nm e outras três bandas de menores intensidades com a seguinte ordem decrescente de energia $\lambda=519$ nm, $\lambda=555$ nm e $\lambda=596$ nm. Os resultados indicam que a excitação na faixa entre 423-600 nm conduzem a fluorescência do Composto 3. Comparando o espectro de excitação com o espectro de absorção (Figura 21), percebe-se um perfil praticamente idêntico, com exceção da banda em $\lambda=649$ nm, o que indica que a emissão acontece a partir da absorção das bandas Soret e Q. O perfil espectral observado está coerente com o comportamento emissivo que, segundo a literatura,^{19,20,60} outras *meso* porfirinas apresentam.

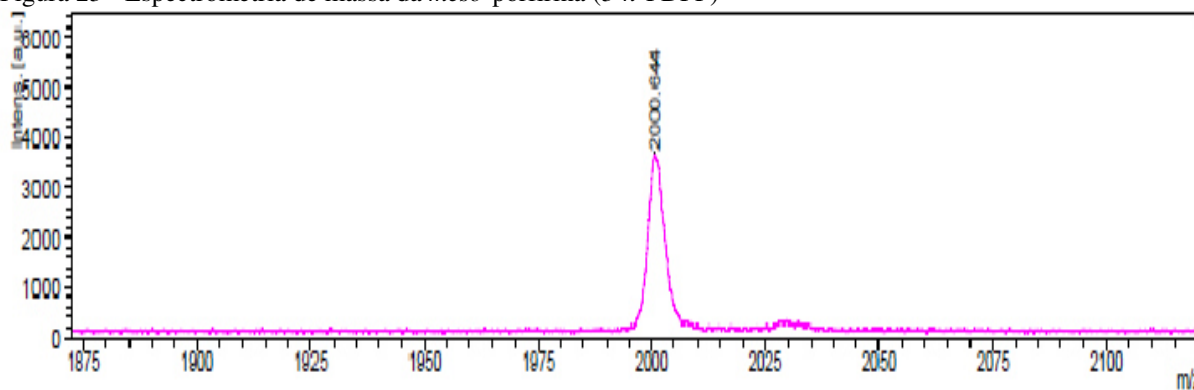
De acordo com a regra de Kasha²⁵, o processo de desativação aceito para o Composto 3 segue o seguinte mecanismo: após a excitação do estado fundamental (S_0) até o estado excitado (S_2), a molécula se desativa por relaxamento vibracional e sofre conversão interna (IC) até o estado eletrônico excitado S_1 , seguido pela emissão de fótons até o estado fundamental (S_0), caracterizando o processo radiativo de fluorescência.

4.2 Síntese e caracterização da porfirina 3-*n*-PDPP – Composto 4

Os procedimentos de caracterização das etapas envolvidas na síntese da porfirina 3-*n*-PDPP estão discutidos em trabalhos publicados recentemente³⁵⁻³⁸. Com isso, as análises apresentadas abaixo referem-se apenas ao produto final; a *meso* porfirina 3-*n*-PDPP.

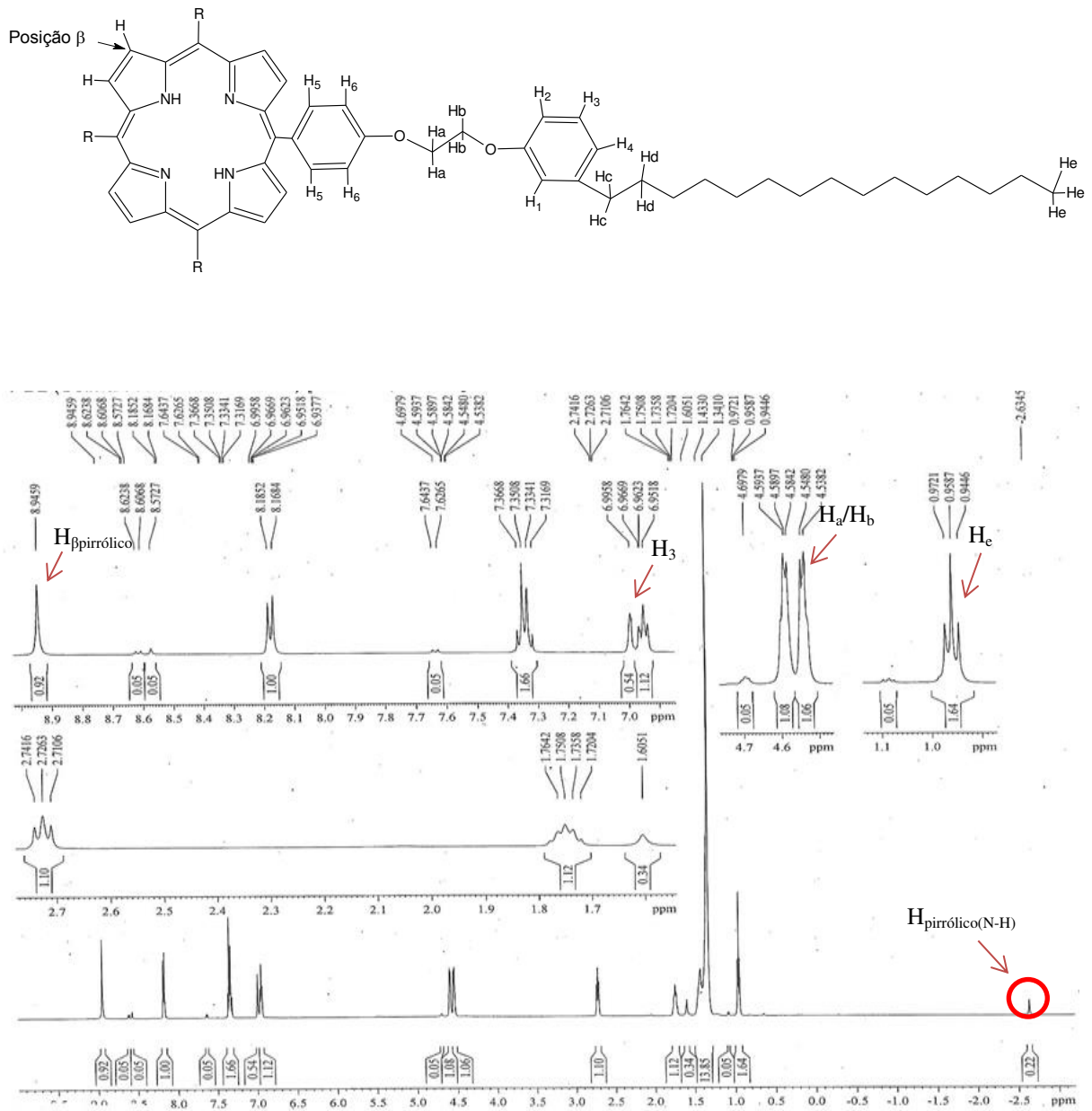
A análise de massa realizada para a 3-*n*-PDPP foi o Maldi-Tof, pois conforme explicado anteriormente, trata-se de uma técnica ideal para análise de macromoléculas. O espectro de massa da 3-*n*-PDPP encontra-se na Figura 23, foi possível observar o pico íon molecular do composto em m/z 2000,64 (M+1), o qual está condizente com a massa molecular do mesmo composto.

Figura 23 - Espectrometria de massa da *meso*-porfirina (3-*n*-PDPP)



Fonte: O autor

O espectro de RMN de ^1H da 3-*n*-PDPP apresentou sinais semelhantes ao da porfirina *meso*-PDP, como o sinal em 8,9 ppm referente aos hidrogênios β -pirrólicos, o sinal em 4,5 ppm corresponde aos hidrogênios ligados aos carbonos oxigenados. A diferença marcante é a ausência do sinal em 2,5 ppm, referente aos hidrogênios do carbono situado entre os dois carbonos oxigenados, que corresponde à porfirina *meso*-PDP. Outro sinal representativo está situado em -2,7 ppm atribuído aos hidrogênios pirrólicos (internos ao macrociclo) (Figura 24). A Tabela 5 apresenta os deslocamentos químicos atribuídos aos sinais de hidrogênio desta macromolécula.

Figura 24 - Espectro de RMN de ^1H da porfirina base livre 3-*n*-PDPP

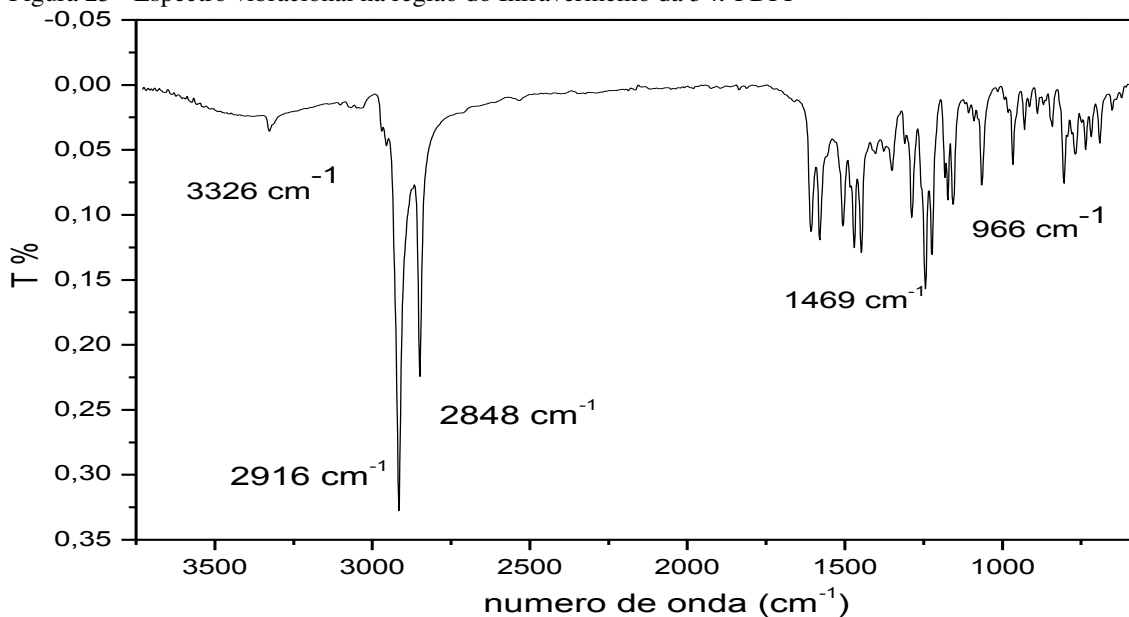
Fonte: O autor

Tabela 5 - Atribuições dos sinais de hidrogênio da 3-*n*-PDPP

| Deslocamento Químico (ppm) | Representação dos Hidrogênios |
|----------------------------|--|
| δ 8,9 | Singleto referente aos hidrogênios β pirrólicos. |
| δ 8,2 | Dubleto correspondente aos hidrogênios H ₅ e H ₆ . |
| δ 6,9 | Tripleto referente ao H ₃ . |
| δ 4,5 | Sinal referente aos hidrogênios H _(a) e H _(b) . |
| δ 2,7 | Tripleto correspondente aos H _(c) . |
| δ 1,4 | Multiplete referente aos hidrogênios (CH ₂) da região central da cadeia pentadecílica. |
| δ 0,9 | Tripleto referente aos hidrogênios (H _e) do grupo metila. |
| δ -2,7 | Singleto atribuído aos hidrogênios dos grupos pirrólicos (NH) centrais da porfirina. |

Fonte: O autor

A análise de espectroscopia vibracional na região do Infravermelho para a 3-*n*-PDPP apresentou um perfil de bandas semelhantes ao da *meso*-PDP. Observou-se uma banda fina de deformação axial em 3326 cm⁻¹ e uma banda média de deformação angular em 966 cm⁻¹ atribuídas às ligações N-H do centro porfirínico. Outras bandas características estão ilustradas na Figura 25, tais como as bandas em 2916 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹ decorrentes da deformação axial de C-H de cadeias alifáticas, em 1469 cm⁻¹ uma banda característica da deformação axial de ligações C=C do anel aromático. Há também uma banda em 1288 cm⁻¹ referente à deformação axial da ligação C-N que confirma a presença do grupo pirrólico na molécula.

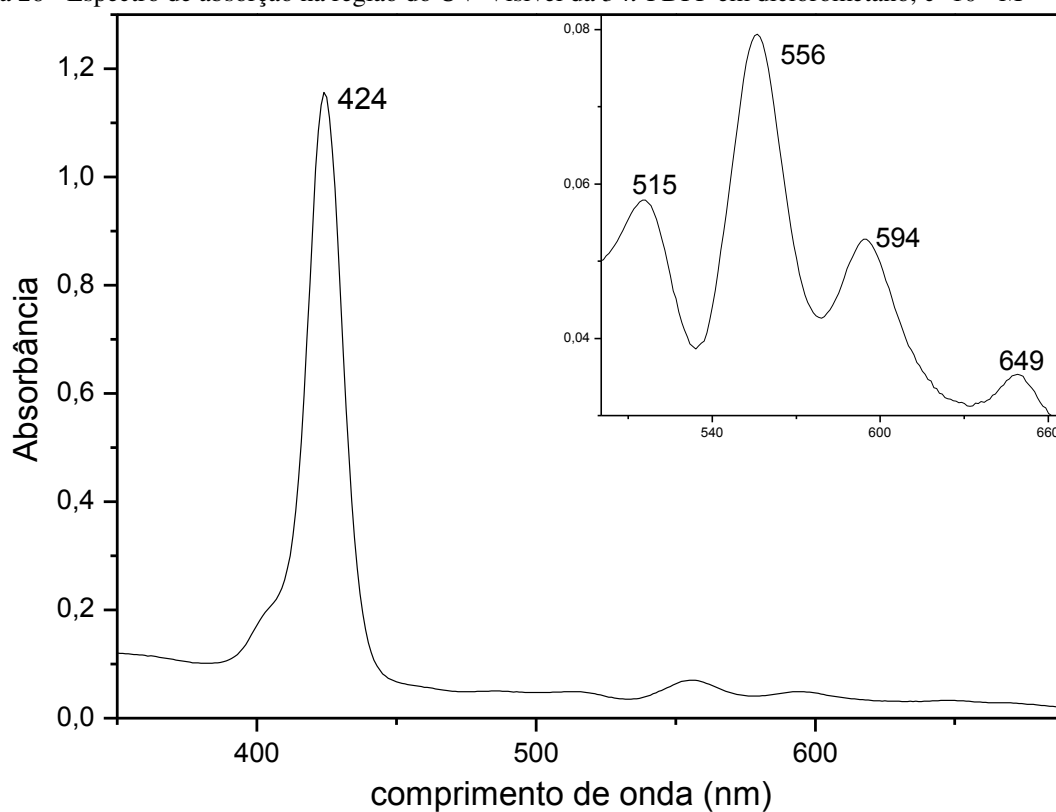
Figura 25 - Espectro vibracional na região do Infravermelho da 3-*n*-PDPP

Fonte: O autor

Na Figura 26 foi possível observar o espectro de absorção da porfirimina 3-*n*-PDPP, o qual apresenta uma banda Soret em $\lambda=424$ nm [B(0,0), $\log \epsilon = 6,06$], com transições ocorrendo entre $e_g^*(\pi) \leftarrow a_{1u}(\pi)$, e quatro bandas Q com os seguintes valores: $\lambda=515$ nm [Qy(1,0), $\log \epsilon=4,69$], $\lambda=556$ nm [Qy(0,0), $\log \epsilon=4,90$], $\lambda=594$ nm [Qx(1,0), $\log \epsilon=4,71$] e $\lambda=649$ nm [Qx(0,0), $\log \epsilon=4,47$], onde as transições ocorrem entre $e_g^*(\pi) \leftarrow a_{2u}(\pi)$. Essas transições eletrônicas são decorrentes do estado fundamental para o estado singlete excitado.

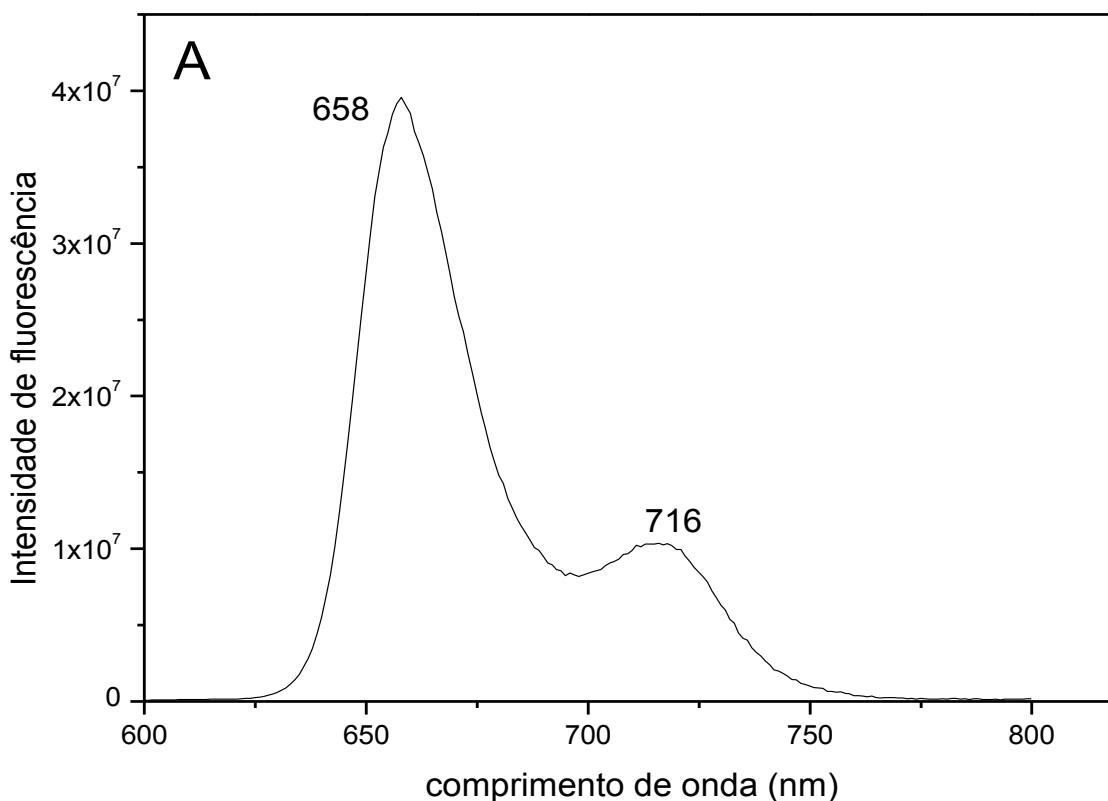
Comparando os espectros de absorção das duas porfirinas sintetizadas neste trabalho (Figuras 21 e 26), observou-se a semelhança entre os comprimentos de onda e as absorvidades molares (ϵ). A diferença entre as duas porfirinas é de apenas um grupamento (CH_2), isso explica que apesar das moléculas apresentarem estruturas diferenciadas, a adição deste grupamento não foi capaz de afetar a densidade eletrônica do anel porfirínico.

Estudos afirmam que as propriedades espectroscópicas das porfirinas base livre são afetadas significativamente quando substituintes eletrodadores e eletroretiradores são incorporados às posições *meso* do macrociclo^{12,18}, pois estes afetam a densidade eletrônica do centro porfirínico. Neste caso, a incorporação de um grupamento (CH_2) não foi capaz de sensibilizar o macrociclo, portanto, os espectros de absorção das porfirinas deste trabalho apresentaram perfis de bandas B e Q muito semelhantes.

Figura 26 - Espectro de absorção na região do UV-Visível da 3-*n*-PDPP em diclorometano, $c=10^{-6}$ M

Fonte: O autor

O espectro de emissão da porfirina 3-*n*-PDPP está representado na Figura 27. Observa-se uma banda intensa de emissão em $\lambda=658$ nm Q(0,0) e outra banda em $\lambda=716$ nm Q(1,0), após ser excitada na banda Soret em $\lambda=425$ nm. O processo de desativação ocorrido nesta porfirina é o mesmo que foi explicado para a *meso*-PDP. Nota-se que o perfil espectral de emissão das duas porfirinas (Figuras 22 e 27) é semelhante, essa evidência já era esperada pelo fato dos espectros de absorção apresentarem perfis análogos.

Figura 27 - Espectro de emissão de fluorescência da 3-*n*-PDPP em diclometano com excitação em $\lambda=425$ nm

Fonte: O autor

4.3 Síntese e caracterização do complexo Tb(acac)(5,10,15,20-tetra-[4-(2-(3-pentadecilfenoxi)-etoxi)]fenilporfirina) [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)] – Composto 5

Várias tentativas foram realizadas no sentido da obtenção do composto. Primeiramente trabalhou-se com o sal cloreto de térbio hidratado ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em proporções estequiométricas de Tb/porfirina em 1:1, 5:1 e 9:1, utilizando misturas de solventes como dimetilformamida (DMF)/clorofórmio (CHCl_3) e imidazol. O CHCl_3 foi utilizado em função da porfirina ser solúvel nele, o DMF e o imidazol apresentaram pontos de ebulição próximos a temperatura da reação (120°C).

Foram utilizadas bases como o 1,8-diazobicyclo-[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e o próprio imidazol para favorecerem a desprotonação do centro porfirínico, porém, o produto não foi obtido sob estas condições. Uma metodologia de desidratação do sal $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi utilizada⁴³, acreditando que as moléculas de água dificultariam a metalação da porfirina e mais uma vez o mecanismo não conduziu ao produto desejado.

Para o sucesso da reação foi necessário realizar adaptações dos procedimentos literários^{38,43-46}, tais como a escolha do solvente, a proporção estequiométrica adequada e a mudança do sal para o acetilacetato de térbio hidratado ($\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O solvente

1,2,4-triclorobenzeno (TCB) foi apropriado com a nova metodologia, pois necessitava-se de uma temperatura mais elevada (210°C) para favorecer a metalação, o que correspondente ao ponto de ebulição do TCB, além da solubilidade da porfirina neste solvente.

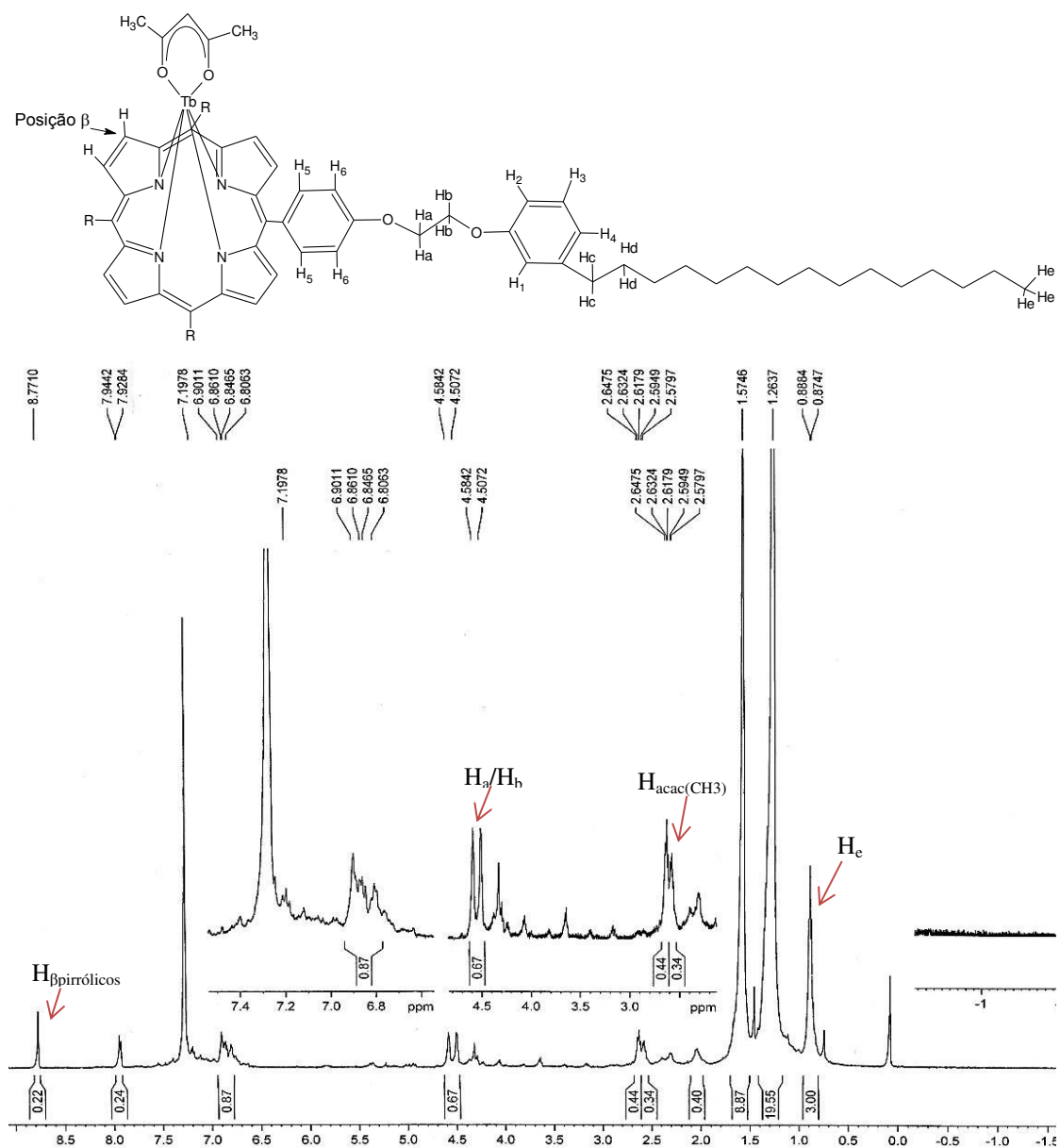
A proporção estequiométrica adequada de Tb/porfirina foi 2:1, obtendo reprodutibilidade nessas condições experimentais. O sal com o ligante acetilacetato (β -dicetonas) é um quelato bidentado, mais estável do que ligantes monodentados, por exemplo, o Cl⁻, proporcionando uma maior estabilidade no composto.

A Figura 28 representa o espectro de RMN ¹H do [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]. Uma característica relevante neste espectro é a ausência do sinal em -2,4 ppm atribuído aos hidrogênios dos grupos pirrólicos (NH) centrais da porfirina base livre (Figura 24). A ausência desse sinal é um forte indicativo que houve uma coordenação aos nitrogênios da cavidade macrocíclica, pois em porfirinas metaladas o desaparecimento deste sinal está relacionado com a coordenação do íon metálico aos nitrogênios do centro porfirínico.

É possível notar no espectro alguns sinais referentes aos hidrogênios moleculares da porfirina livre 3-*n*-PDPP em conformidade com os sinais apresentados para o complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)], estes estão resumidos na Tabela 6. Por outro lado nota-se que algumas bandas apresentaram-se mais distorcidas e/ou mais largas. Isso pode ser explicado devido ao efeito paramagnético do metal térbio, o qual deforma o anel porfirínico causando um aumento e distorções no número de bandas, bem como alargando, encobrendo e/ou diminuindo a intensidade de alguns picos.

Segundo estudos,^{45,46,48} os elétrons desemparelhados do metal deslocam átomos específicos de carbono e nitrogênio, portanto, os hidrogênios ligados diretamente a esses átomos de carbono deverão apresentar sinais com deslocamentos químicos diferenciados após sofrerem o efeito de polarização do spin na técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Com isso, o espectro de ressonância pode ser utilizado para revelar a relação entre o deslocamento químico e os complexos metálicos, os quais envolvem uma grande variedade de porfirinas e íons metálicos.

Observou-se o surgimento do sinal com deslocamento químico em 2,6 ppm referente aos hidrogênios do grupamento CH₃ do ligante axial acetilacetato. O desaparecimento do sinal em -2,4 ppm e o aparecimento do sinal em 2,6 ppm, sugerem uma proposta para a fórmula geral do complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)], onde a porfirina, que atua como ligante, está coordenada ao íon térbio de forma tetradentada e o ligante axial acetilacetato está coordenado ao mesmo metal de forma bidentada, logo o íon metálico térbio apresenta-se como hexacoordenado.

Figura 28 - Espectro de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) do $[\text{Tb}(3-n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ 

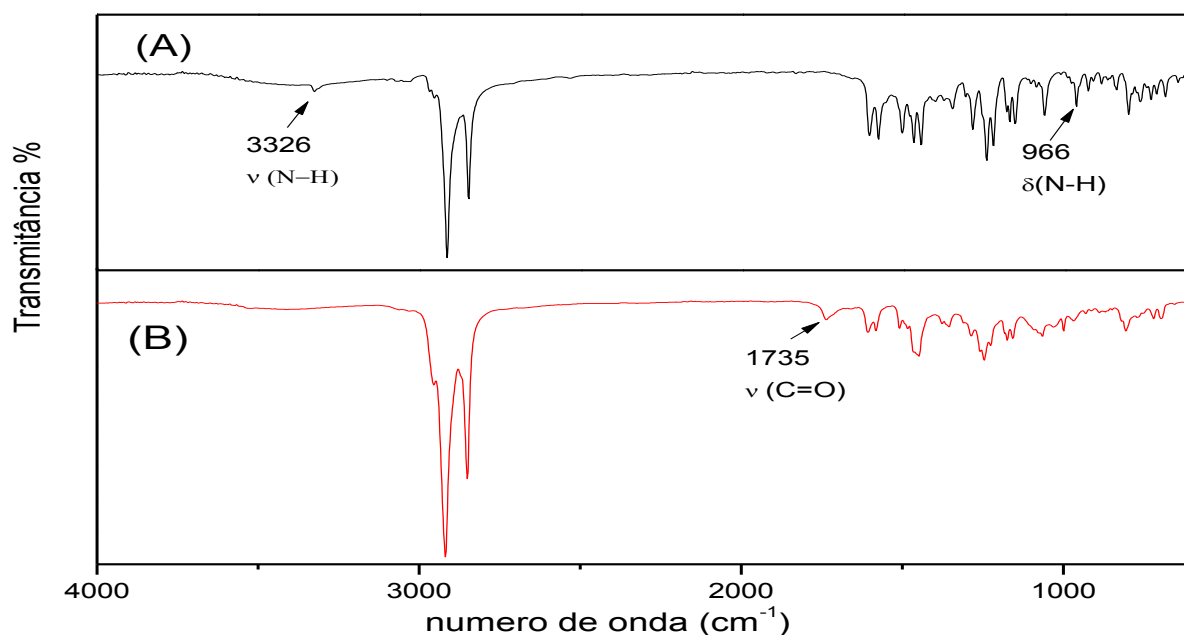
Fonte: O autor

Na tentativa de melhor investigar a coordenação do íon térbio na cavidade macrocíclica da *meso* porfirina, deu-se continuidade a caracterização do composto. No espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $[\text{Tb}(3-n\text{-PDPP})(\text{acac})]$ (Figura 29B) a banda de deformação axial em 3326 cm^{-1} e a banda média de deformação angular em 966 cm^{-1} atribuídas às ligações N-H do centro porfirínico mostram-se ausentes, sugerindo que os átomos de hidrogênio da ligação N-H foram substituídos pelo íon metálico térbio.

Observou-se o surgimento de uma banda pouco intensa em 1735 cm^{-1} , que pode ser atribuída à deformação axial de C=O referente ao ligante axial acetilacetato.

Comparando as bandas do espectro vibracional da porfirina base livre (Figura 29A) com o espectro vibracional do complexo é possível notar bandas em conformidade, porém com pequenos deslocamentos devido ao efeito da coordenação do íon metálico térbio (Tabela 7).^{44,45}

Figura 29 - Espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina base livre 3-*n*-PDPP (A) e do complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)] (B)



Fonte: O autor

Tabela 6 - Dados das principais frequências observadas no espectro de Infravermelho para 3-*n*-PDPP e o complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]

| Atribuições | 3- <i>n</i> -PDPP | [Tb(3- <i>n</i> -PDPP)(acac)] |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Deformação axial N-H | ν 3326 cm^{-1} | — |
| Deformação axial C-H (alifático) | ν 2916-2848 cm^{-1} | ν 2918-2850 cm^{-1} |
| Deformação axial C=O | — | ν 1735 cm^{-1} |
| Deformação axial C=C (aromático) | ν 1469 cm^{-1} | ν 1465 cm^{-1} |
| Deformação axial C-N | ν 1288 cm^{-1} | ν 1286 cm^{-1} |
| Deformação angular N-H | δ 966 cm^{-1} | — |

Fonte: O autor

O espectro de absorção do [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)] apresentou uma banda em $\lambda=419$ nm, identificada como banda Soret [B(0,0), $\log \epsilon=5,93$] e outras duas bandas de baixa intensidade em $\lambda=533$ nm [Q(1,0), $\log \epsilon=4,84$] e $\lambda=653$ nm [Q(0,0), $\log \epsilon=4,20$], no qual representa as bandas Q (Figura 30). Observou-se uma diminuição do número de bandas Q no espectro do complexo, quando comparado ao espectro de absorção da porfirina base livre.

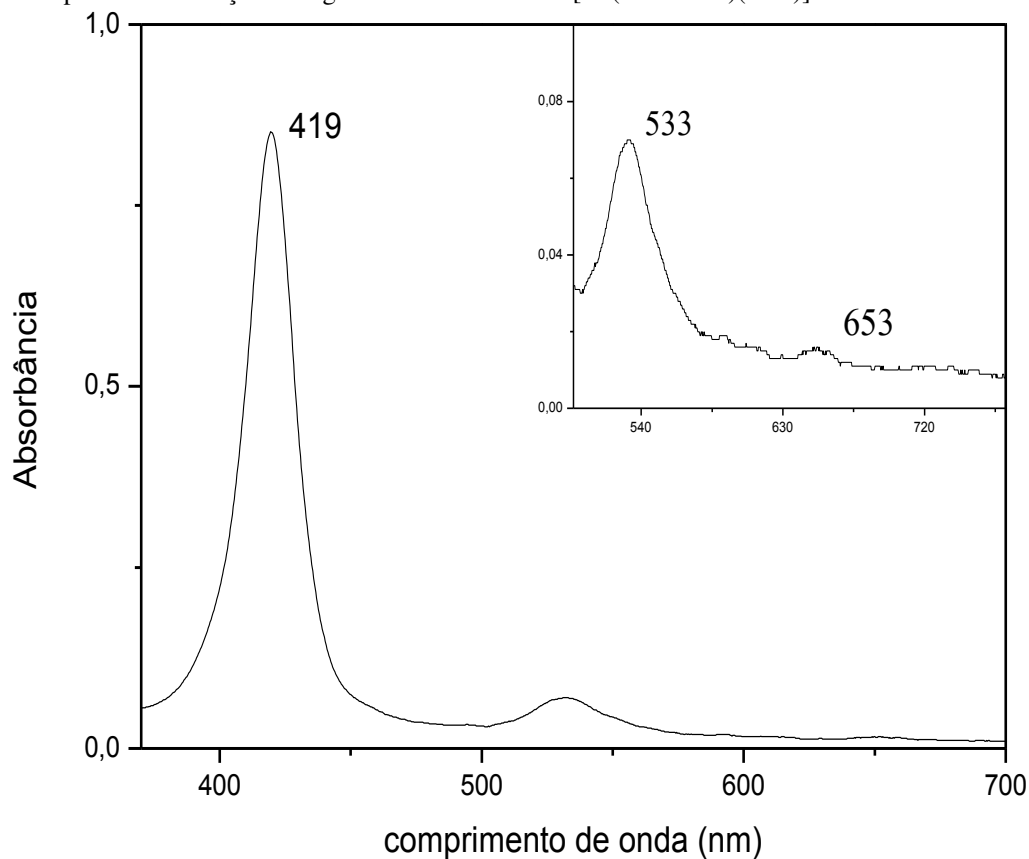
Essa diminuição do número de bandas é devido à coordenação do íon metálico aos átomos de nitrogênios do anel macrocíclico, o que acarreta um aumento na simetria da molécula, gerando um espectro mais simples devido ao maior número de estados degenerados.

As transições eletrônicas envolvidas neste processo estão de acordo com o Modelo dos Quatro Orbitais de Gouterman ¹⁷, no qual afirma que metaloporfirinas apresentam normalmente dois tipos de bandas de absorção, uma banda forte conhecida como Soret ($e_g^*(\pi) \leftarrow a_{1u}(\pi)$) e outras bandas mais fracas, caracterizadas como bandas Q ($e_g^*(\pi) \leftarrow a_{2u}(\pi)$).

Comparando os espectros de absorção da porfirina base livre e seu análogo metalado (Figuras 24 e 28), é possível observar que a banda Soret sofreu um pequeno deslocamento de 5 nm para região de maior energia (blue-shift), devido à coordenação do íon metálico ao centro da molécula, pois os deslocamentos das bandas espectrais variam com a configuração, o tipo do íon metálico e com as propriedades dos ligantes axiais.

Analisando os valores de coeficiente de absorvidade molar da espécie metalada e seu análogo livre, nota-se que não houve mudanças significativas, sugerindo que a absorção do complexo acontece a partir das transições $\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante porfirínico ^{45,48-49}.

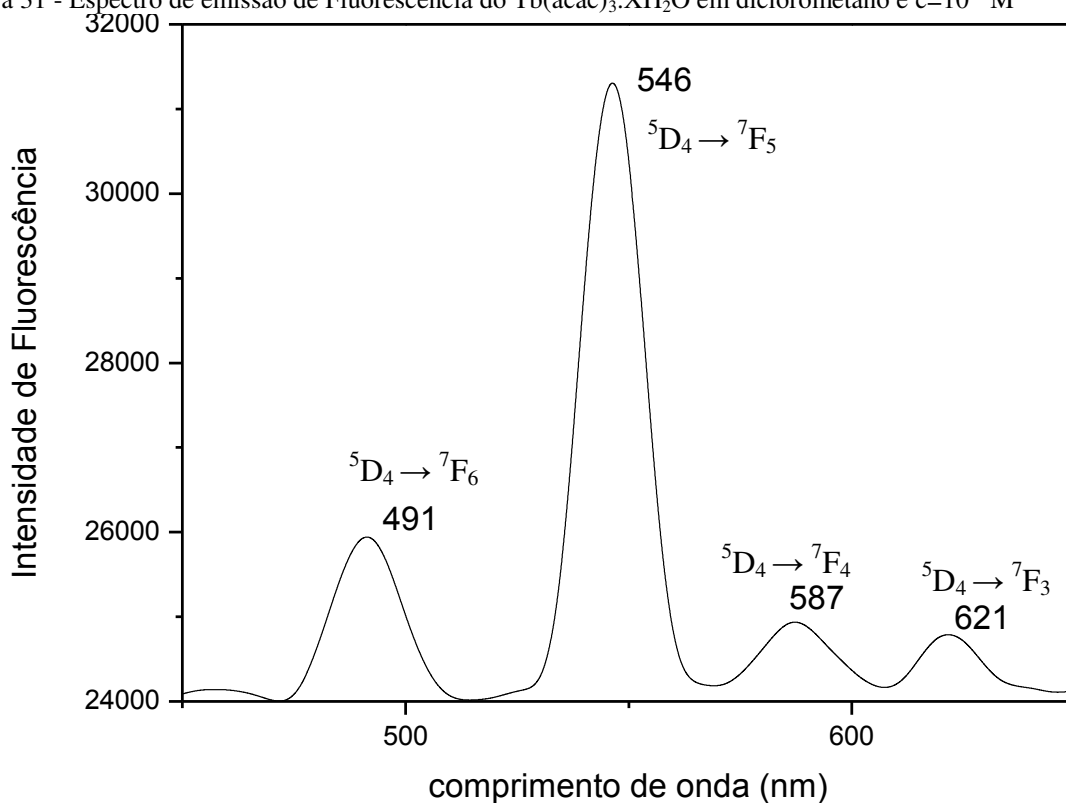
Figura 30 - Espectro de absorção na região do UV-Visível de [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)]



Fonte: O Auto

O íon térbio possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^8$ e o seu estado fundamental é o 7F_1 ($J=6-0$). O seu principal nível emissor é o 5D_4 , dessa forma, os espectros eletrônicos de emissão do íon Tb^{3+} normalmente apresentam bandas originárias das transições ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$)⁵⁰. Na Figura 31 está representando o espectro de emissão para o sal utilizado neste trabalho $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. É possível observar que o perfil de emissão para o íon térbio está condizente com os dados literários.^{50,51}

Figura 31 - Espectro de emissão de Fluorescência do $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ em diclorometano e $c=10^{-6}$ M



Fonte: O autor

A Figura 32(A) apresenta o espectro de emissão do $[\text{Tb}(3-n\text{-PDPP})(\text{acac})]$, onde foi possível observar uma banda intensa em $\lambda=654$ nm e outras duas de menor intensidade em $\lambda=597$ nm e $\lambda=718$ nm, após a excitação em $\lambda=419$ nm.

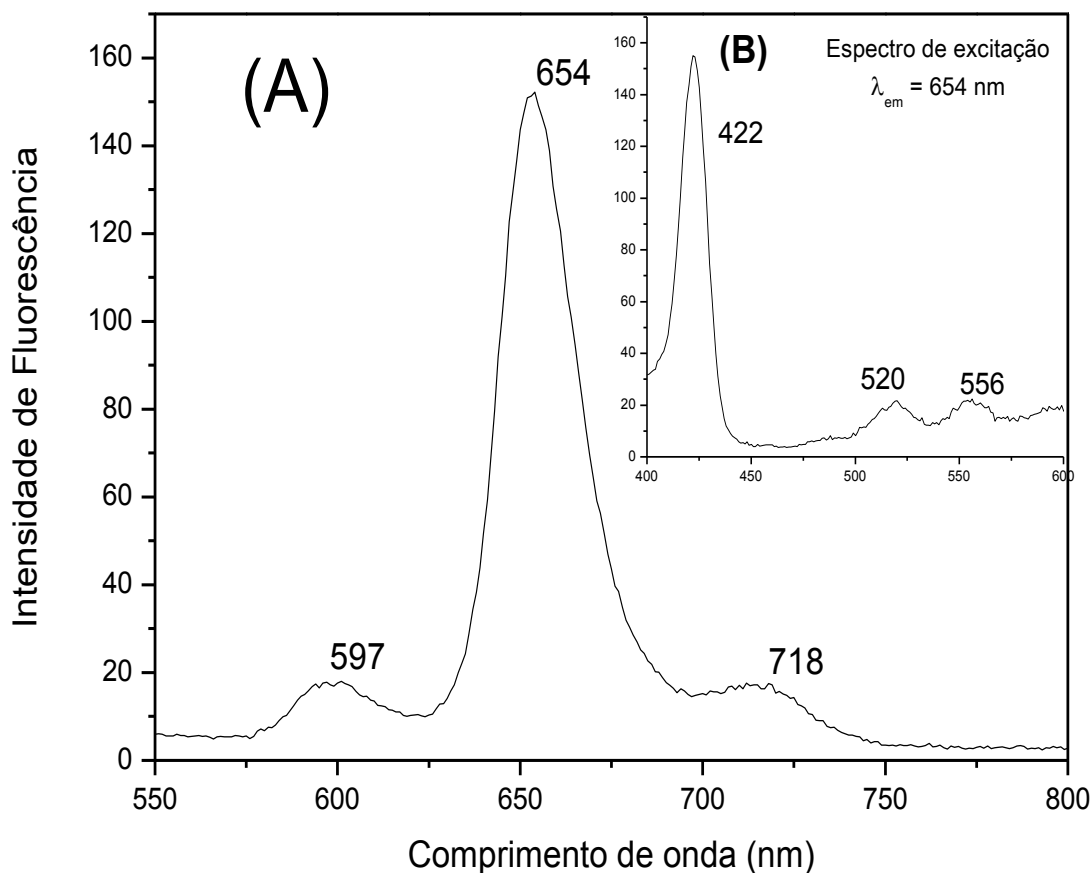
Comparando os espectros de emissão das Figuras 27 e 32, é possível notar que ambos apresentam perfis de emissão semelhantes, com exceção da banda em $\lambda=597$ nm, que está relacionada à emissão do íon térbio, proveniente do processo efeito antena.

Segundo Wiglusz *et al*²⁸, o complexo apresenta emissão a partir do estado excitado singlete S_1 da porfirina, podendo ocorrer o processo de ISC do estado excitado singlete para o estado excitado tripleto da porfirina ($S_1 \rightarrow T_1$) que, por transferência de energia envolve o estado excitado do íon térbio (5D_4), o qual promove emissão para o seu

estado fundamental. Porém, o processo de transferência de energia, neste caso, torna-se complexo, pois alguns fatores contribuem para sua ineficiência, principalmente a desativação direta do estado excitado singlete para o estado fundamental da porfirina⁵². Em relação ao ligante adicional acetilacetato, os estados singlete e tripleto deste ligante não são considerados na fotoluminescência do complexo devido a provável distância entre ele e o anel da porfirina⁴⁴.

O espectro de excitação do complexo (Figura 32B) indica as bandas de absorção responsáveis pela emissão no maior comprimento de onda ($\lambda=654$ nm). Observou-se uma intensa banda em $\lambda=422$ nm e outras duas bandas de menores intensidades em $\lambda=520$ e 556 nm. Comparando o espectro de excitação do complexo com o espectro de absorção da porfirina base livre, percebe-se um perfil semelhante, com exceção da ausência de duas bandas, devido ao aumento de simetria provocado pela coordenação do íon metálico no centro porfirínico. Essa semelhança sugere que grande parte da desativação ocorrida neste complexo, aconteceu a partir das bandas de absorção (Soret e Q) da porfirina, ou seja, do ligante. Esse comportamento confirma o que alguns trabalhos relatam sobre o fenômeno do efeito antena, onde a eficiência deste processo depende de alguns fatores como a absorção do ligante, o processo de transferência de energia do ligante para o metal e emissão do íon metálico^{29,51}. Portanto, a complexidade do processo e a falta de análise para o mesmo, não permite discussões evidentes para sua ocorrência.

Figura 32 - Espectro de emissão de Fluorescência do [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)] em diclorometano com excitação em $\lambda=419$ nm (A) e espectro de excitação da banda de emissão em $\lambda=654$ nm (B)



Fonte: O autor

4.4 Rendimento Quântico (ϕ)

Com o objetivo de verificar a influência do íon metálico e dos substituintes laterais nas porfirinas foi realizado o cálculo do rendimento quântico (Tabela 8).

Tabela 7 – Comprimento de onda das bandas de emissão e respectivos rendimentos quânticos de fluorescência

| Composto | Emissão | | Rendimento Quântico (ϕ) |
|----------------------------------|-----------------------------|-----|--------------------------------|
| | λ_{max} (nm) | | |
| 3-<i>n</i>-PDPP | 658 | 749 | 0,0005 |
| <i>meso</i>-PDP | 654 | 749 | 0,0006 |
| Zn(3-<i>n</i>-PDPP) | 598 | 681 | 0,0004 |
| Tb(3-<i>n</i>-PDPP)(acac) | 654 | 745 | 0,0005 |

Fonte: O autor

Percebe-se que os valores dos rendimentos quânticos das porfirinas base livre são semelhantes. Isto corrobora com estudos feitos com várias porfirinas bases livres, pois assim como os espectros de absorção e emissão, os valores de rendimento quântico também são parecidos. A justificativa é baseada na perturbação que ocorre no anel porfirínico, quando são inseridos substituintes com grupos doadores ou aceptores de elétrons, a variação do macrociclo é mais pronunciada, porém, com a inserção de substituintes laterais que não afetem a densidade eletrônica do centro porfirínico, no caso deste trabalho, apenas o grupamento CH_2 , os valores tornam-se bem semelhantes.⁵³⁻⁵⁵

De acordo com a definição de rendimento quântico de fluorescência, quanto menor for a taxa de decaimento radiativo durante o processo de fluorescência, menor será o valor de rendimento quântico, isto explica o baixo valor de ϕ apresentado para as porfirinas base livre. Segundo estudos envolvendo *meso* porfirinas com extensas cadeias alquílicas, há uma diminuição nos valores de ϕ , consequência de processos não radiativos, os quais desempenham um papel importante na desativação do estado excitado singlete dos compostos, ou seja, quanto maior a taxa não radiativa, menor será o rendimento quântico.⁵³⁻⁵⁶

Com relação ao complexo $\text{Zn}(3-n\text{-PDPP})$, pode-se notar que o valor do rendimento quântico diminui, cerca de 1,13, quando comparado com as porfirinas bases livres. Isso se deve à influência do metal coordenado à porfirina, pois o mesmo altera a densidade eletrônica do centro porfirínico. Um dos fatores que afeta as propriedades fotofísicas de metaloporfirinas é o elevado número atômico do átomo central, o qual provoca o conhecido efeito do átomo pesado⁵⁷. Geralmente, a presença de átomos centrais com elevados números atômicos aumentam a probabilidade de transições não radiativas, favorecendo uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência⁵⁸.

Comparando os complexos $(\text{Zn}(3-n\text{-PDPP}))$ e $\text{Tb}(3-n\text{-PDPP})(\text{acac})$, observou-se que não ocorreu um decréscimo nos valores dos rendimentos quânticos com o aumento do número atômico do metal coordenado, pois como o átomo de térbio apresenta número atômico maior que o átomo de zinco, o complexo com o metal térbio deveria apresentar menor valor de rendimento quântico. Essa evidência pode ser justificada pela ineficiência ocorrida no processo de transferência de energia da porfirina para o íon metálico térbio, prevalecendo, neste caso o valor do rendimento quântico similar ao da porfirina, ou seja, os dados observados indicam que a maior parte da emissão decorre da porfirina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do trabalho usando o Cardanol como precursor está enquadrado nos princípios de Química Verde, pois trata-se de um constituinte renovável e biodegradável que contribui para a sustentabilidade do meio ambiente.

As análises de caracterização para as *meso* porfirinas apresentaram resultados satisfatórios e estão condizentes com os resultados presentes na literatura e com outros trabalhos desenvolvidos no LPT. As mesmas apresentaram, no espectro de absorção UV-Vis, um conjunto de cinco bandas, classificadas como bandas Soret e Q. Na análise de emissão, as duas porfirinas apresentaram bandas que confirmam suas propriedades luminescentes, relacionados emissões de fluorescência.

Quanto aos resultados obtidos para o complexo [Tb(3-*n*-PDPP)(acac)], estes sugerem que a metodologia empregada foi adequada, pois na análise de RMN de ^1H houve o desaparecimento dos sinais correspondentes aos hidrogênios do interior do macrociclo (-2,4 ppm). Outro fator são as bandas no espectro UV-Vis, as quais tiveram redução e houve um pequeno deslocamento. Já no espectro de infravermelho, ficou evidente o desaparecimento das bandas relativas às ligações N-H.

O espectro de emissão de fluorescência do complexo mostrou o surgimento de três bandas, os quais uma está relacionada com a emissão do íon lantanídeo e as outras duas bandas são atribuídas à emissão da porfirina, concluindo que o processo do efeito antena ocorreu de forma ineficiente, favorecendo a emissão da porfirina. Com isso, torna-se importante analisar de forma mais minuciosa o processo de desativação deste complexo, além de caracterizá-lo estruturalmente, pois no presente trabalho tem-se uma provável estrutura para o mesmo, onde alguns dados estão condizentes com as análises de RMN ^1H e infravermelho, nos quais atribuem sinais e bandas relacionadas com o ligante acetilacetato.

Nos cálculos desenvolvidos para o rendimento quântico, percebe-se uma semelhança entre as duas porfirinas e os valores informados estão coerentes para porfirinas com extensa cadeia alquílica. Em relação ao complexo porfirínico metalado com zinco houve uma diminuição do valor, confirmando o efeito do átomo pesado. Quanto ao complexo com o íon Tértio, foi observado que o mesmo não condiz com o efeito do átomo pesado, pois o valor observado é semelhante à porfirina base livre, no qual sugere análises mais específicas no entendimento do efeito antena entre o ligante e o metal lantanídeo.

REFERÊNCIAS

1. MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, p. 732-741, 2009.
2. BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – **IBGE**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?z=t&o=11&i=P>>. Acesso em: 11 março 2015.
3. PARAMASHIVAPPA, R.; KUMAR, P. P.; VITHAYATHIL, P. J.; RAO, A. S. Novel method for isolation of major phenolic constituents from Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 2548-2551, 2001.
4. LOMONACO, D.; SANTIAGO, G. M. P.; FERREIRA, Y. S.; ARRIAGA, A. M. C.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; VASAPOLLO, G. Study of technical CNSL and its main componentes as new green larvicides. **Green Chemistry**, v. 11, p. 31-33, 2009.
5. BLOISE, E.; HERRERA, M. B.; MELE, G.; SAYAGO, A.; CARBONE, L.; ACCOLTI, L.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G. Sustainable preparation of Cardanol-Based Nanocarriers with embedded natural phenolic compounds. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, v. 2, p. 1299-1304, 2014.
6. IONESCU, M.; WAN, X.; BILIC, N.; PETROVIC, Z. S. Polyols and rigid polyurethane foams from Cashew Nut Shell Liquid. **J. Polym Environ**, v. 20, p. 647-658, 2012.
7. MAZZETTO, S. E.; OLIVEIRA, L. D. M.; LOMONACO, D.; VELOSO, P. A. Antiwear and antioxidant studies of cardanol phosphate ester additives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 519-524, 2012.
8. VASAPOLLO, G.; MELE, G.; SOLE, R. D. Cardanol-Based materials as natural precursors for olefin metathesis. **Molecules**, v. 16, p. 6871-6882, 2011.
9. KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The porphyrin Handbook**. Biochemistry and binding: activation of small molecules, v. 4, Academic Press, San Diego, 1900, 62 p.
10. BEGA, P. C. **Síntese e caracterização da nova porfirina, meso-tetrakis(4-butóxi-3-metóxi-fenil)porfirina, e seus derivados metalados**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
11. ROSE, E.; QUELQUEJEU, M.; PANDIAN, R. P.; NAWROCKA, A. L.; VILAR, A.; RICART, G.; COLLMAN, J. P.; WANG, Z.; STRAUMANIS, A. Synthesis of porphyrins: models of natural hemoproteins and impressive catalysts for asymmetric epoxidation of olefins. **Polyhedron**, v. 19, p. 581-586, 2000.
12. ZHU, Y.; SILVERMAN, R. B. Electronic effects of peripheral substituents at porphyrin *meso* positions. **J. Org. Chem.**, v. 72, p. 233-239, 2007.

13. YIN, J.; WAN, J.; XU, J.; WANG, H.; ZHENG, X. Photodecay dynamics of octaethylporphine in the condensed phase explored via resonance Raman spectroscopy and density functional theory calculation. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 78, p. 1416-1423, 2011.
14. CAL, L. R. **Síntese de bisporfirinas contendo o espaçador 2,2'-bipiridina: modelos na elaboração de sensores luminescentes de íons metálicos**. 2008. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
15. HONGWEI, G.; JIANG, J.; SHI, Y.; WANG, Y.; DONG, S. Solvent effects on spectrophotometric titrations and vibrational spectroscopy of 5,10,15-triphenyl-20-(4-hydroxyphenyl)porphyrin in aqueous DMF. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p. 166-171, 2007.
16. HAMBRIGHT, P. The coordination chemistry of metalloporphyrins. **Coord. Chem. Rev.**, v. 6, p. 247-268, 1971.
17. HORVÁTH, O.; HUSZÁNK, R.; VALICSEK, Z.; LENDVAY, G. Photophysics and photochemistry of kinetically labile, water-soluble porphyrin complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 1792-1803, 2006.
18. GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of molecular spectroscopy**, v. 6, p. 138-163, 1961.
19. VALICSEK, Z.; HORVÁTH, O. Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 47-62, 2013.
20. KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes**. Academic Press, San Diego, 1992, 626 p.
21. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quím. Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.
22. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed, Bookman, Porto Alegre, 2003, 816 p.
23. LUIZ, J. S.; NUNES, R. S.; MATOS, J. R. Síntese, caracterização e comportamento térmico de amidossulfonatos de terras raras. **Quím. Nova**, v. 36, p. 426-430, 2013.
24. VOGLER, A.; KUNLELY, H. Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, p. 4130-4138, 2006.
25. KHALIL, G. E.; THOMPSON, E. K.; GOUTERMAN, M.; CALLIS, J. B.; DALTON, L. R.; TURRO, N. J.; JOCKUSCH, S.; NIR luminescence of gadolinium porphyrin complexes. **Chem. Phys. Lett**, v. 435, p. 45-49, 2007.
26. WAYNE, C. E.; WAYNE, R. P. **Photochemistry**. Oxford Chemistry Primers, New York, 1996, 92 p.

27. UH, H.; PETOUD, S. Novel antennae for the sensitization of near infrared luminescent lanthanide cations. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, p. 668-680, 2010.
28. SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coord. Chem. Rev.**, v. 123, p. 201-228, 1993.
29. WIGLUSZ, R.; LEGENDZIEWICZ, J.; GRACZYK, A.; RADZKI, S.; GAWRYSZEWSKA, P.; SOKOLNICKI, J. Spectroscopic properties of porphyrins and effect of lanthanide ions on their luminescence efficiency. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 396-404, 2004.
30. BULACH, V.; SGUERRA, F.; HOSSEINI, M. W. Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, p. 1468-1478, 2012.
31. BUNZLI, J. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 824-842, 2010.
32. BUSHBY, L. M. **Photochemistry and photophysics of lanthanide complexes**. 2001. 186 f. Tese (Doutorado em Química) – Department of Chemistry, University of Durham, Durham, 2001.
33. ATTANASI, O. A.; BEHALO, M. S.; FAVI, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; PIO, I.; VASAPOLLO, G. Solvent free synthesis of novel mono- and bis-benzoxazines from Cashew Nut Shell Liquid components. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 2613-2621, 2012.
34. LOMONACO, D.; MAIA, F. J. N.; MAZZETTO, S. E. Thermal evaluation of cashew nutshell liquid as new bioadditives for poly(methyl methacrylate). **J. Therm Anal Calorim**, v. 111, p. 619–626, 2013.
35. CLEMENTE, C. S.; RIBEIRO, V. G. P.; SOUSA, J. E. A.; MAIA, F. J. N.; BARRETO, A. C. H.; ANDRADE, N. F.; DENARDIN, J. C.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Porphyrin synthesized from cashew nut shell liquid as part of a novel superparamagnetic fluorescence nanosystem. **J. Nanopart. Res.**, v. 15, p. 1739, 2013.
36. SANDRINO, B.; CLEMENTE, C. S. C.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; RIBEIRO, F. W. P.; PAVINATTO, F. J.; MAZZETTO, S. E.; NETO, P. L.; CORREIA, A. N.; PESSOA, C. A.; WOHNATHA, K. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir–Blodgett films applied for sensing. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 425, p. 68-75, 2013.
37. MELE, G.; SOLE, R.; VASAPOLLO, G.; LÒPEZ, E. G.; PALMISANO, L.; MAZZETTO, S. E.; ATTANASI, O.; FILIPPONE, P. Polycrystalline TiO₂ impregnated with cardanol-based porphyrins for the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol. **Green Chem.**, v. 6, p. 604-608, 2004.
38. BLOISE, E.; CARBONE, L.; COLAFEMMINA, G.; D'ACCOLTI, L.; MAZZETTO, S. E.; VASAPOLLO, G.; MELE, G. First example of a lipophilic Porphyrin-Cardanol hybrid embedded in a Cardanol-Based micellar nanodispersion. **Molecules**, v. 17, p. 12252-12261, 2012.

39. SANCHEZ, Q. M. A. G. **Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos mixtos lantanoides**. 1993. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidad Autonoma Metropolitana, Iztapalapa, 1993.
40. MOTA, J. P. F. **Estudo do comportamento líquido cristalino da meso-porfirina 3-n-PDPP derivada da biomassa e seus complexos metálicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
41. HE, X.; XIA, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, M.; SHEN, T. Comparative study of photophysical properties of isomeric tetrapyrridyl- and tetra-(N-hexadecylpyridiniumyl) porphyrins. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 873-880, 1999.
42. CLEMENTE, C. S. **Estudos fotofísicos da meso-rutêniooporfirina derivada do LCC**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
43. MAIA, A. S. **Estudos de alguns compostos organolantanídeos como catalisadores na reação de polimerização de etileno**. 2001. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
44. RADZKI, S.; LEGENDZIEWICZ, J.; SOKOLNICKI, J.; WIGLUSZ, R.; Spectroscopic investigation of Tb(III) porphyrin in solid and solutions. **J. Alloys Compd.**, v. 300–301, p. 439–442. 2000.
45. ZHAO, Z.-X.; XU, Q.-H.; LI, D.-M.; LIU, G.-F.; LI, L.-S.; XU, R.-R. Lanthanide complexes with acetylacetonate and 5,10,15,20-tetra[para-(4-chlorobenzoyloxy)-meta-ethyloxy]-phenyl porphyrin. **Solid State Sciences.**, v. 3, p. 339 – 345, 2001.
46. QI, M.-H.; LIU, G.-F. Synthesis, electrochemical, photovoltaic, and photo-physical properties on the lanthanide(III) complexes of acetylacetonate and meso-tetraalkyltetraazabenzoporphyrin with electric-field induction. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, v. 8, p. 1187-1195, 2004.
47. HE, H. S.; WONG, W. K.; LI, K. F.; CHEAH, K. W. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of monoporphyrate lanthanide complexes. **Synthetic Metals.**, v. 143, p. 81-87, 2004.
48. NAKAMURA, M.; IKEZAKI, A.; TAKAHASHI, M. Metal-porphyrin orbital interactions in paramagnetic iron complexes having planar and deformed porphyrin ring. **J. Chin. Chem. Soc.**, v. 60, p. 9-21, 2013.
49. SPYROULIAS, G. A.; SIOUBARA, M. P.; COUTSOLELOS, A. G. Cationic lanthanide monoporphyrate with Sm, Eu, Gd and Tb, synthesis and spectroscopic properties in aqueous and non-aqueous media. **Polyhedron**, v. 14, p. 3563-3571, 1995.
50. HE, H. Near-infrared emitting lanthanide complexes of porphyrin and BODIPY dyes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273-274, p. 87-99, 2014.

51. GALAUP, C.; AZÉMA, J.; TISNÈS, P.; PICARD, C.; RAMOS, Patricia R.; JUANES, O.; BRUNET, E., RODRÍGUEZ-UBIS, J. C. Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes of two macrobicyclic ligands derived from a tetralactam ring and a chromophoric antenna. **Helvetica Chimica Acta**, v. 85, p. 1613-1625, 2002.
52. MAZZETTO, S. E.; GEHLEN, M. H.; NEUMANN, M. G.; FRANCO, D. W. Size effects on the luminescence quenching of Tb^{3+} by Ru(II) tetraammines with alkyl *trans*-phosphane ligands. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 104, p. 39-43, 1997.
53. CHEN, W. T.; HU, R. H.; WANG, Y. F.; ZHANG, X.; LIU, J. A Tb-Zn tetra(4-sulfonatophenyl) porphyrin hybrid: Preparation, structure, photophysical and electrochemical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 213, p. 218-223, 2014.
54. GIOVANNETTI, R. The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins. **Macro to nano spectroscopy**. 2012, 6, 87-108.
55. HENRIQUES, C. A. S.; **Síntese de meso-porfirinas mistas: estudos fotofísicos e térmicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.
56. HE, X.; XIA, G.; ZHOU, Y.; ZHANG, M.; SHEN, T. Comparative study of photophysical properties of isomeric tetrapyrrolyl- and tetra-(*N*-hexadecylpyridiniumyl) porphyrins. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p. 873-880, 1999.
57. FIGUEIREDO, T. L. C.; JOHNSTONE, R. A. W.; SORENSEN, A. M. P. S.; BURGET, D.; JACQUES, P. Determination of fluorescence yields, singlet lifetimes and singlet oxygen yields of water-insoluble porphyrins and metalloporphyrins in organic solvents and in aqueous media. **Photochemistry and Photobiology**, v. 69(5), p. 517-528, 1999.
58. KEMPA, M.; KOZUB, P.; KIMBALL, J.; ROJKIEWICZ, M.; KUS, P.; GRZYCZYNSKI, Z.; RATUSZNA, A. Physicochemical properties of potential porphyrin photosensitizers for photodynamic therapy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 146, p. 249-254, 2015.
59. LIU, M. O.; TAI, C-H.; HU, A. T. Synthesis of metalloporphyrins by microwave irradiation and their fluorescent properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 322-326, 2005.
60. ZHENG, W.; SHAN, N.; YU, L.; WANG, X. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 153-157, 2008.