



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

ALEXANDRE CARREIRA DA CRUZ SOUSA

**5,10,15,20-MESO-TETRAPIRIDILPORFIRINA DE EURÓPIO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS**

**FORTALEZA – CE
2015**

ALEXANDRE CARREIRA DA CRUZ SOUSA

**5,10,15,20-MESO-TETRAPIRIDILPORFIRINA DE EURÓPIO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho

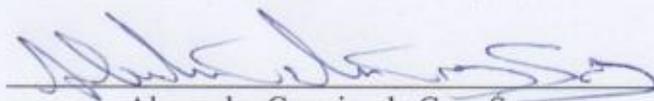
**FORTALEZA – CE
2015**

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

-
- S696c Sousa, Alexandre Carreira da Cruz.
5,10,15,20-meso-tetrapiridilporfirina de európio: síntese, caracterização e
investigações espectroscópicas / Alexandre Carreira da Cruz Sousa. – 2015.
63 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.
Área de Concentração: Química Inorgânica.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho.
1. Porfirinas. 2. Európio. 3. Espectroscopia. 4. Química inorgânica. I. Título.

CDD 546

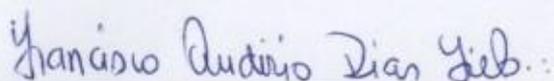
Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.



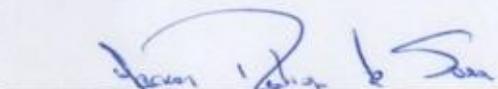
Alexandre Carreira da Cruz Sousa

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 21/05/2015.

EXAMINADORES:



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



Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo
Universidade Federal do Ceará – UFC

A Nelsinho, meu anjo, irmão, filho e amigo que agora intercede por mim junto ao pai, mas que um dia poderei abraçar novamente.

A meu pai, meu herói, velho e fiel amigo que antes de partir eternizou seus ensinamentos de amor, simplicidade e humildade em minha alma.

A minha mãe, meu tudo, cujo imensurável amor e dedicação extrema foram os instrumentos que me transformaram no homem que hoje me orgulho ser.

À Luíza Helena, por seu amor e por estar verdadeiramente ao meu lado nos mais difíceis momentos.

AGRADECIMENTOS

A todos os professores que um dia já passaram por minha vida, desde o maternal até a pós-graduação, deixando, um a um, suas contribuições na construção de minha identidade moral, cívica e profissional.

Ao Prof. Dr. Francisco Audísio Dias Filho, pela orientação reta e comprometida, por todos os conselhos amigáveis, pelo respeito às particularidades e por acreditar sempre no potencial de seus alunos.

Ao Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa pelas valiosas contribuições determinantes para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli, pela disponibilidade e prontidão em, mesmo a distância, atender a todas as dúvidas com sua grande experiência na área.

Ao Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo, pela pronta disponibilidade em participar da banca de defesa de dissertação e empenho na análise crítica deste trabalho.

Aos Professores Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos e Dra. Selma Elaine Mazzetto, pelos preciosos conhecimentos transmitidos e pela pronta disponibilidade em participar da banca examinadora do exame de qualificação.

Ao amigo Adolfo Barros Romo, pelas valiosas contribuições e discussões que sempre muito acrescentaram a este trabalho.

Ao grupo de Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará, em especial aos amigos Dieric, Samuel, Felipe, Walison, Edinilton, Célio, Dani, Marquinhos, Serginho, Florêncio, Ricardo, Elis, Aurideia, Natálie, Thiago, Pepedro, Jefferson, Ramon, Ticyano, André, Gilmara, Vivânia, Géssica, Sindel, Catherine, Amanda, Natanna, Lícia, Patrícia, e Carlos, pela prontidão em ajudar sempre em quaisquer dificuldades e pela manutenção de um ambiente construtivo e amigável de trabalho. Muito obrigado a todos!

Ao querido funcionário da zeladora “Seu Gil”, pelo empenho na conservação de um ambiente limpo e agradável.

Ao povo brasileiro que custeia a Educação Pública por meio do pagamento constante de uma elevadíssima e injusta carga tributária.

À Universidade Federal do Ceará e ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências desta Universidade, pelo apoio e suporte pedagógico.

Ao CNPQ, pela manutenção da bolsa de auxílio.

*“Mais importantes que a realização de um sonho, são as
escolhas que determinam o caminho para alcançá-lo.”*
Alexandre Carreira.

Resumo

Cada vez mais, as porfirinas vêm conquistando uma posição de destacado interesse no meio científico. Sua elevada compatibilidade biológica, sendo uma molécula encontrada naturalmente em plantas e em diversos animais de sangue vermelho, aliada a possibilidade da formação de complexos com átomos de lantanídeos, faz com que esses compostos sejam particularmente atrativos em um ramo bastante promissor da medicina no que diz respeito ao combate ao câncer, denominado de terapia fotodinâmica. Isso porque os complexos lantanídeos-porfirina atuam como fotossensibilizadores na produção de oxigênio singlete, uma espécie citotóxica, podendo esses complexos serem saturados em tecidos orgânicos de interesse, promovendo a morte de células cancerígenas. A síntese de alguns complexos Ln-porfirina (Ln= Gd, Er, Yb) já são reportadas na literatura. Entretanto, com o aumento do raio iônico do metal que se pretende complexar a porfirina, a barreira energética que se impõe frente a ocorrência desta síntese também aumenta, dificultando a ocorrência do processo de metalação. Dessa forma, o presente estudo busca promover a metalação de európio na 5,10,15,20 – meso – tetrapiridilporfirina (H₂TPyP). Utilizou-se o sal acetilacetonato de európio [Eu(acac)₃] na síntese como fonte do íon Eu³⁺. O composto obtido foi purificado por eluição em coluna cromatográfica de alumina (Al₂O₃) e posteriormente caracterizado por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho (IR), luminescência e análise termogravimétrica (TG). Os resultados obtidos por UV-Vis para o complexo sintetizado mostraram espectros com 3 bandas Q, um menor número comparado ao espectro da porfirina base livre que apresenta 4 bandas Q, o que sugere a formação de um composto com maior simetria, que passou de D_{2h} para D_{4h}, devido a inserção do íon metálico no anel porfirínico. Observou-se também um deslocamento batocrômico da banda Soret no complexo que deslocou de 417 para 429nm, fato condizente com a ocorrência da metalação. Os resultados de IR, além de sugerirem a ocorrência da metalação pela supressão da banda em 3304cm⁻¹, indicando a desprotonação dos nitrogênios centrais, também sugeriram a manutenção do íon acetilacetonato na estabilização da estrutura do complexo. A luminescência mostrou que houve intensificação das bandas de emissão, o que condiz com a formação de um complexo metálico. Nos resultados de TG constatou-se que para o composto formado a quantidade de resíduo obtido foi bastante superior de que para a H₂TPyP, sugerindo a formação de óxido metálico no primeiro caso, fato condizente com a formação da metaloporfirina de európio.

Palavras chaves: 5,10,15,20-meso-tetrapiridilporfirina, metalação, európio, metaloporfirina.

Abstract

Increasingly, porphyrins have gained a position of detached interest in scientific circles. Its high biological compatibility, being a molecule found naturally in plants and many red blood animals, coupled with the possibility of forming complexes with lanthanide atoms, makes these compounds are particularly attractive in a branch of medicine quite promising in terms respect to combat cancer, called photodynamic therapy. The lanthanide-porphyrin complex act as photosensitizers in the production of singlet oxygen, a cytotoxic species, may be soaked in organic tissue of interest, promoting the cancer cell death. The synthesis of some Ln-porphyrin complexes [Ln (Ln = Gd, Er, Yb)] are already reported in the literature. However, with increasing ionic radius of metal that is intended to complex in the porphyrin, the energy barrier which prevails opposite the occurrence of this synthesis also increases, hindering the occurrence of the metalation process. Thus, this study seeks to promote metalation with europium, in 5,10,15,20 - meso - tetrapyrroldiporphyrin (H₂TPyP). Was used the europium acetylacetonate salt [Eu(acac)₃] in the synthesis as a source of Eu³⁺ ion. The obtained compound was purified by column chromatography on elution of alumina (Al₂O₃) and further characterized by absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UV-VIS) and infrared region (IR), luminescence and termogravimetric analysis (TG). The results obtained for the UV-vis spectra show for complex synthesized 3 Q bands, a lower number compared to the spectrum of the free base porphyrin, which has 4 Q bands, which discloses the formation of a compound with higher symmetry, which rose from D_{2h} to D_{4h} due to insertion of the metal ion in the porphyrin ring. It was observed also a bathochromic shift of the Soret band in the complex shifted from 417 to 429nm, consistent with the fact that the metallation occurred. The IR results and suggest the occurrence of metalation of the suppression band 3304cm⁻¹, indicating deprotonation of the central atoms of Nitrogen, also suggested maintaining the acetylacetonate ion in stabilizing the structure of the complex. The luminescence showed that there was enhancement of emission bands, which is consistent with the formation of a metal complex. In the TG results, it was found that the compound formed to the amount of residue obtained was much higher than that for H₂TPyP, suggesting the formation of metal oxide in the first case, consistent with the fact that formation of europium metalloporphyrin.

Key Words: 5,10,15,20-meso-tetrapyrroldiporphyrin, metalation, europium, metalloporphyrin.

Índice de ilustrações

Tabela 1 – Nomes, símbolos, números atômicos, configurações eletrônicas e raios iônicos dos lantanídeos.....	13
Figura 1 – Representação estrutural de uma porfirina base livre: (a) com carbonos enumerados; (b) com indicação das posições α e β , sendo os <i>mesocarbonos</i> destacados por pontos vermelho.	02
Figura 2 – Representação estrutural da vitamina B ₁₂ : Um exemplo de porfirina metalada com cobalto.	03
Figura 3 – Numeração em algarismos romanos dos grupos pirrólicos na estrutura de uma porfirina.	04
Figura 4 – Octaetilporfirina, um exemplo de porfirina substituída em todos os carbonos β . Esferas pretas representando átomos de carbono, brancas representando átomos de nitrogênio e brancas (menores) representando hidrogênios.	05
Figura 5 – Representação estrutural da H ₂ TPyP ou 5,10,15,20-tetrakis-piridilporfirina, uma porfirina base livre em que todos os carbonos <i>meso</i> sofreram substituição por grupos piridínicos.	06
Figura 6 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para a molécula H ₂ TPyP dissolvida em n,n-dimetilformamida (DMF). [H ₂ TPyP] = 10 ⁻⁶ M.	08
Figura 7 – Representação das transições entre os diferentes níveis eletrônicos e vibracionais de uma porfirina base livre (D _{2h}) e de uma metaloporfirina (D _{4h}).	09
Figura 8 – Representação genérica de uma metaloporfirina em que o metal se encontra coordenado acima do plano macrocíclico do anel devido ao seu elevado raio iônico.	11
Figura 9 – Representação esquemática do Efeito Antena: a radiação é absorvida pelo ligante e a energia transferida para espécie luminescente central que emite na região do visível.	15
Figura 10 – Esquema representativo do processo de síntese do acetilacetato de európio.	20
Figura 11 – Espectro de absorção no UV-Vis resumindo a mistura de porfirina base livre (H ₂ TPyP) e complexo (EuTPyP) que foi obtida no fim do processo reacional de metalação da porfirina.	24
Figura 12 - Espectro de absorção no UV-Vis para o complexo EuTPyP puro em DMF.	25
Figura 13 - Sobreposição dos espectros de absorção no UV-Vis para o complexo puro (EuTPyP) e a porfirina base livre pura (H ₂ TPyP), ambos em DMF.	26

Figura 14 - Acompanhamento do ressurgimento de porfirina base livre no meio reacional com o passar do tempo (Uma medição a cada 15 minutos).	30
Figura 15 - Espectro de absorção na região do Infravermelho para o Acetilacetato de Európio.	31
Figura 16 - Representação do íon acetilacetato e sua formação a partir da desprotonação da acetilacetona.	32
Figura 17 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a H ₂ TPyP.....	34
Figura 18 - Ilustração comparativa dos espectros de absorção no IR da H ₂ TPyP e do EuTPyP.	36
Figura 19 - Um exemplo proposto para a estrutura de um complexo formado entre lantanídeos e porfirinas.	37
Figura 20 - Diagrama de Jablonski.	38
Figura 21 - Comparação dos espectros de emissão para a H ₂ TPyP e o EuTPyP.	39
Figura 22 - Curva da análise termogravimétrica (TG) para a H ₂ TPyP.	42
Figura 23 - Curva da análise termogravimétrica (TG) para o complexo EuTPyP.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Porfirinas: Considerações gerais e aplicações	1
1.2 Porfirinas: Considerações espectroscópica	7
1.3 Lantanídeos	11
1.4 Complexos porfirina-lantanídeos	14
2. OBJETIVOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 Reagentes	18
3.2 Procedimento Experimental	18
3.2.1 Síntese do Cloreto de Európio	18
3.2.2 Síntese do Acetilacetato de Európio	19
3.2.3 Metalção da Porfirina	20
3.2.4 Purificação do produto da metalção	21
3.3 Técnicas Experimentais	22
3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Ultra Violeta e Visível (UVVis).....	22
3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)	23
3.3.3 Luminescência.....	23
3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta - visível (UV-Vis)	24
4.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR)	31
4.2.1 Acetilacetato de Európio.....	31
4.2.2 H ₂ TPyP	34
4.2.3 EuTPyP.....	35
4.3 Luminescência	38
4.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	41

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

1.1 Porfirinas: Considerações gerais e aplicações.

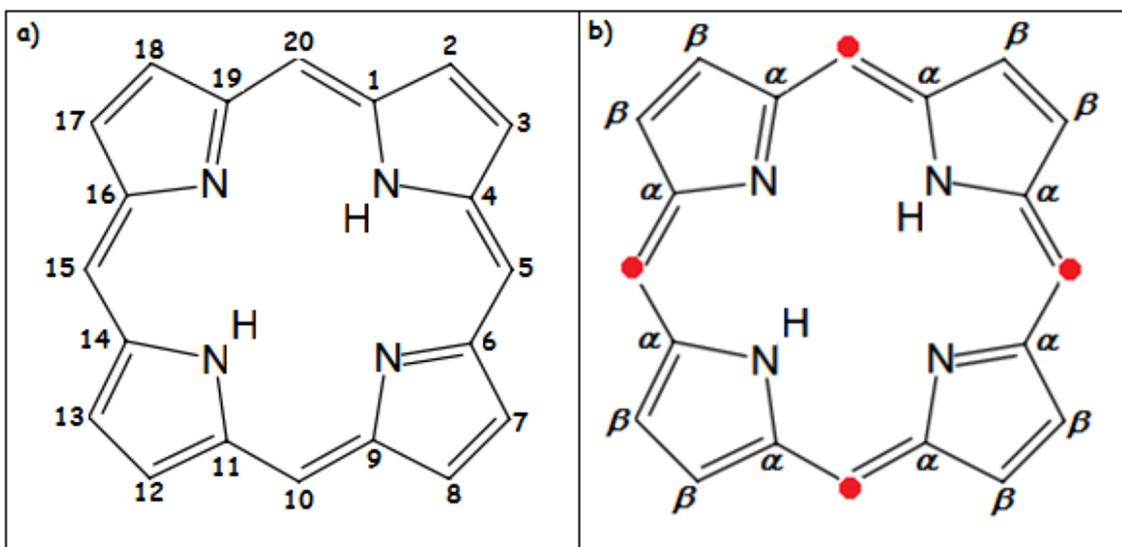
As porfirinas vêm conquistando uma posição de notável destaque no meio científico e no interesse de diversos pesquisadores em todo o mundo por se tratarem de compostos com estruturas versáteis, extremamente difundidas na natureza, e cujas propriedades lhes proporcionam as mais diversas aplicações. (SAMPAIO et al., 2012).

Dentre suas inúmeras aplicações pode-se destacar sua elevada atuação biológica, sendo uma molécula indispensável à vida de muitas espécies, podendo ser encontrada naturalmente tanto em plantas como em diversos animais de sangue vermelho. Quando associada ao elemento ferro, a porfirina auxilia no transporte de oxigênio pela corrente sanguínea, constituindo o grupo heme da hemoglobina e da mioglobina. Também atua na absorção e conversão da energia solar pelo processo fotossintético das plantas, em que uma metaloporfirina com um átomo de magnésio em seu centro, constitui a clorofila, pigmento indispensável em tal processo (PUSHPAN et al., 2002; SAMPAIO et al., 2012; WIJESEKERA; DOLPHIN, 1995). Sendo assim, o papel biológico das porfirinas é considerado indispensável à manutenção da vida no planeta tal como a conhecemos.

O termo “porfirina” teve origem na Grécia antiga e era utilizado para fazer conotação à cor púrpura, retratada como símbolo de vida e prosperidade na cultura da época (MILGRON, 1997). Além de serem encontradas naturalmente, podem ser também sintetizadas em laboratório por meio de diferentes rotas sintéticas que, de um modo geral, partem de compostos pirrólicos e acetatos de metais de transição dissolvidos em solventes orgânicos à temperatura de refluxo. A porfirina utilizada no presente estudo, por exemplo, foi sintetizada pela primeira vez em laboratório por este tipo de rota em 1961 por Everly B. Fleischer (FLEISCHER, 1962).

A estrutura de uma porfirina base livre consiste na união de quatro anéis pirrólicos ligados entre si por átomos de carbono, formando assim um anel macrocíclico onde os átomos de nitrogênio de cada pirrol ficam direcionados para o centro da estrutura cíclica como se pode visualizar na Figura 1.

Figura 1 – Representação estrutural de uma porfirina base livre: (a) com carbonos enumerados; (b) com indicação das posições α e β , sendo os *mesocarbonos* destacados por pontos vermelho.



Fonte: Elaborada pelo autor.

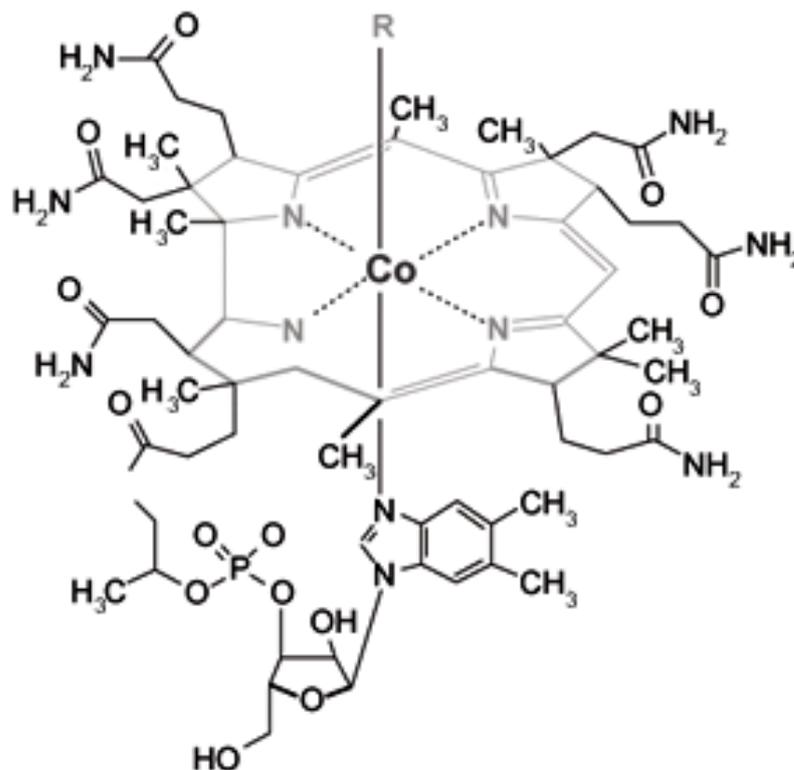
O termo “base livre” atribuído às porfirinas se refere à situação em que dois dos quatro nitrogênios do anel encontram-se ligados a átomos de hidrogênio, diz-se que a porfirina está protonada e denominando-se essa estrutura como porfirina base livre (JAGADEESWARI; PARAMAGURU; RENGANATHAN, 2014).

Curiosamente, quando essa estrutura foi proposta pela primeira vez por Küster em 1912, não recebeu crédito algum, pois se pensava que um grande anel tal como havia sido proposto seria intrinsecamente instável. Contudo em 1929, Hans Fischer, considerado o pai da “Química das porfirinas”, também chegou eventualmente a esta estrutura, quando ele e seus colaboradores em

Munique finalmente conseguiram sintetizar a porfirina de ferro trabalhando com hemoproteínas (MILGRON, 1997).

Uma consideração importante a respeito das porfirinas base livre é que os átomos de hidrogênio dos nitrogênios pirrólicos podem ser liberados para o meio reacional na forma de H^+ . Assim, a porfirina sofre uma desprotonação e, conseqüentemente, fica carregada negativamente devido a perda dos prótons, passando a possuir espaço e condições apropriadas para receber em seu centro um íon metálico. Esse íon irá ser coordenado aos nitrogênios básicos, formando assim o que se conhece pela denominação de metaloporfirinas (KIM et al., 2012), como é o caso da vitamina B_{12} , ilustrada na Figura 2, em que um átomo de cobalto está coordenado aos quatro nitrogênios pirrólicos do anel porfirínico.

Figura 2 – Representação estrutural da vitamina B_{12} : Um exemplo de porfirina metalada com cobalto.

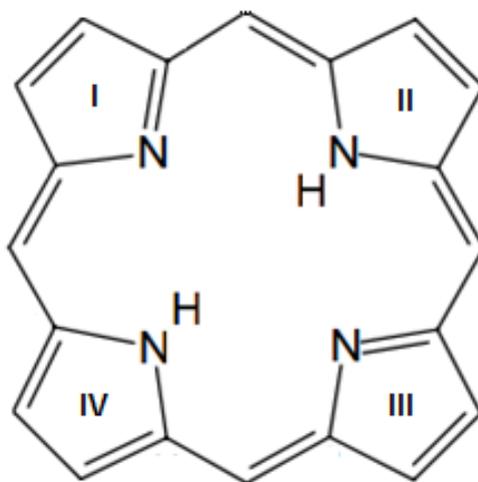


Fonte: (PANIZ, 2005)

Os átomos de carbono que se localizam entre os anéis pirrólicos, ligando esses anéis entre si, são denominados de carbonos *meso* ou mesocarbonos. Os mesocarbonos podem sofrer substituições de seus hidrogênios, denominados hidrogênios *meso*, por determinados substituintes que serão chamados de grupos periféricos, como grupos alquís, fenís ou piridínicos, por exemplo, dando origem a porfirinas mono, di, tri ou tetra substituídas (MERHI et al., 2013). Quando os substituintes no anel são do tipo alifáticos, utiliza-se o termo alquilporfirinas, já quando são do tipo aromáticos, as porfirinas são denominadas de arilporfirinas. O prefixo “tetrakis” também pode ser utilizado para porfirinas com quatro substituintes idênticos nos carbonos *meso* do anel, que são aqueles de numeração 5, 10, 15 e 20 conforme apresentado na Figura 1 (FRIEDERMANN, 2005).

Os anéis pirrólicos, por sua vez, podem ser enumerados por algarismos romanos que se seguem de I a IV conforme ilustrado a seguir na Figura 3.

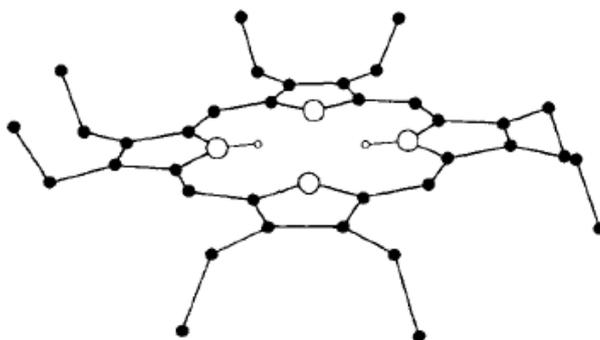
Figura 3 – Numeração em algarismos romanos dos grupos pirrólicos na estrutura de uma porfirina



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os carbonos dos anéis pirrólicos são denominados carbonos α e β . Estes últimos também podem sofrer diversas substituições em seus hidrogênios, motivo pelo qual se justifica ser possível encontrar uma vasta diversidade de compostos porfirínicos na natureza, bem como sintetizar uma enorme variedade de substâncias derivadas dessa estrutura. Exemplifica-se na Figura 4, a seguir, um caso em que todos os carbonos β de uma porfirina base livre sofreram substituições nas quais os hidrogênios deram lugar a grupos alifáticos.

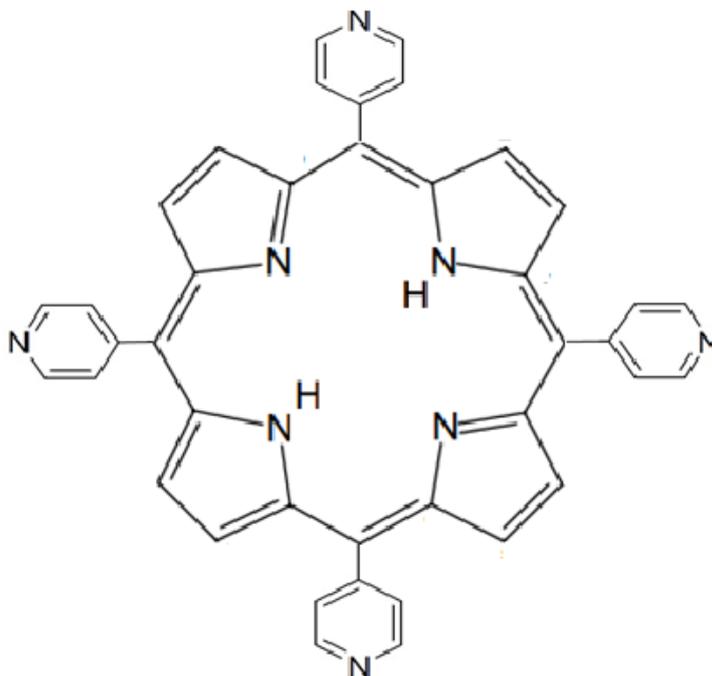
Figura 4 – Octaetilporfirina, um exemplo de porfirina substituída em todos os carbonos β . Esferas pretas representando átomos de carbono, brancas representando átomos de nitrogênio e brancas (menores) representando hidrogênios.



Fonte: (WOHRLE, 1997)

Analogamente, considerando-se as substituições em todos os carbonos *meso*, pode-se citar a porfirina utilizada no presente estudo, denominada por 5,10,15,20-*meso*-tetrapiridilporfirina (H_2TPyP), ilustrada na Figura 5.

Figura 5 – Representação estrutural da H₂TPyP ou 5,10,15,20-tetrakis-piridilporfirina, uma porfirina base livre em que todos os carbonos *meso* sofreram substituição por grupos piridínicos.



Fonte: elaborada pelo autor.

Tal estrutura pode ser representada quando se tem substituídos cada um dos átomos de hidrogênio dos quatro mesocarbonos da porfirina base livre por grupos piridínicos, formando-se assim o referido composto que também pode ser denominado pela nomenclatura 5,10,15,20-tetrakis-piridilporfirina.

Vale salientar ainda que, diferentemente de como se poderia imaginar analisando-se à primeira vista a Figura 5, os anéis piridínicos da H₂TPyP, visando adquirir uma conformação de maior estabilidade, mantêm-se distorcidos do plano da estrutura macrocíclica da porfirina, minimizando as repulsões eletrônicas. Além disso, a própria estrutura macrocíclica do anel porfirínico na H₂TPyP, não se configura como uma estrutura planar, apresentando elevadas distorções que agregam uma maior estabilidade ao anel. (LI, et al., 2012).

Recentemente, a versatilidade das aplicações das porfirinas, aliada às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, proporcionaram sua utilização na fabricação de corantes capazes de potencializar a absorção de energia na forma de luz em células solares (MATHEW et al., 2014). E especificamente para a H₂TPyP, utilizada no presente trabalho, pode-se citar como exemplo de aplicação o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados para aplicação como sensores eletroquímicos, tendo como objetivo principal a detecção e quantificação de traços de diversas substâncias tais como dopamina, catecol, nitrito, sulfito, peróxido de hidrogênio, entre outros. Nesse sentido, compostos de rutênio derivados da H₂TPyP tem sido amplamente utilizados. (ARAUJO, 2013; DA SILVA et al., 2013; SONG et al., 2014).

1.2 Porfirinas: Considerações espectroscópicas.

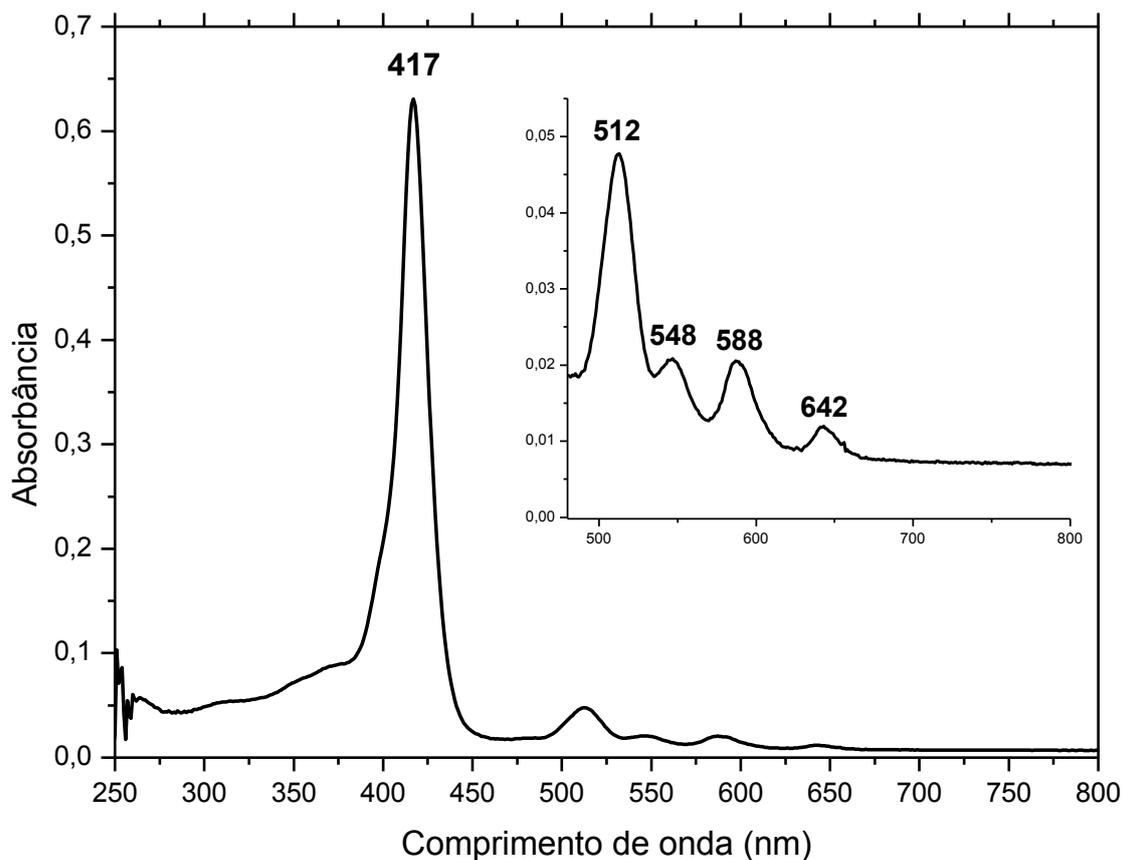
As porfirinas vêm sendo investigadas espectroscopicamente desde os anos 60 por estudos desenvolvidos por Gouterman e seus colaboradores. Esses estudos ainda constituem, atualmente, a base para o entendimento de muitas características dos compostos porfirínicos. Assumindo geralmente uma conformação próxima a planar e apresentando um total de 22 elétrons π em sua estrutura cíclica, dos quais 18 se encontram no caminho de conjugação principal do anel macrocíclico, o acentuado caráter aromático das porfirinas é um dos principais fatores que influencia suas características, determinando algumas propriedades ópticas bem peculiares a esses compostos como a ocorrência de transições eletrônicas na faixa do visível e ultravioleta próximo do espectro eletromagnético. Essas características estruturais também são responsáveis por conferirem coloração a esses compostos e a seus derivados de um modo geral (CANNON, 1993; GOUTERMAN, 1961; PUSHPAN et al., 2002; WIJESEKERA; DOLPHIN, 1995).

O anel central da porfirina possui aproximadamente 70 pm de diâmetro e pode sofrer um processo de metalação, o que promove algumas alterações nas

características das transições eletrônicas das porfirinas uma vez que a presença do metal altera a simetria molecular da estrutura como um todo, provocando mudanças significativas nas bandas do espectro de absorção dessas estruturas (BEGA; MARQUES, 2013).

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível para os compostos porfirínicos já é bem conhecido na literatura e consiste de duas regiões principais: a região denominada de banda B (ou banda Soret) e a região das bandas Q. Estas últimas são geralmente observadas, no espectro, entre 500 e 650nm, como representado na Figura 6 a seguir, sendo resultantes de transições eletrônicas relativamente pouco energéticas envolvendo o primeiro estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$).

Figura 6 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para a molécula H_2TPyP dissolvida em n,n-dimetilformamida (DMF). $[H_2TPyP] = 10^{-6}M$.



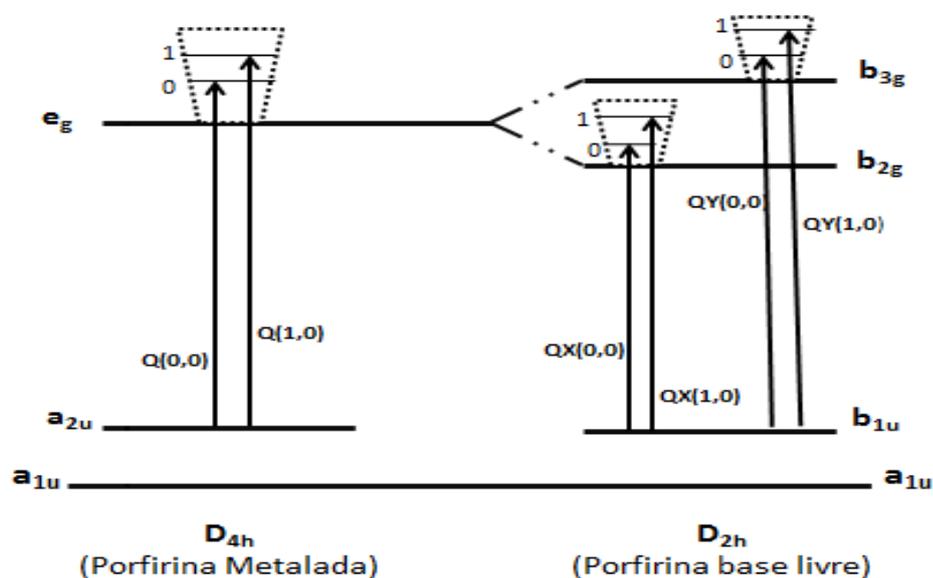
Fonte: Elaborada pelo autor.

Já com relação às bandas Soret, pode-se geralmente observá-las numa região do espectro de mais alta energia, entre 400 e 450 nm, sendo a ocorrência das mesmas consistente com uma transição levemente mais energética associada ao segundo estado excitado ($S_0 \rightarrow S_2$) (PAPKOVSKY; O'RIORDAN, 2005). Ambas as bandas de absorção Q e Soret têm suas origens encontradas nas transições $\pi - \pi^*$ do anel porfirínico e podem ser explicadas considerando o modelo de quatro orbitais (orbitais HOMO e LUMO) descritos por Gouterman em suas investigações (GOUTERMAN; SNYDER; WAGNIERE, 1963; SAMPAIO et al., 2012; SPELLANE et al., 1980).

O espectro eletrônico que geralmente se observa para porfirinas base livre, com simetria (D_{2h}), apresenta 5 bandas bastante características dessas estruturas, sendo 1 banda Soret de alta intensidade também denominada B(0,0) e 4 bandas Q, sendo denominadas em ordem decrescente de energia, $Q_y(1,0)$; $Q_y(0,0)$; $Q_x(1,0)$ e $Q_x(0,0)$, sendo estas de intensidade cerca de 10 vezes menores comparativamente a banda Soret.

A figura 7 ilustra o modelo dos quatro orbitais de Gouterman para melhor entendimento na medida em que representa esquematicamente as transições, e também os orbitais envolvidos nessas transições $\pi - \pi^*$.

Figura 7 – Representação das transições entre os diferentes níveis eletrônicos e vibracionais de uma porfirina base livre (D_{2h}) e de uma metaloporfirina (D_{4h}).



Fonte: Elaborada pelo autor.

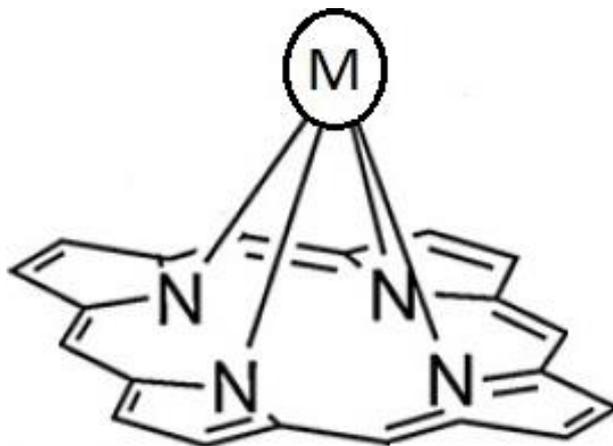
Dos quatro orbitais envolvidos, dois são os orbitais moleculares ocupados π de mais alta energia (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) que, no caso da porfirina base livre, apresentam simetria a_{1u} e b_{1u} , tendo este último um nível de energia ligeiramente maior que o primeiro. Os outros dois são os orbitais moleculares desocupados π^* de mais baixa energia (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) que apresentam simetrias b_{2g} e b_{3g} , possuindo o b_{3g} um nível de energia também ligeiramente maior (GOUTERMAN et al., 1963).

Já em se tratando de uma metaloporfirina, com simetria usualmente maior (D_{4h}), pode-se observar no espectro eletrônico um deslocamento da banda Soret para uma região menos energética, enquanto observa-se também uma diminuição do número de bandas Q restando apenas duas, denominadas Q(1,0) e Q(0,0) respectivamente em ordem decrescente de energia (GOUTERMAN et al., 1975; MILGRON, 1997; MIRONOV, 2013).

As bandas Q para simetria D_{4h} (porfirina metalada) são oriundas das transições do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital e_g , o que resulta em duas bandas Q. No caso da simetria D_{2h} , referente a porfirina base livre, ocorre o desdobramento da transição $a_{2u} \rightarrow e_g$ para as transições distintas $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$, aumentando-se assim para 4 o número de bandas Q observadas no espectro de absorção da porfirina base livre (GOUTERMAN, 1961).

Dependendo do raio iônico do metal que irá ser coordenado aos nitrogênios centrais da porfirina, os anéis pirrólicos podem sofrer determinadas distorções a fim de ajustarem-se estericamente da melhor maneira possível ao íon metálico que irá ocupar o espaço central da estrutura macrocíclica (LI et al., 2012). A natureza do íon metálico, dessa forma, influencia diretamente nas características do processo de metalação como temperatura necessária e tempo de reação, podendo ainda o íon metálico ficar coordenado acima do plano da estrutura macrocíclica caso seu raio iônico seja estericamente incompatível com o espaço central da porfirina como se pode ilustrar na Figura 8 (IMRAN et al., 2015; MIRONOV, 2013).

Figura 8 – Representação genérica de uma metaloporfirina em que o metal se encontra coordenado acima do plano macrocíclico do anel devido ao seu elevado raio iônico.



Fonte: Adaptada de (BULACH; SQUERRA; HOSSEINI, 2012)

1.3 Lantanídeos

Os catorze elementos que se encontram no 6º período, bloco f, da tabela periódica são conhecidos como Lantanídeos ou Lantanóides. Caracterizam-se pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, $4f$, apresentando uma uniformidade marcante em suas propriedades químicas. A ocupação gradativa dos orbitais f , do f^1 ao f^{14} , corresponde a série dos catorze elementos que se sucedem logo após ao lantânio, La, (elemento do bloco d), indo do cério ao lutécio. Porém, dada à similaridade das propriedades químicas dos elementos de transição externa lantânio e actínio, esses também são normalmente incluídos nas discussões dos elementos do bloco f (HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; HUSSAIN; IFTIKHAR, 2003; LEE, 1999; MARTINS; ISOLANI, 2005; SHRIVER et al., 2008).

A denominação “terras raras”, como já foram chamados no passado, não é adequada, pois com exceção do promécio que é artificial e não ocorre na natureza, os lantanídeos são razoavelmente comuns na crosta terrestre, tendo

todos, inclusive o túlio (lantanídeo mais raro), uma abundância maior que a do iodo. O Cério, por exemplo, é quase tão abundante quanto o Cobre, enquanto Túlio e Lutécio são mais abundantes que Ferro ou Bismuto (MOLYCORP, 1993).

Os elétrons que se encontram no antepenúltimo nível energético, 4f, se mantêm muito bem isolados (blindados) do ambiente químico no qual o átomo está inserido, devido aos elétrons ocupantes dos níveis mais externos 5s e 5p. Assim, os elétrons 4f não participam das ligações químicas e nem participam de modo significativo na energia de estabilização do campo cristalino, em complexos (HUSSAIN; IFTIKHAR, 2003).

A química dos lantanídeos é marcadamente dominada pelo estado de oxidação (+3) como sendo o estado mais estável para praticamente todos os elementos da série, em que os íons lantanídeos são representados por Ln^{3+} . Com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} , todos são luminescentes cujas emissões abrangem uma vasta região na faixa do visível do espectro eletromagnético, sendo vermelho para Eu^{3+} , verde para Tb^{3+} , cor de laranja para Sm^{3+} , amarelo para Dy^{3+} e azul para Tm^{3+} . Contudo, vale salientar que os estados de oxidação (+2) e (+4) também podem ser encontrados em menor grau para alguns íons lantanídeos como európio (Eu^{2+}) e cério (Ce^{4+}), por exemplo (BULACH et al., 2012).

Um dos argumentos que contribuem para o entendimento da ocorrência comum dos lantanídeos no estado (+3) é o fato de, uma vez removidos os elétrons de valência *s* e *d*, os elétrons *f* ficam mais fortemente atraídos pelo núcleo, assim, um íon Ln^{3+} não tem orbitais de fronteira com direções preferenciais, sendo suas ligações explicadas como provenientes das atrações eletrostáticas dos íons (SHRIVER et al., 2008).

A tabela 1, a seguir, resume as configurações eletrônicas de todos os elementos da série lantanídica em seus estados neutros, bem como em seus estados de oxidação (+3), acompanhadas de seus símbolos e valores de número atômico e raio iônico.

Tabela 1 – Nomes, símbolos, números atômicos, configurações eletrônicas e raios iônicos dos lantanídeos.

Lantanídeo	Símbolo	Número Atômico	Config. Eletrônica (Ln^0)	Config. Eletrônica (Ln^{3+})	Raio Iônico Ln^{3+} (pm)
Cério	Ce	58	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^1$	114
Praseodímio	Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]4f^2$	113
Neodímio	Nd	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]4f^3$	111
Promécio	Pm	61	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]4f^4$	109
Samário	Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]4f^5$	108
Európio	Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]4f^6$	107
Gadolínio	Gd	64	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$	105
Térbio	Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	$[Xe]4f^8$	104
Disprósio	Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]4f^9$	103
Hólmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$	102
Érbio	Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$	100
Túlio	Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$	99
Itérbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	99
Lutécio	Lu	71	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	98

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os íons lantanídeos possuem tendência de formar complexos quando tratados com agentes complexantes como o EDTA, porém os que estão mais à direita na série formam os complexos mais estáveis, já que seus íons apresentam menores valores de raio iônico como evidenciado na Tabela 1.

O decréscimo no raio iônico à medida que se aumenta o número atômico e se caminha para a direita na série dos lantanídeos é chamada de contração lantanídica. Isso se deve, em partes, ao aumento da carga nuclear efetiva à medida que elétrons vão sendo adicionados à subcamada $4f$ concomitantemente a adição de prótons no núcleo, aliado à baixa capacidade de blindagem dos elétrons f , uma vez que a densidade eletrônica que esse orbital apresenta próximo ao núcleo, por conta de seu formato, é muito baixa (IMRAN et al., 2015; SHANNON, 1976).

Muitas das aplicações dos lantanídeos são dependentes de suas transições eletrônicas $f - f$ que estão, por sua vez, diretamente associadas com

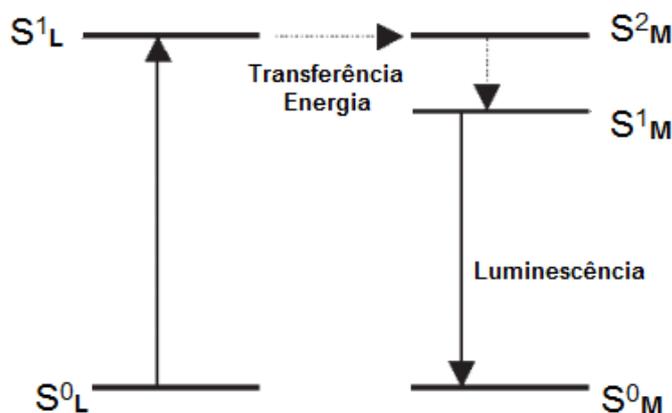
seus espectros de emissão. É indispensável compreender que os elétrons f estão espacialmente mais internos no átomo, uma vez que experimentam uma elevada carga nuclear efetiva, e por isso não possuem influência estereoquímica tão acentuada, superpondo-se apenas fracamente com os orbitais dos ligantes. Essa visão contribui para o entendimento de que os íons lantanídeos apresentam espectros de absorção com baixa intensidade e podem ser capazes de formar grandes números de coordenações (HERNANDEZ et al., 2013).

1.4 Complexos Porfirina-lantanídeos

Complexos de porfirinas metaladas com metais da família dos lantanídeos têm atraído bastante atenção devido a uma série de promissoras aplicações, principalmente no que se refere ao desenvolvimento de materiais ópticos e lasers. Destaca-se, ainda, a utilização de suas propriedades luminescentes nos campos da Biologia e Medicina, uma vez que íons lantanídeos (Ln^{3+}), por si só, possuem luminescência intrínseca relativamente fraca, sabendo-se porém, que essa luminescência pode ser fortemente intensificada quando os complexos porfirínicos se associam a íons lantanídeos, devido a fácil possibilidade de transferência de carga do anel macrocíclico, quando excitado, para os íons lantanídeos complexados ao centro do anel, fenômeno esse denominado de efeito antena, que possibilita uma irradiação indireta dos lantanídeos (KHALIL et al., 2007; KIM et al., 2012; MIRONOV, 2013; ZHU et al., 2011).

Esse processo de transferência e conversão de energia, chamado de efeito antena, envolve a absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes, que atuam como “antenas”, e a posterior transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico, que irá promover a emissão da radiação no visível, característica do íon metálico (KHALIL et al., 2007; LIMA; MALTA; ALVES, 2005), como se é representado na Figura 9 a seguir.

Figura 9 – Representação esquemática do Efeito Antena: a radiação é absorvida pelo ligante e a energia transferida para espécie luminescente central (metal) que emite na região do visível.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As interações eletrostáticas entre os íons Ln^{3+} que ficam complexados à porfirina e os ligantes do meio reacional são constantes na formação do complexo e nesse caso, a esfera de coordenação dos lantanídeos é composta por quatro átomos de nitrogênio do anel porfirínico e mais alguns ligantes externos que são chamados de contra-íons, desempenhando um papel determinante na estabilização do complexo uma vez que ocupam as posições livres do metal. Por sua vez, o número de contra-íons envolvidos na estabilização da esfera de coordenação do lantanídeo pode variar dependendo se esses ligantes sejam mono ou polidentados. (BULACH et al., 2012).

Aliando-se essas características de absorção e transferência de energia dos complexos porfirina-lantanídeos ao fato de as porfirinas possuírem alta afinidade por tecidos tumorais, os complexos porfirina-lantanídeos são particularmente atrativos em um ramo específico da medicina e bastante promissor no que diz respeito ao combate ao câncer denominado de terapia fotodinâmica. Isso devido a capacidade de atuação como fotossensibilizadores na produção de oxigênio singlete, uma espécie altamente reativa e citotóxica,

esses complexos quando saturados em um tecido de interesse podem promover a morte de células cancerígenas (MIRONOV, 2013; SCHMITT, 2008; SIMPLICIO; MAIONCHI; HIOKA, 2002).

Quando as porfirinas são complexadas com metais que apresentam elétrons desemparelhados (paramagnéticos), originam-se, ainda, compostos que podem ser utilizados no desenvolvimento de agentes de contraste em técnicas de captura de imagens na busca de diagnósticos clínicos como a ressonância magnética nuclear (RMN), um procedimento não invasivo e de alta resolução.

Assim, tendo em vista tamanha importância das aplicações dos complexos porfirina-lantanídeos, evidencia-se a necessidade de se investigar as propriedades fotoquímicas dos mesmos, o que justifica que o presente estudo se detenha à análise das alterações das propriedades desses complexos quando comparadas às suas substâncias precursoras.

2. OBJETIVOS

Objetivo principal

- Sintetizar e caracterizar do complexo 5,10,15,20-*meso*-tetrapiridil porfirina de Európio.

Objetivos específicos

- Caracterizar o complexo obtido por meio das técnicas de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível, Análise Termogravimétrica, Luminescência.
- Estudar as propriedades fotoquímicas do composto obtido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Água deionizada (Milli-Q, Millipore Inc.) foi utilizada para preparação de todas as soluções.

Os reagentes 5,10,15,20-meso-tetrapiridil-porfirina (Aldrich), Ácido Clorídrico (Synth), N,N-dimetil-formamida (Synth), Óxido de Európio (Aldrich), Etanol (Synth), Hidróxido de Sódio (Aldrich), Acetilacetona(Synth), 1,2,4-triclorobenzeno (Synth), Diclorometano(Synth), Metanol (Synth) e Óxido de alumínio (Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação.

3.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas.

Na primeira, foi sintetizado o sal cloreto de európio que serviu como precursor para a síntese do acetilacetonato de európio $[Eu(Acac)_3 \cdot xH_2O]$. Na segunda etapa esse último foi utilizado como fonte de európio para o processo de metalação na síntese do complexo 5,10,15,20-meso-tetrapiridil porfirina de Európio (EuTPyP).

3.2.1 Síntese do cloreto de európio

Os cloretos dos elementos lantanídeos podem ser preparados pela dissolução do seu respectivo óxido, em ácido clorídrico concentrado. A partir das soluções, vários sais hidratados podem ser cristalizados (MOLYCORP, 1993)

O cloreto de európio foi preparado por meio da digestão do seu respectivo óxido (Eu_2O_3) em solução concentrada de ácido clorídrico.

Em uma cápsula de porcelana adicionou-se aproximadamente 0,5g do óxido de európio e em seguida foi adicionado ácido clorídrico concentrado até sua completa dissolução em sistema de banho-maria. Com o avanço da evaporação do ácido, adicionou-se água compassadamente a fim de impedir a completa secagem do sistema e até que o valor de pH aumentasse para uma faixa entre 4,5 e 5,0. Após alcançado o referido pH permitiu-se a quase total evaporação do solvente, transferindo em seguida a “pasta” resultante para secagem final em dessecador, onde o mesmo permaneceu armazenado.

3.2.2 Síntese do acetilacetonato de európio.

Esta síntese foi adaptada de propostas de (MELBY et al., 1964; PAOLINI, 2012; S. M. BRUNO et al., 2009).

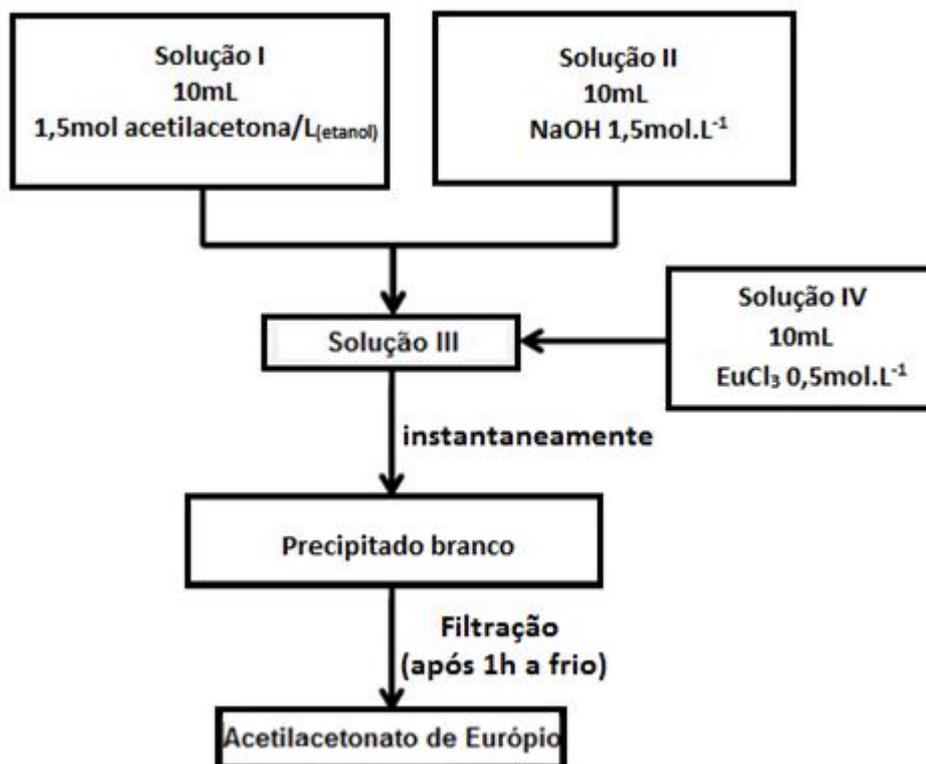
Misturou-se 15 mmol de acetilacetona em 10mL de etanol 95% formando-se assim a solução I. Separadamente, preparou-se a solução II que consiste em uma solução $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH.

Com o intuito de desprotonar a acetilacetona por meio do aumento de pH do meio reacional, adicionou-se 10 mL da solução II na solução I resultando na formação da solução III. Separadamente, preparou-se a solução IV dissolvendo-se 5 mmol de EuCl_3 em 10 mL de água. Sob agitação, adicionou-se a solução IV na solução III, formando-se instantaneamente um precipitado branco (Acetilacetonato de Európio).

Para aumentar o rendimento, deixou-se essa mistura resfriando na geladeira por 1h, proporcionando um máximo de precipitação do sal obtido e filtrou-se em seguida, lavando posteriormente com solução aquosa de Etanol 75% v/v. Secou-se em dessecador a pressão reduzida, onde o sal foi mantido armazenado.

Para facilitar a compreensão, o referido procedimento encontra-se esquematizado na figura 10 a seguir.

Figura 10 – Esquema representativo do processo de síntese do acetilacetonato de európio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.3 Metalação da Porfirina

A metodologia utilizada no presente estudo para promover a metalação de Európio (Eu) na porfirina, baseou-se, inicialmente, em trabalhos que lograram êxito na inserção de metais de transição como Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cobalto (Co) e Ferro (Fe) (ARAUJO, 2013; DINELLI, 2003; FLEISCHER, 1962; KILIAN; PYRZYŃSKA, 2003). Entretanto, não se obteve êxito para a metalação de Európio baseando-se nessas referências que tratavam de outros metais de transição.

Dessa forma, objetivou-se implementar outras rotas sintéticas que permitissem a utilização de uma maior temperatura, uma vez que a mesma é fundamental para se atingir a energia de ativação do processo de metalação, recorrendo-se a utilização de solventes com elevados pontos de ebulição, adaptando propostas de (JIANG et al., 1995; KIM et al., 2012; SPYROULIAS; SIOUBARA; COUTSOLELOS, 1995), procedendo-se assim com o experimento:

Em um frasco *schlenk* limpo e seco, dissolveu-se 100mg (0,16mmol) da H₂TPyP em 15mL de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a 120°C. Após total dissolução da H₂TPyP, adicionou-se 200mg (0,4mmol) de Acetilacetato de Európio [Eu(Acac)₃]. Em seguida, sonicou-se o sistema por 20 segundos para remoção de O₂, saturou-se a atmosfera com argônio borbulhado em solução e aqueceu-se o sistema até que se estabilizasse a temperatura em 220°C, situação na qual observou-se borbulhamento intenso da solução dentro do frasco *schlenk*.

Procedeu-se a síntese por 5h, acompanhando sua evolução por meio de Espectroscopia de absorção na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis). Após esse período foi possível observar a formação de um precipitado de coloração vinho.

3.2.4 Purificação do Produto da Metalação

Na tentativa de purificar o produto obtido recorreu-se a utilização de uma coluna cromatográfica para separar a H₂TPyP em excesso que permaneceu no meio reacional do complexo metálico formado durante a reação. Todas as frações eluídas da coluna cromatográfica foram analisadas e identificadas por UV-Vis.

Transferiu-se todo o conteúdo (solvente + reagentes em excesso + produto) do sistema da síntese para uma coluna cromatográfica contendo alumina (Al₂O₃) como fase estacionária. Inicialmente, procedeu-se a cromatografia com a eluição de todo o solvente da síntese (TCB) que ainda se

encontrava compondo a mistura final do sistema da síntese. Tal processo se deu por eluição do TCB com diclorometano (CH_2Cl_2).

Em seguida, após completa eluição do TCB, variou-se compassadamente o eluente de diclorometano puro para uma mistura de diclorometano/metanol 90:10 v/v. Essa variação de eluente do diclorometano puro para diclorometano/metanol 90:10 v/v não foi feita abruptamente, sendo cada ponto percentual variado passo a passo de 99:01; 98:02; 97:03 v/v e assim por diante até 90:10 v/v, evitando-se dessa forma a formação de bolhas ou entupimento da coluna por arraste abrupto de H_2TPyP .

Uma vez que se fez uma série de testes de solubilidade anteriormente à montagem da coluna, essa variação no eluente objetivou o arraste das quantidades de porfirina livre que não reagiram durante a síntese, deixando no topo da coluna apenas o produto principal (complexo porfirínico) formado durante a síntese.

Ao final, após retirada da maior parte da H_2TPyP , eluiu-se na coluna metanol puro, garantindo assim o arraste de todos os resquícios de H_2TPyP que porventura ainda pudessem se encontrar na coluna. Em seguida, eluiu-se o complexo porfirínico utilizando DMF como solvente.

Após todo o arraste do complexo, rotaevaporou-se o DMF obtendo-se apenas o composto sólido final, metaloporfirina de európio, de coloração esverdeada.

3.3 Técnicas experimentais

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do Ultra Violeta e Visível (UV-Vis)

Os Espectros Eletrônicos na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro *Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode-Array*,

cujas amostras foram analisadas em cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1cm e em temperatura ambiente. Nas medições, o branco foi obtido a partir de solução de DMF.

3.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IR) foram obtidos em um espectrofotômetro *FT-IR ABB Bomem, modelo FTLA2000-120*, cujas janelas espectrais variaram de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

3.3.3 Luminescência.

Os experimentos de luminescência foram realizados utilizando-se o fluorímetro QM-40 (PTI), cujas amostras foram analisadas em cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1cm. Tanto as fendas de excitação como as fendas de emissão foram reguladas para 1,00mm. As medições foram realizadas numa temperatura de aproximadamente 20°C. Os espectros de emissão foram obtidos na região de 500 a 750 nm, sendo as amostras excitadas em 394nm.

3.3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

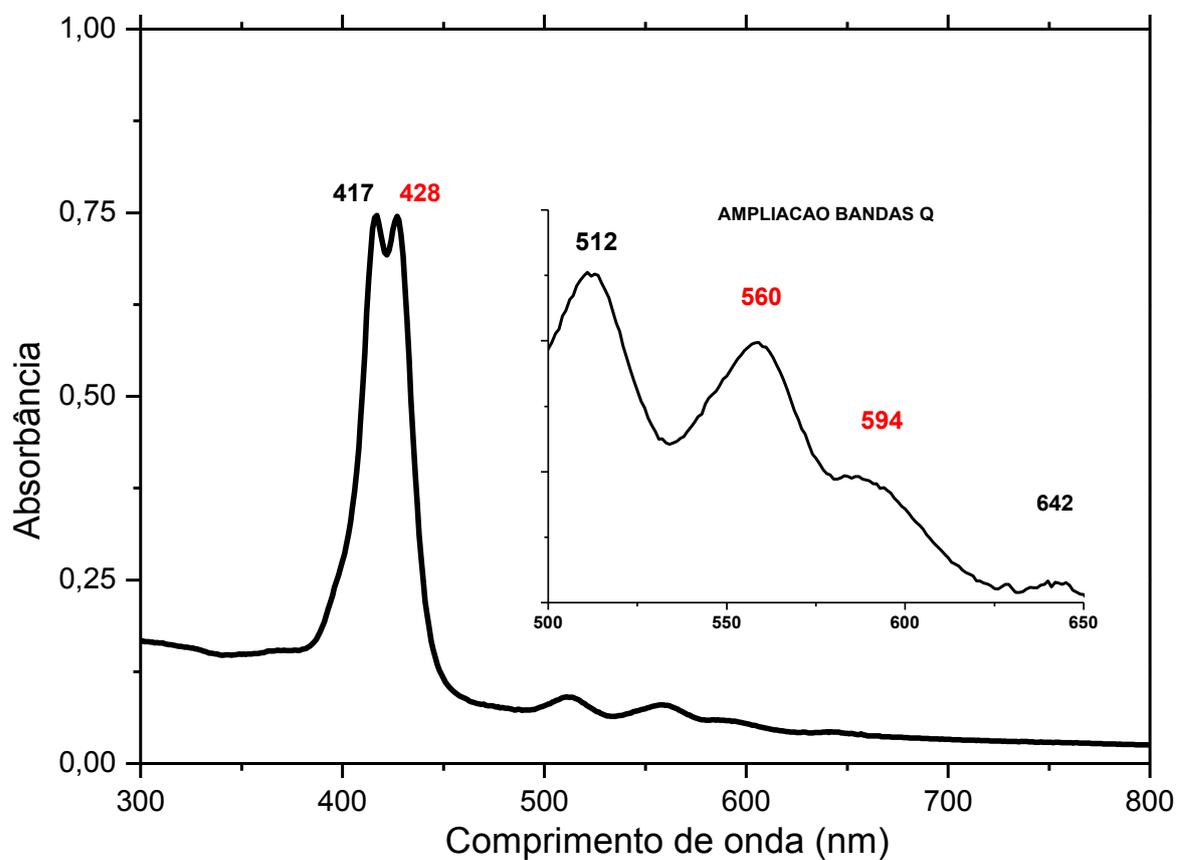
As análises foram obtidas no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, utilizando-se uma termobalança da TA INSTRUMENTS modelo TGA-Q50 SÉRIES. Todos os experimentos foram feitos numa taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar sintético até uma temperatura de 800°C. As amostras foram analisadas em cadinhos de platina, utilizando-se uma massa de aproximadamente 3,0 a 3,5mg das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta - visível (UV-Vis)

Ao final das 5h da síntese desempenhada para a metalação do átomo de európio na H_2TPyP obteve-se o seguinte espectro representado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro de absorção no UV-Vis da mistura de porfirina base livre (H_2TPyP) e complexo ($EuTPyP$) que foi obtida no fim do processo reacional de metalação da porfirina.

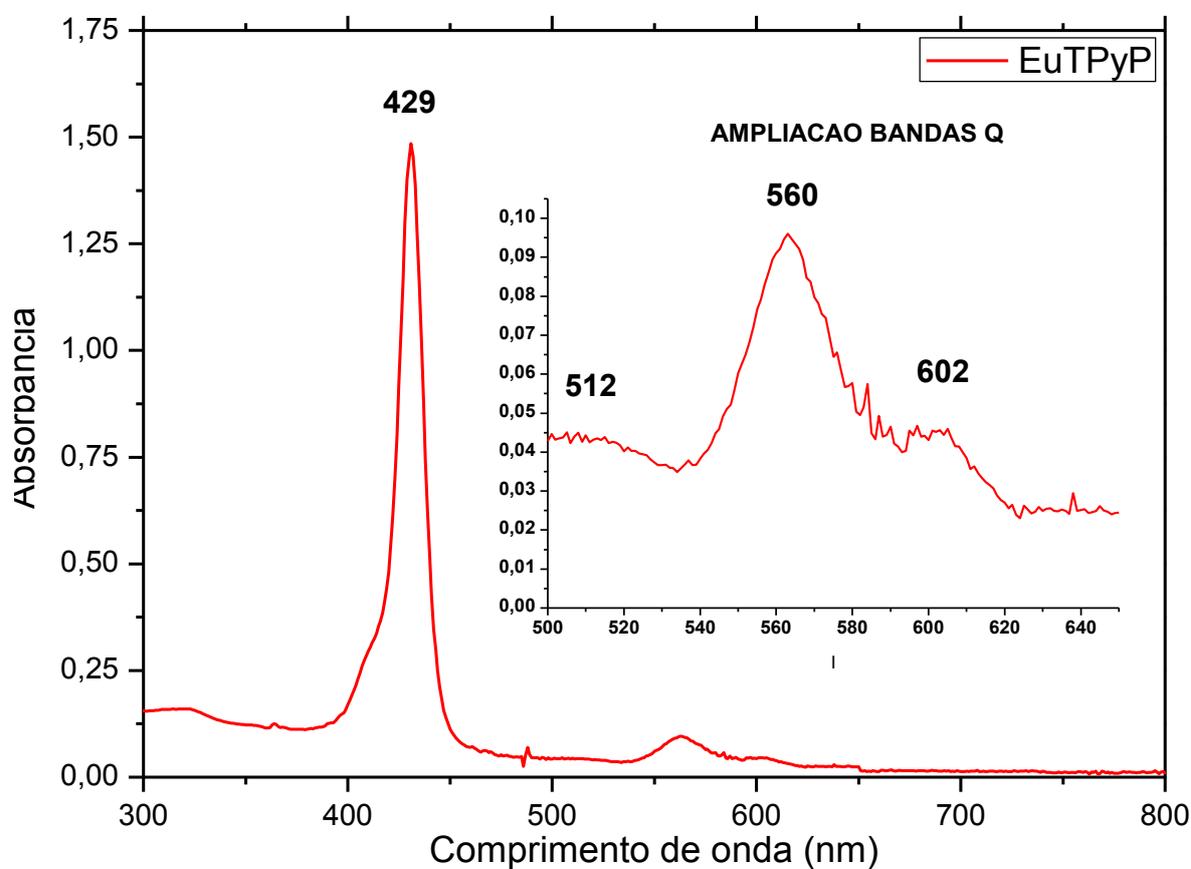


Fonte: Elaborada pelo autor.

Curiosamente, as novas bandas que surgiram em 429, 560 e 594nm ainda coexistiam com as bandas da porfirina base livre (H_2TPyP), o que foi interpretado como condizente com uma mistura no sistema reacional formada entre a H_2TPyP e a metaloporfirina sintetizada (EuTPyP).

Procedeu-se, dessa forma, com a purificação por meio da coluna cromatográfica preenchida com alumina (Al_2O_3), conforme descrito anteriormente na seção 3.2.4. Obteve-se assim o complexo metálico puro, cujo espectro de absorção é ilustrado na Figura 12 a seguir.

Figura 12 – Espectro de absorção no UV-Vis para o complexo EuTPyP puro em DMF.

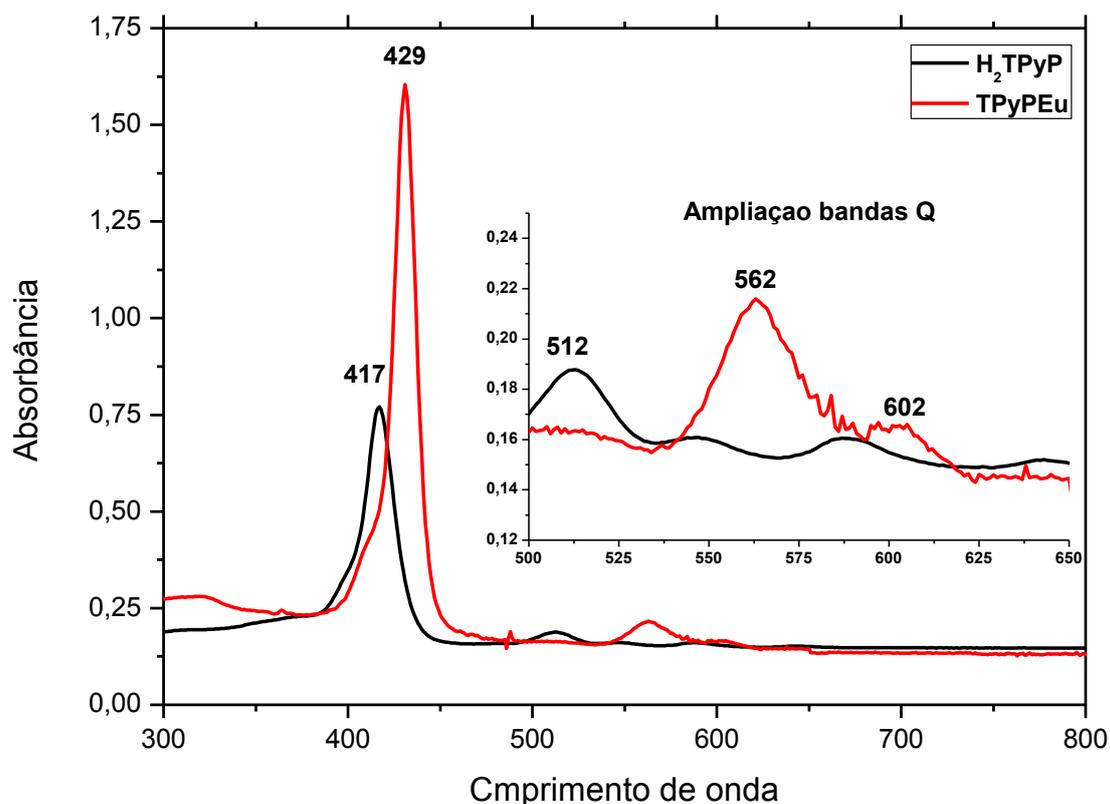


Fonte: Elaborada pelo autor.

Dependendo do metal envolvido no processo de metalação, duas ou três bandas Q podem ser reportadas para a metaloporfirina (BEGA; MARQUES, 2013). Um permanecimento da banda Q com máximo de absorção em 512nm para o complexo, pode ser comparado a resultados muito semelhantes obtidos por outros trabalhos que desenvolveram estudos referentes a metalação de porfirinas com metais de transição (Ag^+ , Au^{3+}) e outros lantanídeos de menores raios iônicos (Y^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}) (HARRACH; VALICSEK; HORVÁTH, 2011; WONG; ZHU; WONG, 2007).

A título comparativo, ilustra-se a seguir na Figura 13 a sobreposição dos espectros de absorção do complexo sintetizado puro com o da H_2TPyP pura, ambos no mesmo solvente, ampliando-se a região que vai de 500 a 650nm para uma melhor visualização das bandas Q.

Figura 13 – Sobreposição dos espectros de absorção no UV-Vis para o complexo puro (EuTPyP) e a porfirina base livre pura (H_2TPyP), ambos em DMF.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando-se os dois espectros da Figura 13 observa-se que para o complexo houve um deslocamento da banda Soret para um nível de menor energia no espectro, bem como observa-se ainda a diminuição do número de bandas Q de 4 para 3, com a supressão das bandas em 548 e 589 e 642nm, típicas da porfirina base livre, e o surgimento de novas bandas em 560 e 603nm. Uma alteração considerável na intensidade relativa das bandas Q também foi observada para o complexo, notando-se que a segunda banda Q é claramente mais intensa que as demais.

Tais observações são de grande importância, pois de acordo com o modelo dos quatro orbitais, proposto por Gouterman e colaboradores, as bandas de absorção em sistemas porfirínicos são oriundas de transições entre dois orbitais HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e dois orbitais LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e a energia destas transições irá variar dependendo do metal coordenado ao centro da porfirina (ARAUJO, 2013; CEULEMANS et al., 1986; SPELLANE et al., 1980). Vale salientar ainda que, se baseando também na teoria de Gouterman para o processo de metalação das porfirinas, a porfirina base livre que apresenta simetria D_{2h} , ao perder os hidrogênios pirrólicos e receber um átomo metálico em seu centro, (BULACH et al., 2012), sofre uma mudança (aumento) na simetria que passa a ser classificada como D_{4h} (GOUTERMAN, 1961; RADZKI et al., 2000). Essa mudança de simetria, seja pela entrada de um metal de transição externa ou pela entrada de um lantanídeo, provoca obrigatoriamente uma diminuição do número de bandas Q no espectro de absorção do complexo produzido quando comparado ao espectro de absorção da porfirina base livre (CHAUDHURI; GOSWAMI; BANERJEE, 2011; WONG et al., 2007). Dessa forma, o menor número de bandas Q em espectros de absorção para porfirinas metaladas é uma característica típica dessas espécies (CLARK et al., 1999).

Além disso, com a metalação também é reportado um efeito batocrômico na banda Soret, ou seja, um deslocamento desta banda para uma região de menor energia, a direita no espectro (ARAUJO, 2013; KHALIL et al., 2007; SAMPAIO et al., 2012; WONG et al., 2007; ZHENG et al., 2008; ZHU et al., 2011). O que também foi observado na figura 13.

Dessa forma, observando os dois espectros da figura 13, a alteração no comprimento de onda de máxima absorção da banda Soret, bem como a alteração do número de bandas Q para o complexo obtido, está em total acordo com a ocorrência de metalação para a teoria de Gouterman, sugerindo assim a ocorrência do processo de metalação, uma vez que o aumento de simetria (neste caso aumentando de D_{2h} para D_{4h}), teoricamente esperado na metalação, deveria realmente produzir um espectro de absorção mais simples, com um menor número de bandas Q (as referências descritas reportam o desaparecimento de uma ou até duas bandas Q).

Essa diminuição do número de bandas Q explica-se, segundo a teoria de Gouterman (1961), pelo fato das bandas Q, para simetria D_{4h} (porfirina metalada), serem oriundas das transições do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital e_g , o que resulta geralmente em duas bandas Q para a maioria das metaloporfirinas. No caso da simetria D_{2h} , referente a porfirina base livre, ocorre o desdobramento da transição $a_{2u} \rightarrow e_g$ para as transições distintas $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$, aumentando-se assim para 4 o número de bandas Q observadas para a porfirina base livre no espectro de absorção na região do UV-Vis.

Tais observações, portanto, conforme as discussões aqui desenvolvidas e de acordo com outros trabalhos, são indicativos positivos de que neste caso ocorreu de fato o processo de metalação da H_2TPyP (HARRACH et al., 2011; WONG et al., 2007; ZHU et al., 2011).

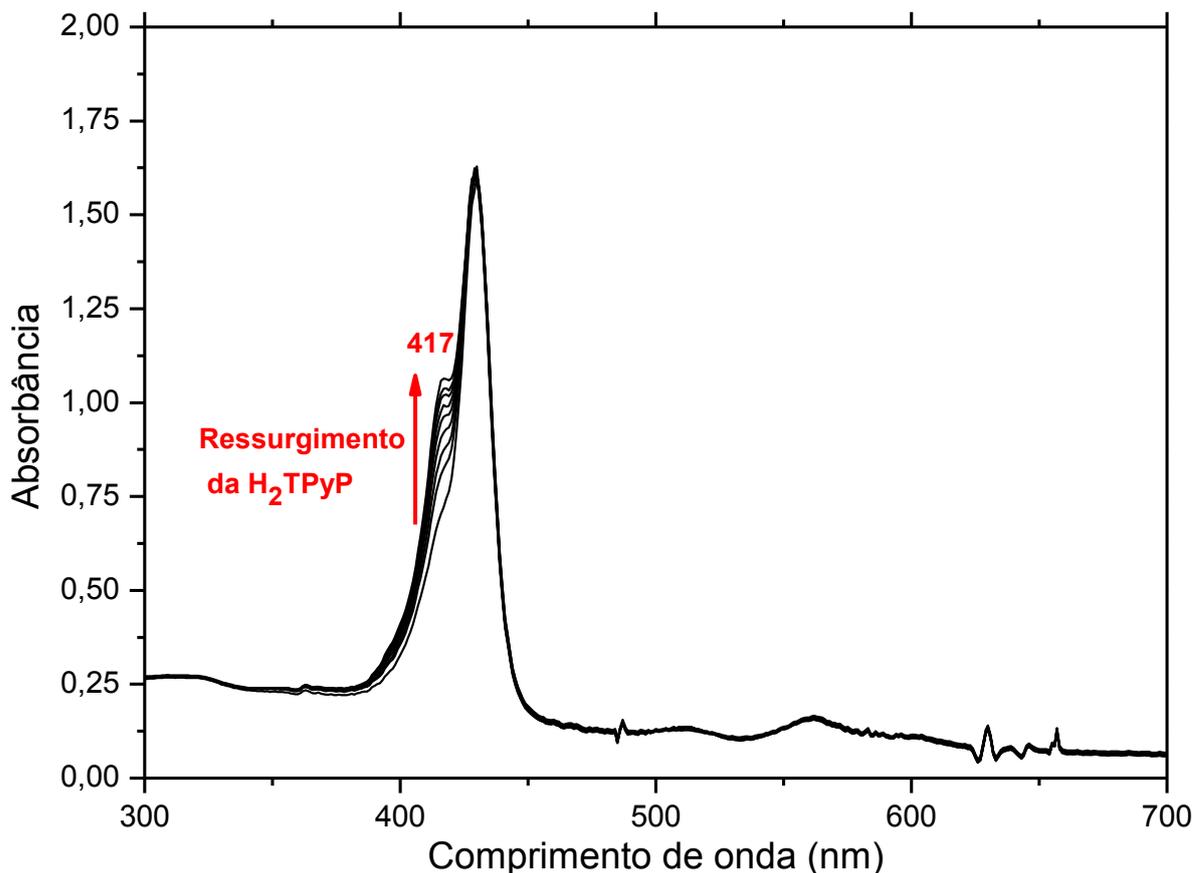
Também contribui com a sugestão da ocorrência de metalação na síntese o fato de que as modificações observadas nos espectros da figura 13 não podem ser relacionadas a incorporação de metal ou outros ligantes nos grupos piridínicos que estão periféricos ao anel porfirínico, uma vez que as incorporações periféricas não afetam as transições que originam as bandas Q e Soret no espectro. Já a metalação no centro do anel porfirínico, incrementa a densidade eletrônica média do anel porfirínico, diminuindo a energia das transições eletrônicas do anel, o que conduz a um deslocamento batocrômico (para um menor nível de energia) da banda Soret (ZHENG et al., 2008).

Vale salientar que dependendo do metal que se pretenda inserir no anel porfirínico, observa-se diferentes barreiras energéticas que se imperam frente à ocorrência da metalação de modo que seja possível determinar a seguinte ordem crescente para as barreiras referentes a alguns metais de transição: Fe < Co < Ni < Cu < Zn. Isso posto, conforme se caminhe no sentido crescente dessa barreira energética, maiores temperaturas são exigidas na síntese dos complexos metaloporfirínicos (LI et al., 2012). Cada metal, com suas naturezas peculiares, diferentes valores de raio iônico, provocam diferentes efeitos nos processos de metalação da porfirina (OBERDA et al., 2013).

Devido a isso, não foi possível obter inicialmente, para a metalação do európio, os mesmos resultados descritos na literatura de referência para metais de transição externa como Co, Cu e Fe. Isso porque uma vez que o raio iônico do íon Eu^{3+} é consideravelmente maior que o de outros metais, a barreira energética que se impõe à ocorrência da síntese também é maior, o que provocou a necessidade de uma temperatura bem mais elevada para que a reação ocorresse. Conseqüentemente, a utilização de um solvente que suportasse elevadas temperaturas, bem como a montagem de um sistema que suportasse seguramente elevadas pressões, foi crucial para o bom andamento da síntese.

Outra observação importante que se pôde constatar foi que, analisando com o passar do tempo a solução formada pelo complexo puro dissolvido em DMF, percebeu-se o ressurgimento natural da porfirina base livre em solução. Tal evidência foi constatada baseando-se no acompanhamento descrito pela figura 14 a seguir e corrobora com a suposição de que a metaloporfirina de európio seja instável em solução e sofra uma desmetalção com o tempo. Resultados muito semelhantes já foram propostos por outros trabalhos que desenvolveram estudos relativos a desmetalção de átomos de zinco em derivados porfirínicos (SAGA; HOJO; HIRAI, 2010).

Figura 14 – Acompanhamento do ressurgimento de porfirina base livre no meio reacional com o passar do tempo (Uma medição a cada 15 minutos)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Baseando-se na lei de Lambert – Beer é possível interpretar o aumento observado na intensidade da banda cujo máximo de absorção se dá em 417 nm como um gradual aumento de concentração da H₂TPyP em solução. Não havendo outra fonte de H₂TPyP na solução além do complexo, e uma vez que se admita que o metal se encontre fora do plano macrocíclico devido a seu elevado raio iônico (JIANG et al., 1995), propõe-se a desmetalção do complexo como suposição para explicar a observação desse fenômeno. A desmetalção é um processo que vem sendo cada vez mais estudado e pode ser causado por ações de compostos piridínicos ou derivados de imidazol. No caso em questão, que trata de metais de elevados raios iônicos, pode ser causado até mesmo por ação da luz, calor ou ultrassom (KADISH; RIFFARD, 1983; KUNKELY; VOGLER, 2007; SUN et al., 2011).

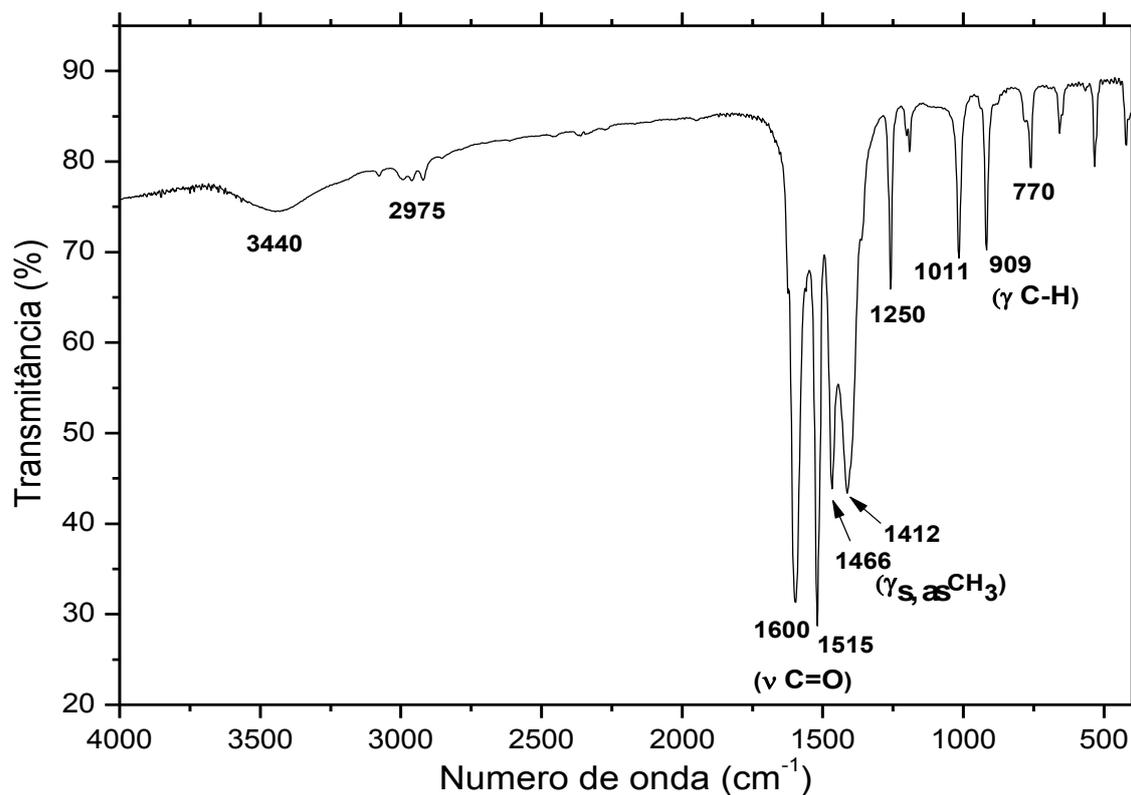
4.2 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR)

4.2.1 Acetilacetato de európio

Fez-se necessário sintetizar o sal acetilacetato de európio para só posteriormente dar início à síntese do complexo. Por essa razão, a caracterização do sal se faz conveniente no intuito de assegurar sua obtenção.

O sal acetilacetato de európio foi caracterizado por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR), obtendo-se o espectro ilustrado na figura 15 a seguir.

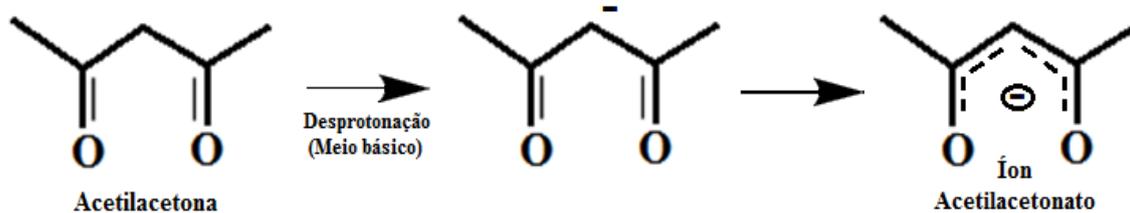
Figura 15 – Espectro de absorção na região do Infravermelho para o Acetilacetato de Európio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 16 ilustra a estrutura do íon acetilacetato.

Figura 16 – Representação do íon acetilacetonato e sua formação a partir da desprotonação da acetilacetona.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em uma tentativa de atribuição, as bandas em 1600 e 1515 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ em cetonas, bem como o dubleto de média intensidade em 1466 e 1412 cm^{-1} pode ser atribuído a deformação angular simétrica e assimétrica de CH_3 . As bandas entre 1000 e 1250 cm^{-1} podem ser atribuídas como consequência de deformações axiais e angulares de $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ do grupo $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$. As bandas por volta de 909 e 770 cm^{-1} podem ser condizentes com deformação angular fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ (PAVIA et al., 2009; SILVERSTEIN, 2000).

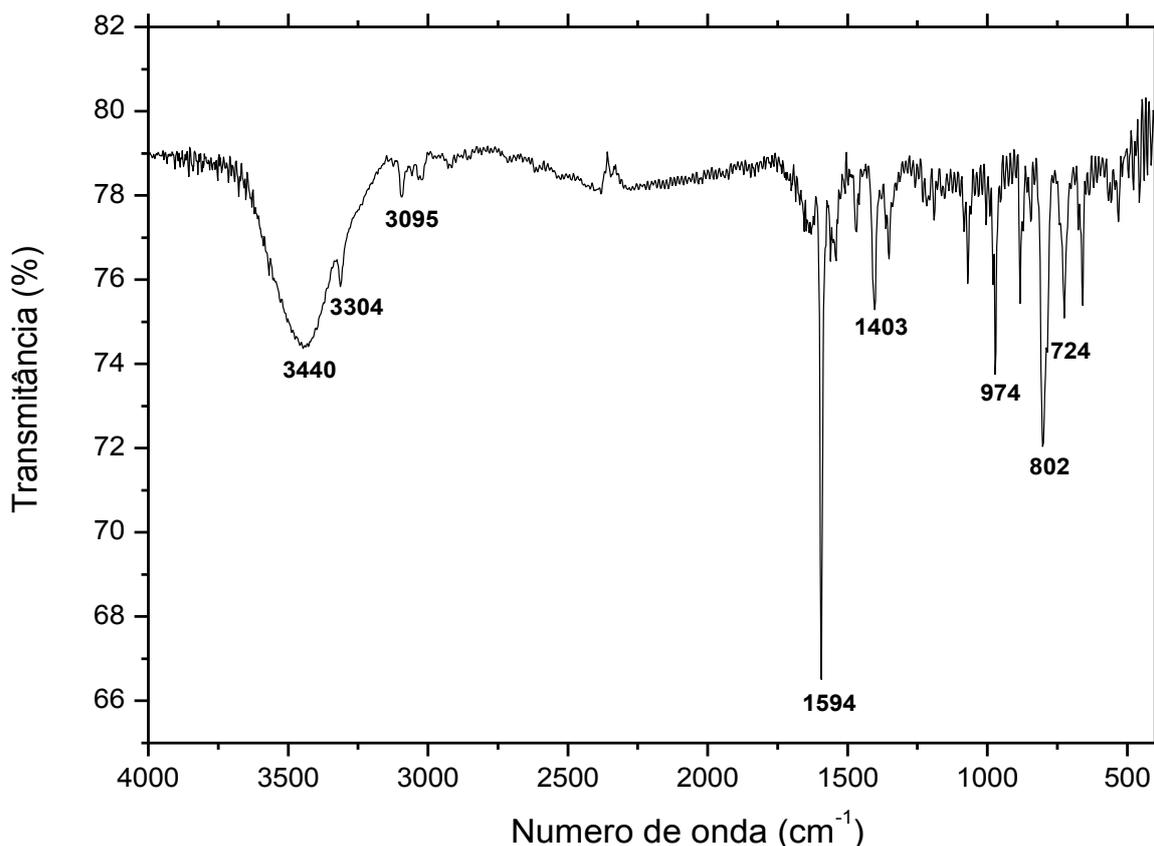
Essas mesmas bandas características do íon acetilacetonato, também foram determinadas e reportadas por Radzki et. al. (2000) em seus trabalhos para o acetilacetonato de térbio, não sendo esperado, portanto, haver alterações muito significativas nestas bandas em se tratando do acetilacetonato de európio, uma vez que as vibrações referentes ao íon acetilacetonato seriam praticamente as mesmas.

Dessa forma, a caracterização sugere que o processo desempenhado no presente estudo para a síntese do acetilacetonato de európio conseguiu efetivamente formar esse sal.

4.2.2 Tetrapiridil-porfirina base livre (H₂TPyP)

A H₂TPyP foi caracterizada por IR, sendo seu espectro apresentado a seguir na figura 17.

Figura 17 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a H₂TPyP.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi possível observar no espectro da figura 17 a semelhança com outros espectros de IR para a H₂TPyP reportados na literatura, apresentando-se assim algumas tentativas de atribuições para determinadas bandas já bem reportadas:

A banda larga em 3440cm⁻¹ é condizente com deformação axial de O-H, o que pode supor a presença de água na amostra, (SILVERSTEIN, 2000), fato

que pode ser explicado pelo caráter higroscópico do Brometo de Potássio (KBr) utilizado no preparo das pastilhas próprias da técnica como descrito no item 3.3.2.

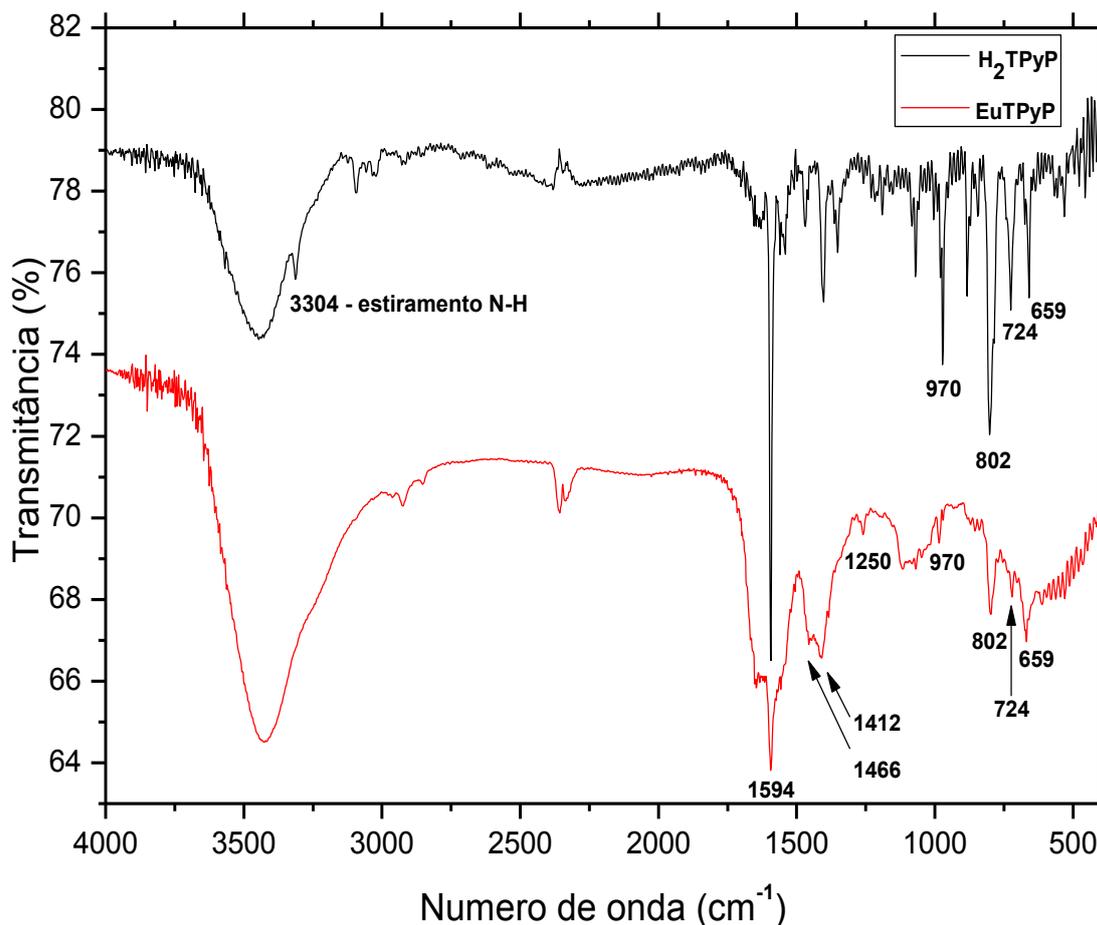
A banda fina em 3304cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento N-H de aminas secundárias, como realmente era esperado na estrutura da H_2TPyP (PAVIA et al., 2009). Assim, um fato notável para o presente estudo é que essa banda deve desaparecer na ocorrência de uma metalação, pois em tal processo os hidrogênios cederiam seus espaços para o metal (JI; LIU; HSIEH, 1990).

Algumas outras bandas bem características do anel porfirínico também podem ser destacadas no espectro da figura 17, como por exemplo, a banda em torno de 1594 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento C = C em aromáticos; a banda em torno de 974 cm^{-1} pode ser condizente com deformação angular C – H fora do plano do anel porfirínico; em aproximadamente 802cm^{-1} (estiramento C – H); em aproximadamente 724 cm^{-1} (deformação angular assimétrica no plano de CH_2), (PAVIA et al., 2009; SILVERSTEIN, 2000).

4.2.3 Tetrapiridil-porfirina de európio (EuTPyP)

Após purificado em coluna cromatográfica, o complexo sintetizado foi caracterizado por IR, sendo seu espectro apresentado na Figura 18 a seguir. Para que seja possível analisar mais claramente as alterações apresentadas na estrutura da porfirina base livre durante a síntese do complexo, ilustra-se na Figura 18 uma comparação entre os espectros de absorção no IR da H_2TPyP e do complexo EuTPyP.

Figura 18 – Ilustração comparativa dos espectros de absorção no IR da H₂TPyP e do EuTPyP.



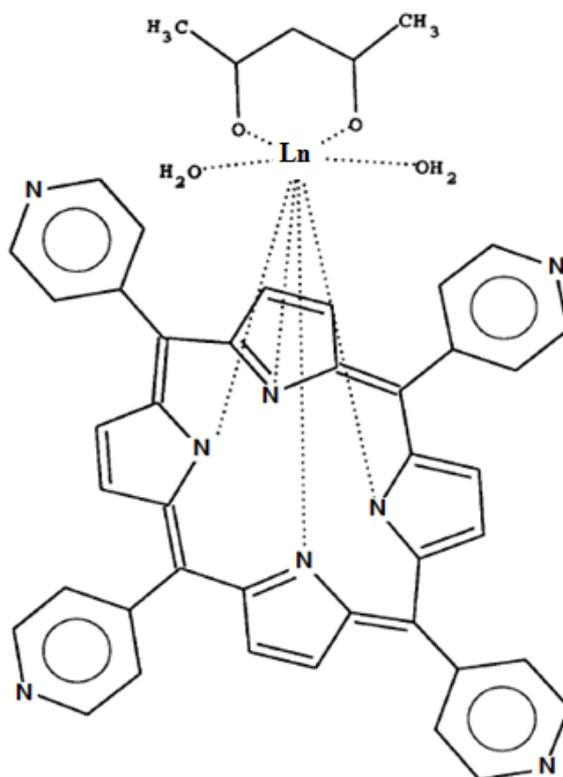
Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura 18, é possível notar para o complexo a ausência da banda de estiramento N-H que se dá na região por volta de 3300cm⁻¹, sendo esse mais um fator que corrobora com a sugestão da metalação do átomo de európio no centro do anel porfirínico, mediante a desprotonação dos hidrogênios que caracterizam a porfirina base livre (JI et al., 1990).

Observa-se ainda para o complexo a existência das bandas em 1594, 974, 802, 724 e 659cm⁻¹, que também foram observadas anteriormente para a porfirina base livre, como ainda se observam características relativas ao íon acetilacetato, como por exemplo, a presença da banda em 1250cm⁻¹ e das bandas que formam o duplete de média intensidade em 1416 e 1412 cm⁻¹.

Esse conjunto de observações sugere a manutenção da estrutura do anel porfirínico após a metalação e a presença do íon acetilacetonato no complexo, o que se mostra condizente com outras estruturas semelhantes que já foram propostas por outros estudos para complexos formados entre lantanídeos e porfirinas como se ilustra na Figura 19 (JIANG et al., 1995).

Figura 19 – Um exemplo proposto para a estrutura de um complexo formado entre lantanídeos e porfirinas.



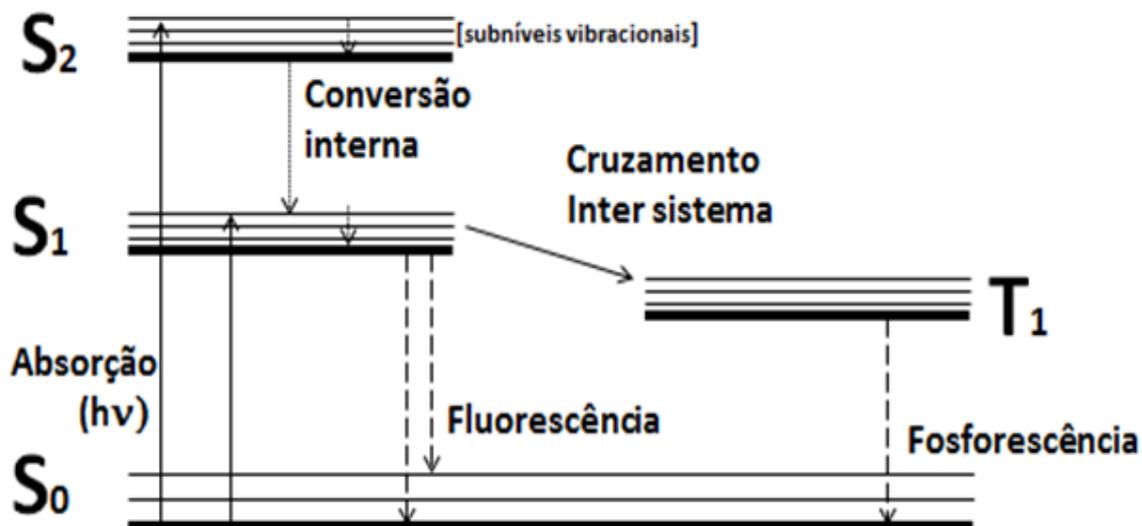
Fonte: JIANG et al., 1995.

4.3 - Luminescência

O Fenômeno da luminescência envolve a ocorrência de emissões radiativas (radiação eletromagnética) por uma população de moléculas no momento em que as mesmas, anteriormente excitadas, retornam de um estado excitado para seus estados fundamentais (WARDLE, 2009).

O Diagrama de Jablonski, ilustrado na figura 20, se faz convenientemente útil para uma melhor visualização dos processos que podem estar envolvidos nesse fenômeno, levando em conta tanto as emissões não radiativas que ocorrem na forma de relaxamento por conversão interna entre os subníveis vibracionais dos estados excitados ou por cruzamento intersistema, como também as emissões radiativas na forma de Fluorescência ou Fosforescência.

Figura 20 – Diagrama de Jablonski



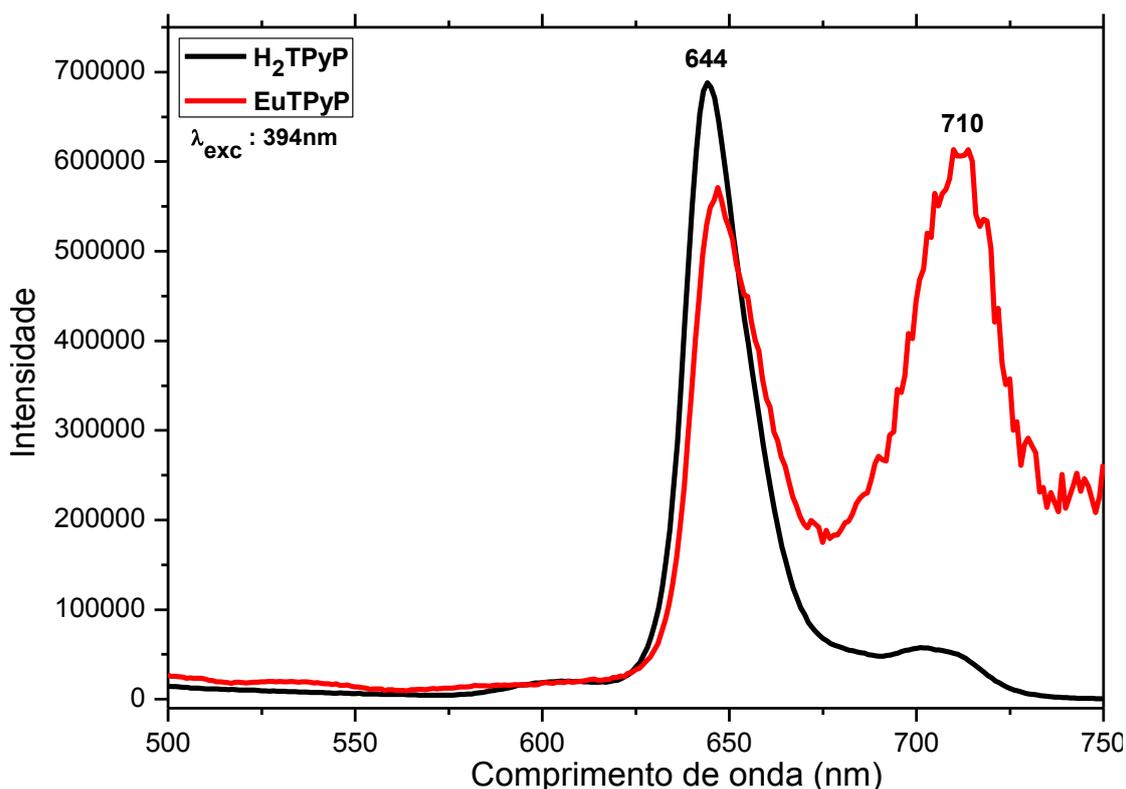
Fonte: Elaborada pelo autor.

A luminescência molecular é normalmente dividida em Fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), quando a população de moléculas é promovida para um estado excitado singlete e se desativa retornando ao estado fundamental sem que ocorra alteração de multiplicidade, ou Fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), quando durante o relaxamento ocorre mudança de multiplicidade por meio de cruzamento intersistema entre estados excitados singlete e tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) (BRITO et al., 2009).

No presente estudo, buscou-se analisar tanto a H_2TPyP como também o complexo obtido na metalação, por meio da fluorescência molecular, uma vez que, conhecidamente, compostos porfirínicos podem ter suas propriedades luminescentes alteradas pela incorporação de metais no centro do anel, causando notáveis influências nos espectros de emissão das metaloporfirinas quando comparadas com seus precursores (ZHENG et al., 2008).

A seguir, na figura 21, pode-se observar as alterações causadas nas propriedades luminescentes da H_2TPyP devido ao processo de metalação.

Figura 21 – Comparação dos espectros de emissão para a H_2TPyP e o $EuTPyP$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação às emissões, constatou-se que o processo de metalação promoveu um aumento significativo da intensidade relativa da banda de emissão por volta de 710nm. Tal observação pode ser comparada com resultados semelhantes que também foram observados por estudos relacionados com a metalação dos lantanídeos Cério (Ce) e Érbio (Er) em porfirinas, constatando um aumento da intensidade das bandas de emissão para o complexo (IMRAN et al., 2015 ; CLARK et al., 1999). Esse aumento é uma alteração das propriedades luminescentes comumente evidenciada ao se inserir átomos pesados no centro de anéis porfirínicos, devido ao surgimento de novas interações entre os orbitais e_g da porfirina e os orbitais d do metal, o que resulta em novas formas não radiativas de desativação de energia, favorecendo assim a ocorrência de processos luminescentes e promovendo um aumento na intensidade relativa de algumas bandas de emissão para o complexo (PINTO et al., 2012; CLARK et al., 1999).

Um fato curioso foi que não se observou para o complexo no espectro da figura 21 as emissões características do európio. Segundo Mironov (2013), a luminescência intrínseca aos lantanídeos isolados é bastante fraca, mas ao serem coordenados em complexos porfirínicos ocorre um aumento dessa propriedade devido a transferência de energia do anel macrocíclico porfirínico excitado para o íon lantanídeo (efeito antena). Cumulativamente a essas proposições, foi constatado em estudos que se detiveram especificamente ao elemento európio em complexos porfirínicos, que a transferência de energia entre a porfirina e o íon metálico não ocorre (KIM et al., 2012). Dessa forma, as bandas de emissão do Európio não são intensificadas por transferência de energia e acabam sendo mascaradas ou até mesmo encobertas pelas bandas de emissão da própria porfirina que são mais intensas, largas, e se dão em uma região semelhante.

Para explicar a diferença de comportamento observada na luminescência de lantanídeos em complexos porfirínicos, se faz conveniente dividir esses íons em dois grupos. O primeiro grupo seria formado pelos íons dos elementos Lantânio (La), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu), cujo nível de energia dos seus elétrons $4f$ é maior que os níveis excitados T_1 , S_1 e S_2 da porfirina, sendo impossível a transferência de energia nesses casos. O segundo grupo seria

formado por Samário (Sm), Európio (Eu), Térbio (Tb), Hólmio (Ho) e Túlio (Tm), em que o nível de energia do estado tripleto T_1 é consideravelmente menor do que os seus estados singletos, favorecendo intensamente a ocorrência de cruzamento intersistema e a conseqüente ocorrência de Fosforescência em detrimento da Fluorescência (MIRONOV, 2013). Isso também poderia explicar a ausência observada das bandas características da fluorescência de Eu no complexo.

4.4 - Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) pode ser descrita como a técnica termoanalítica que acompanha a perda ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou temperatura quando submetida a uma taxa de aquecimento (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Assim, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

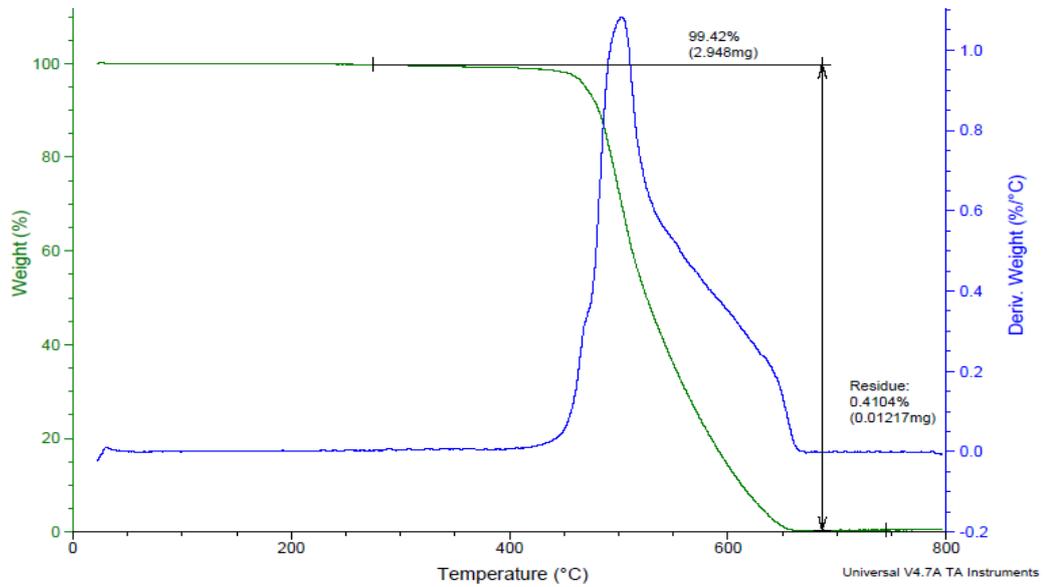
Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

As vantagens das curvas DTG sobre as curvas TG são que as primeiras indicam com mais exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG e as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa, podendo ser utilizadas em determinações quantitativas (IONASHIRO, 2004).

Nesse sentido, buscou-se analisar as propriedades térmicas da H_2TPyP e compará-las com as do complexo sintetizado no presente estudo. As figuras

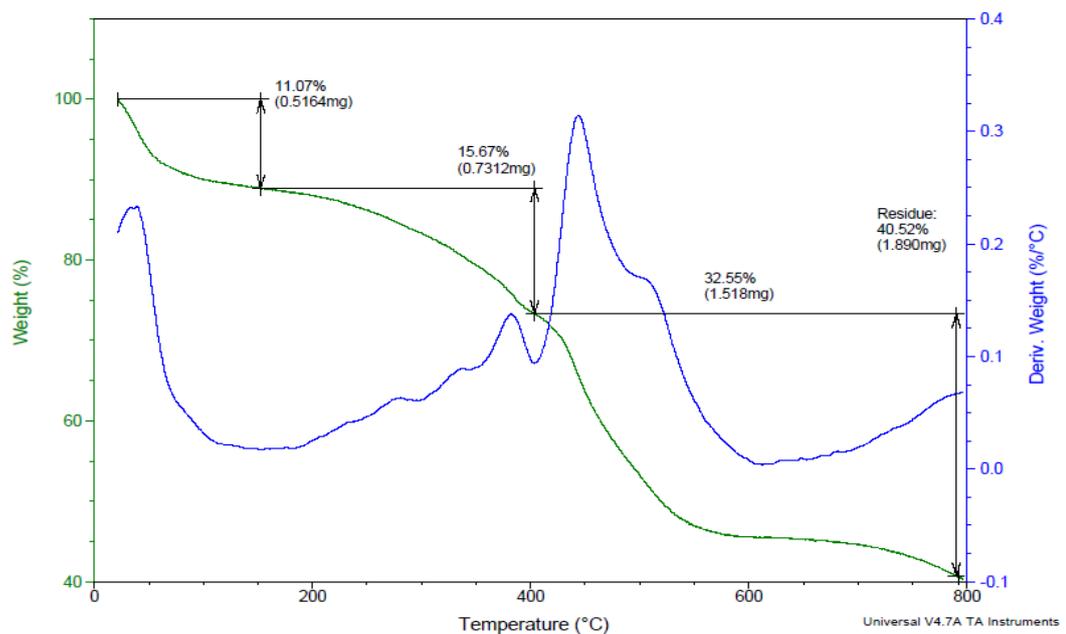
22 e 23 a seguir exibem os resultados obtidos respectivamente para a H₂TPyP e o EuTPyP.

Figura 22 – Curva da análise termogravimétrica (TG) para a H₂TPyP.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 – Curva da análise termogravimétrica (TG) para o complexo EuTPyP.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a figura 22, nota-se que a H₂TPyP possui uma elevada estabilidade térmica, só vindo apresentar a primeira decomposição térmica a uma temperatura de aproximadamente 450°C. Observa-se também que ao final do processo quase não foi possível observar a presença de resíduo que, em 800°C, se manteve em torno de 0,41% da massa inicial da amostra.

Comparativamente, analisando a figura 23, observa-se que em 800°C manteve-se uma elevada quantidade de resíduo, em torno de 40,52% da massa inicial da amostra, além de se observar a ocorrência de processos em temperaturas inferiores a 400°C. Tais resultados podem sugerir que a explicação para a elevada taxa de resíduo observada se deve a presença do átomo metálico de európio no composto porfirínico, pois uma vez que conhecidamente as metaloporfirinas formam óxidos metálicos durante o processo de aquecimento, estes óxidos metálicos constituem o resíduo observado ao final da análise térmica (WEI et al., 2006).

Os processos observados a temperaturas inferiores a 400°C podem ser atribuídos ainda ao desprendimento de moléculas de água, impurezas e de outros ligantes como o acetilacetato que, como ilustrado na figura 19, supostamente constitui os contra-íons responsáveis por conferirem estabilidade ao metal que fica fora do plano do anel porfirínico no complexo em questão (JIANG et al., 1995).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo, para a síntese do complexo tetrapiridilporfirina de európio, apresentaram-se resultados sugestivos de que a metalação se sucedeu. Entretanto, outros resultados sugeriram que a estabilidade do európio no complexo não parece ser alta, uma vez que, mesmo após metalado, ainda se desprende do anel porfirínico produzindo porfirina base livre, como ficou evidenciado pelo ressurgimento da banda de absorção no uv-vis com máximo de absorção em 417nm, ilustrado na figura 14.

Foram observadas alterações consideráveis nas propriedades luminescentes do composto obtido quando comparado à H₂TPyP, sendo evidenciado um aumento significativo na intensidade relativa da banda de emissão em 710nm, sugerindo a formação do complexo.

Também foram observadas alterações significativas nas propriedades referentes à estabilidade térmica do composto obtido que, quando submetido a aquecimento, apresentou quantidades muito maiores de resíduos do que a H₂TPyP, fato condizente com a presença de metal nesse composto, o que sugere a formação do complexo.

Os resultados de IR mostraram para o complexo a supressão da banda de estiramento N-H em 3304 cm⁻¹, fato condizente com a metalação. Mostraram ainda a coexistência no complexo de bandas tanto oriundas da estrutura porfirínica quanto oriundas do íon acetilacetato, o que reforça a suposição de que esse íon atua na formação do complexo porfirínico. Portanto, com base no exposto, e aliado aos resultados obtidos por Uv-vis, Luminescência e TG, pode-se supor que os objetivos do presente estudo foram alcançados.

Tem-se como perspectivas futuras, a investigação da estrutura molecular do complexo obtido e o aprofundamento dos estudos no que se refere à desmetalção deste complexo, bem como seus fatores cinéticos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, S. V. L. **Compostos supramoleculares derivados da meso-tetrapiridil porfirina: Caracterização e utilização como agentes modificadores de eletrodos.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2013.
- BEGA, P. C.; MARQUES, J. A. Síntese e caracterização de uma nova meso-porfirina e derivados metalados. **Ciencias exatas e tecnológicas**, v. 34, p. 171 - 184, 2013.
- BINNEMANS, K. Rare Earth Beta-Diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 36, 2005.
- BRITO, H. F. et al. Luminescence phenomena involving metal enolates. 2009.
- BULACH, V.; SGUERRA, F.; HOSSEINI, M. W. Porphyrin lanthanide complexes for NIR emission. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15-16, p. 1468-1478, 2012.
- CANNON, J. B. Pharmaceuticals and drug delivery aspects of heme and porphyrin therapy. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 82, n. 5, p. 435-446, 1993.
- CEULEMANS, A. et al. Gouterman 4-orbital model and the mcd spectra of high-symmetry metalloporphyrins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 6, p. 1155-1163, 1986.
- CHAUDHURI, T.; GOSWAMI, D.; BANERJEE, M. Zinc ion–tetraphenylporphyrin interactions in the ground and excited states. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 1, p. 131-136, 2011.
- CLARK, A. et al. Luminescence and non-linear optical properties of erbium-tetraphenylporphyrin complexes incorporated within a silica matrix by a sol–gel process. **Optical Materials**, v. 13, n. 3, p. 355-360, 1999.
- DA SILVA, M. M. et al. Electropolymerized Supramolecular Tetraruthenated Porphyrins Applied as a Voltammetric Sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1772-1780, 2013.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica.** São Paulo: Instituto de Química de São Carlos, USP. 2012.
- DINELLI, L. R. **Estudo das propriedades estruturais e desenvolvimento de eletrodos modificados do novas porfirinas polimetaladas.** Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. 2003.

FLEISCHER, E. B. Alpha,beta,gamma,delta-tetra-(4-pyridyl)-porphine and some of its metal complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 493, 1962.

FRIEDERMANN, G. R. **Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis**. Tese de doutorado, Univeridade Federal do Paraná, Curitiba - CE. 2005.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, n. 0, p. 138-163, 1961.

GOUTERMAN, M. et al. Porphyrins. XXXI. Chemical properties and electronic spectra of d0 transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 11, p. 3142-3149, 1975.

GOUTERMAN, M.; SNYDER, L. C.; WAGNIERE, G. H. Spectra of porphyrins .2. 4 orbital model. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 108, 1963.

HARRACH, G.; VALICSEK, Z.; HORVÁTH, O. Water-soluble silver(II) and gold(III) porphyrins: The effect of structural distortion on the photophysical and photochemical behavior. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 11, p. 1756-1761, 2011.

HERNANDEZ, I. et al. Efficient sensitized emission in Yb(iii) pentachlorotropolonate complexes. **Chemical Communications**, v. 49, n. 19, p. 1933-1935, 2013.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4^a Ed. New York: harpercollins college, 1993.

HUSSAIN, H. A.; IFTIKHAR, K. 4f–4f hypersensitivity in the absorption spectra and NMR studies on paramagnetic lanthanide chloride complexes with 1,10-phenanthroline in non-aqueous solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 5, p. 1061-1074, 2003.

IMRAN, M. et al. Peculiar photoinduced properties of water-soluble, early lanthanide(III) porphyrins. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 52, n. 0, p. 60-63, 2015.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: 2004.

JAGADEESWARI, S.; PARAMAGURU, G.; RENGANATHAN, R. Synthesis and characterization of free base and metal porphyrins and their interaction with CdTe QDs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, n. 0, p. 104-112, 2014.

Ji, L. N.; LIU, M.; HSIEH, A. K. Syntheses and characterization of some porphyrins and metalloporphyrins. **Inorganica Chimica Acta**, v. 178, n. 1, p. 59-65, 1990.

JIANG, J. et al. The preparation and characterization of monomeric lanthanide tetraphenylporphyrin crystals, [Ln(tpp)acac · 3TCB · 8H₂O] (Ln = Gd, Sm). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, n. 1-2, p. 363-366, 1995.

KADISH, K. M.; RIFFARD, S. A kinetic study of the demetalation reaction of (5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)mercury(II) in the presence of imidazole. **Inorganica Chimica Acta**, v. 74, n. 0, p. 143-148, 1983.

KHALIL, G. E. et al. NIR luminescence of gadolinium porphyrin complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 435, n. 1-3, p. 45-49, 2007.

KILIAN, K.; PYRZYŃSKA, K. Spectrophotometric study of Cd(II), Pb(II), Hg(II) and Zn(II) complexes with 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxylphenyl)porphyrin. **Talanta**, v. 60, n. 4, p. 669-678, 2003.

KIM, E. J. et al. Synthesis of stable monoporphyrinate lanthanide(III) complexes without ancillary ligands. **Chem Commun (Camb)**, v. 48, n. 45, p. 5611-3, 2012.

KUNKELY, H.; VOGLER, A. Photodemetalation of silver(II) tetraphenylporphyrin. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 4, p. 479-481, 2007.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5ª Ed. São Paulo: Blucher, 1999.

LI, Y. et al. Coordination and Metalation Bifunctionality of Cu with 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin: Toward a Mixed-Valence Two-Dimensional Coordination Network. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 14, p. 6401-6408, 2012.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. J. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 805-808, 2005.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. S. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MATHEW, S. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, 2014.

MELBY, L. R. et al. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5117-5125, 1964.

MERHI, A. et al. Linear porphyrin dimers with fluorenyl arms linked by an ethynyl bridge. **Tetrahedron**, v. 69, n. 34, p. 7112-7124, 2013.

MILGRON, L. R. The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. **Advanced Materials**, v. 9, n. 15, p. 1191-1192, 1997.

MIRONOV, A. F. Lanthanide porphyrin complexes. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n. 4, p. 333-351, 2013.

MOLYCORP, M. **A Lanthanide Lanthology; Part I**. Mountain Pass, CA, U.S.A.: Molycorp, Inc. 1993.

OBERDA, K. et al. A novel complex of zinc tetraphenylporphyrin with two dioxane molecules in a rare attachment. Crystal structure, spectroscopy and theoretical calculations. **Polyhedron**, v. 51, n. 0, p. 61-69, 2013.

PANIZ, C. G., D.; SCHMITT, G. C.; VALENTINI, J.; SCHOTT, K. L.; POMBLUM, V. J.; GARCIA, S. G. Physiopathology of vitamin B12 deficiency and its laboratorial diagnosis. **J. Bras. Patol. Med. Lab.**, v. 41, p. 323-34, 2005.

PAOLINI, T. B. **Investigação Fotoluminescente de Complexos Tetrakis(b-dicetonatos de terras raras)**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 2012.

PAPKOVSKY, D. B.; O'RIORDAN, T. C. Emerging applications of phosphorescent metalloporphyrins. **Journal of Fluorescence**, v. 15, n. 4, p. 569-584, 2005.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 2009.

PINTO, S. M. A. et al. Metalloporphyrin triads: Synthesis and photochemical characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.242, p. 59-66, 2012.

PUSHPAN, S. K. et al. Inverted porphyrins and expanded porphyrins: An overview. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences**, v. 114, n. 4, p. 311-338, 2002.

RADZKI, S. et al. Spectroscopic investigation of Tb(III) porphyrin in solid and solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 300–301, p. 439-442, 2000.

S. M. BRUNO, R. A. et al. Structural and photoluminescence studies of a europium(III) tetrakis(b-diketonate) complex with tetrabutylammonium, imidazolium, pyridinium and silica-supported imidazolium counterions. **Inorganic Chemistry**, v. 48 p. 4882–4895, 2009.

SAGA, Y.; HOJO, S.; HIRAI, Y. Comparison of demetalation properties between zinc chlorin and zinc porphyrin derivatives: Effect of macrocyclic structures. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 15, p. 5697-5700, 2010.

SAMPAIO, R. N. et al. Investigation of ground- and excited-state photophysical properties of 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphyrin with ruthenium outlying complexes. **J Phys Chem A**, v. 116, n. 1, p. 18-26, 2012.

SCHMITT, F. G., P. ; SUSS-FINK, G. ; ANG, W. H. ; DYSON, P. J. ; JUILLERAT-JEANERET, L. ; THERRIEN, B. Ruthenium porphyrin compounds for photodynamic therapy of cancer. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 1811-1816, 2008.

SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVERSTEIN, R. M. W., F. X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 6ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

SIMPLICIO, F. I.; MAIONCHI, F.; HIOKA, N. Photodynamic therapy: Pharmacological aspects, applications and news from medications development. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 801-807, 2002.

SONG, M.-J. et al. Electrochemical serotonin monitoring of poly(ethylenedioxythiophene):poly(sodium 4-styrenesulfonate)-modified fluorine-doped tin oxide by predeposition of self-assembled 4-pyridylporphyrin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, n. 0, p. 411-416, 2014.

SPELLANE, P. J. et al. Porphyrins .40. Electronic-spectra and 4-orbital energies of free-base, zinc, copper, and palladium "tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 386-391, 1980.

SPYROULIAS, G. A.; SIOUBARA, M. P.; COUTSOLELOS, A. G. Cationic lanthanide monoporphyrinates with Sm, Eu, Gd and Tb, synthesis and spectroscopic properties in aqueous and non-aqueous media. **Polyhedron**, v. 14, n. 23-24, p. 3563-3571, 1995.

SUN, C. et al. Investigations on the demetalation of metalloporphyrins under ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 2, p. 501-505, 2011.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. 1. Manchester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2009.

WEI, X. et al. Thermal analysis study of 5,10,15,20-tetrakis (methoxyphenyl) porphyrins and their nickel complexes. **Thermochimica Acta**, v. 440, n. 2, p. 181-187, 2006.

WIJESEKERA, T. P.; DOLPHIN, D. Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry. **ChemInform**, v. 26, n. 34, 1995.

WONG, W.; ZHU, X.; WONG, W. Synthesis, structure, reactivity and photoluminescence of lanthanide(III) monoporphyrinate complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 17-20, p. 2386-2399, 2007.

ZHENG, W. Q. et al. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 153-157, 2008.

ZHU, X.-J. et al. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Some Gadolinium(III) Porphyrinate Complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 22, p. 3314-3320, 2011.