



Sara Filipa Guerreiro Silva

INTERAÇÕES DE PORFIRINAS ANIÓNICAS COM TENSIOATIVOS CATIÓNICOS: DDAB, DTAB E GEMINIS

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Sara Filipa Guerreiro Silva

INTERAÇÕES DE PORFIRINAS ANIÓNICAS COM TENSIOATIVOS CATIÓNICOS

DDAB, DTAB e Geminis

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química
Área de especialização em Controle de Qualidade e Ambiente

Professor Doutor Artur J. M. Valente

Professora Doutora Marta Pineiro Gomez

Setembro de 2016

Universidade de Coimbra

*“It doesn't matter how slowly you go
as long as you don't stop.”*

Confúcio

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Doutor Artur J. M. Valente e à Prof. Doutora Marta Pineiro Gomez pela orientação ao longo deste trabalho, por todos os ensinamentos que me transmitiram, por toda a ajuda e permanente disponibilidade. Obrigada por serem excelentes professores e um exemplo a seguir no futuro.

Ao Prof. Doutor Eduardo Marques, da Universidade do Porto, pela cedência dos tensioativos do tipo gemini.

Ao Doutor Rui Brito e ao Pedro Cruz o meu obrigada pela colaboração nos estudos de RMN. Agradeço à mestre Sílvia Gramacho por toda a disponibilidade, ajuda e positivismo que sempre demonstrou.

A ambos os grupos que integrava agradeço todo o espírito de entreatajuda, o acolhimento e a diversão, que nunca precisou ser posta de parte enquanto se trabalhava. Irei guardar sempre com carinho todos os momentos que vivemos e os laços que criámos. Não posso deixar de agradecer de forma mais particular à Márcia e ao Ricardo por todo o apoio, amizade e paciência demonstrados. À Dona Lurdes agradeço todas as confidências, bem como a generosidade, lealdade e simpatia que tanto a caracterizam.

Aos meus amigos e colegas de curso tenho a agradecer o apoio que me deram em todas as situações e o facto de sempre terem acreditado em mim, assim como todos os momentos de alegria e diversão que partilhámos. De forma especial, agradeço à Kika, à Luísa, à Mariana e à Nélia. Obrigada por todas as palavras de incentivo e carinho, todo o companheirismo, amizade, o apoio incondicional e todos os momentos inesquecíveis que vivemos ao longo desde percurso.

Aos meus amigos de sempre tenho a agradecer a todos os anos de vivência em comum, nos quais sempre estiveram a meu lado nos melhores e piores momentos. Obrigada por termos aprendido juntos o significado da amizade.

Um obrigado especial ao Damien por ser a pessoa especial e única que é, por ser o meu pilar ao longo destes 6 anos, por nunca me deixar desistir e acreditar sempre em mim. Obrigada por estares sempre a meu lado em todos os momentos.

Um enorme obrigada aos meus pais, pelo carinho, pela compreensão, pela educação e por todos os sacrifícios que fizeram e continuam a fazer por mim. Obrigada por nunca me deixarem desistir, me ensinarem a lutar pelo que quero e por me protegerem mesmo estando tão longe. Sem o vosso apoio nunca seria possível chegar até aqui. Ao meu irmão agradeço tudo o que sempre fez por mim, pela amizade e carinho, e por ser um exemplo para mim. Ao meu sobrinho Rafael por neste último ano me ter proporcionado tamanha alegria com o seu nascimento.

Agradeço também à minha restante família, em especial à minha avó, por sempre cuidar de mim, pela educação que me proporcionou, por sempre me proteger e ser uma segunda mãe.

A todos o meu sincero agradecimento.

Índice

Índice de Figuras.....	IX
Abreviaturas.....	XIII
Resumo	XV
Abstract.....	XVII
Capítulo I – Introdução.....	3
1.1 Macro ciclos Tetrapirrólicos.....	3
1.1.1 Síntese de porfirinas <i>meso</i> -substituídas.....	8
1.1.2 Agregados porfirínicos.....	11
1.2 Tensioativos	12
1.2.1 Tensioativos catiónicos.....	15
1.2.2 Modelos termodinâmicos do processo de micelização.....	18
1.3 Interações entre Porphirinas e Tensioativos.....	21
Capítulo II – Resultados e Discussão.....	25
2.1 Síntese de Macro ciclos Tetrapirrólicos	25
2.2 Estudo das interações entre porfirinas e tensioativos	31
2.2.1 Estudo da interação entre porfirinas com grupos sulfonato e DDAB	31
2.2.2 Estudo da interação entre a porfirina com grupos sulfonilo e tensioativos.....	39
2.2.3 Condutibilidade.....	58
Capítulo III – Conclusão	67
Capítulo IV – Experimental.....	71

4.1	Reagentes e Solventes	71
4.2	Instrumentação	72
4.3	Síntese de porfirinas	73
4.4	Métodos Espectroscópicos.....	77
4.4.1	Espectroscopia de absorção ultravioleta-vísivel.....	77
4.4.2	Espectroscopia de emissão de fluorescência	79
4.4.3	Condutibilidade	80
	Referências	81

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura geral de uma porfirina.....	3
Figura 1.2 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo a Fisher. ³	4
Figura 1.3 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo a IUPAC. ⁴	4
Figura 1.4 – Espectro de absorção típico de uma porfirina.	5
Figura 1.5 – Sistema de eixos cartesianos para o estudo de porfirinas de base livre e representação esquemática das transições eletrônicas possíveis de acordo com o modelo de Gouterman.	6
Figura 1.6 – Tipos de espectros e intensidades relativas atribuídos às bandas Q de porfirinas. Adaptado da referência ⁵	6
Figura 1.7 – Esquema resumo dos métodos de síntese da <i>meso</i> -tetraaifenilporfirina.....	9
Figura 1.8 – Estrutura molecular da H ₂ TPPS ₄	10
Figura 1.9 – Geometria dos agregados: a) tipo J e b) tipo H.	11
Figura 1.10 – Representação esquemática de diferentes tipos de tensoativos: a) convencional; b) bola; c) gemini.	13
Figura 1.11 – Representação esquemática do processo de formação de micelas.....	14
Figura 1.12 – Representação esquemática da estrutura do brometo de dodeciltrimetilamônio e do brometo de didodecildimetilamônio.	15
Figura 1.13 – Representação esquemática de tensoativos geminis, a) 12-2-12 e b) 12-10-12.....	17
Figura 1.14 – Fração de tensoativo que incorpora a micela, <i>dNSN/dST</i> , versus a concentração de tensoativo total, <i>ST</i> . Adaptado da referência ⁵⁷	19
Figura 2.1 – Espectro de RMN ¹ H da porfirina 2.9.....	29
Figura 2.2 – Espectro de absorção da H ₂ TPPS ₄ ⁴⁻ no intervalo de concentrações 0,050 a 0,001 mM em solução aquosa, e respectiva ampliação das bandas Q.	32
Figura 2.3 – Espectro de absorção da H ₂ TPPS ₄ ⁴⁻ em solução aquosa, com concentração 0,5 mM.....	33
Figura 2.4 – Espectro de emissão de fluorescência da H ₂ TPPS ₄ ⁴⁻ em solução aquosa, no intervalo de concentrações 0,050 a 0,002 mM.	33
Figura 2.5 – Espectro de absorção do sistema H ₂ TPPS ₄ ⁴⁻ 0,01 mM + DDAB, concentração de DDAB entre 0,0005 a 0,005 mM e ampliação das bandas Q.	34

Figura 2.6 – Espectro de absorção do sistema $H_2TPPS_4^{4-}$ 0,01mM + DDAB, concentração de DDAB entre a) 0,002 a 0,024 mM e b) 0,005 a 0,047 mM.	35
Figura 2.7 – Espectro de absorção da $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ no intervalo de concentrações 0,051 a 0,001 mM em solução aquosa e ampliação das bandas Q.	36
Figura 2.8 – Espectro de emissão de fluorescência da $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ no intervalo de concentrações 0,051 a 0,001 mM em solução aquosa.....	37
Figura 2.9 – Espectro de absorção do sistema $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ 0,01mM + DDAB, concentração de DDAB entre 0,0100 a 0,004 mM e ampliação das bandas Q.....	38
Figura 2.10 – Espectro de absorção do sistema $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ 0,01 mM + DDAB, concentração de DDAB entre a) 0,002 a 0,024 mM e b) 0,005 a 0,047 mM.	39
Figura 2.11 – Exemplos das várias soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM + DTAB.....	40
Figura 2.12 – Espectro de absorção da $H_2TPPS_4^{2-}$ em solução aquosa, com concentração 0,05 mM	41
Figura 2.13 – Espectro de absorção do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,05mM + DTAB, concentração de DTAB entre 0,75 a 2,98 mM.	42
Figura 2.14 – Espectro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e DTAB, concentração de DTAB entre 3,71 a 15,68 mM.	43
Figura 2.15 – Espectro de emissão fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM + DTAB, concentração de DTAB entre 2,24 a 15,68 mM.	44
Figura 2.16 – Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + DTAB antes de centrifugar.....	44
Figura 2.17 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 2,23 a 7,32 mM.	45
Figura 2.18 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 8,69 a 10,09 mM.	46
Figura 2.19 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 10,78 a 15,55 mM.	47
Figura 2.20 – Espectro de emissão de fluorescência das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e DTAB, a) concentração de DTAB entre 2,22 mM a 10,09 mM e b) concentração de DTAB entre 10,78 mM a 15,55 mM.....	48
Figura 2.21 – Espectro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,07 a 0,82 mM.	49
Figura 2.22 – Espectro de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM e 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,07 mM a 0,82 mM.	49

Figura 2.23 – Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + 12-2-12, por ordem decrescente de concentração de 12-2-12, antes de centrifugar.	50
Figura 2.24 - Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,5 mM 12-2-12, concentração de 12-2-12 entre a) 0,11 a 0,19 mM e b) 0,22 a 0,29 mM.	51
Figura 2.25 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-2-12, concentração de 12-2-12 entre 0,33 a 0,78 mM.	52
Figura 2.26 – Espectro de emissão de fluorescência das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,15 a 0,78 mM.	53
Figura 2.27 – Espectro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-10-12, concentração de tensoativo entre 0,06 a 0,69 mM.	54
Figura 2.28 - Espectro de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM e 12-10-12, concentração de tensoativo entre 0,06 a 0,69 mM	54
Figura 2.29 - Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-10-12, por ordem decrescente de concentração de 12-10-12.	56
Figura 2.30 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + 12-10-12, concentração de 12-10-12 entre 0,15 a 0,26 mM.	57
Figura 2.31 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + 12-10-12, concentração de 12-10-12 entre 0,35 a 0,63 mM.	57
Figura 2.32 – Efeito da variação da temperatura na condutibilidade das soluções aquosas de DTAB, a 283,15, 293,15 e 313,15 K.	59
Figura 2.33 – Efeito da adição de 0,5 mM de H_2TPPS_4 na condutibilidade das soluções aquosas de DTAB, a 283,15, 293,15 e 313,15 K.	60
Figura 4.1 – Diagrama de Jablonski.....	79

Abreviaturas

BF₃ – Trifluoreto de boro

cmc – concentração micelar crítica

DDAB – Brometo de Didodecildimetilamónio

DDQ – 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona

DTAB – Brometo de Dodeciltrimetilamónio

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

H₂TPPS₄ – 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonilfenil)porfirina

IUPAC – *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MW – Micro-ondas

m/z – razão massa/carga

Na₄H₂TPPS₄ – 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio

Na₄H₂TPPS₃NH₂ – 5,10,15-tris(4-sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio

R_f – Fator de Retenção

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T_k – Temperatura de Kraft

TFA – Ácido Trifluoroacético

TLC – Cromatografia em Camada Fina

TPP – meso-Tetrafenilporfirina

TPPNH₂ – 5,10,15-trifenil-20-(3-aminofenil)porfirina

UV-Vis – Ultravioleta-Vísivel

Resumo

O conhecimento do mecanismo e das diferentes propriedades envolvidas nas interações entre porfirinas aniónicas e tensoativos catiónicos é fundamental nas áreas que utilizam estas espécies, por exemplo na medicina, possibilitando a otimização dos processos já existentes ou mesmo o desenvolvimento de novas aplicações.

O trabalho que deu origem a esta dissertação iniciou-se com a síntese de porfirinas aniónicas simétricas e assimétricas. A *meso*-tetrafenilporfirina foi sintetizada através de um método utilizando irradiação micro-ondas. Na síntese da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio e da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina utilizou-se como precursor a *meso*-tetrafenilporfirina que sofreu uma reação de clorossulfonação seguida de hidrólise, permitindo a introdução de grupos aniónicos nas porfirinas. A síntese da porfirina assimétrica 5,10,15-tris(sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio realizou-se através da reação da mistura de aldeídos com pirrol sob irradiação micro-ondas e, posteriormente, a introdução dos grupos aniónicos através da reação de clorossulfonação seguida de hidrólise.

A segunda parte desta dissertação, centrada na interação dos tensoativos brometo de didodecildimetilamónio, brometo de dodeciltrimetilamónio e geminis, 12-2-12 e 12-10-12, com as porfirinas sintetizadas foi estudada através de espectroscopia de Ultravioleta-Vísivel e emissão de fluorescência. O efeito da presença de porfirinas nas propriedades de micelização do tensoativo foi avaliado através de condutibilidade elétrica.

O estudo da interação do sal de sódio das porfirinas 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio e 5,10,15-tris(sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina em solução aquosa de baixa concentração com o tensoativo brometo de didodecildimetilamónio não revelou a formação de agregados porfirínicos nem a alteração significativa das propriedades espectroscópicas das porfirinas.

Na interação dos surfatantes brometo de dodeciltrimetilamónio, 12-10-12 e 12-2-12 com a 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina observou-se a formação de agregados J e H, a neutralização da porfirina e a separação dos agregados. De entre os tensioativos estudados, o gemini 12-10-12, mostrou-se mais eficaz no processo de desagregação.

Por último, recorreu-se à condutibilidade elétrica com o objetivo de avaliar de que forma a presença da 5,10,15-tris(sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina afeta as propriedades de micelização, como a *cmc* ou o grau de dissociação dos contra-íões na micela, do brometo de dodeciltrimetilamónio.

Abstract

The knowledge about the mechanism and different properties involved in the interactions between cationic surfactants and anionic porphyrins is essential in areas that use these species, for example in medicine, enabling the optimization of existing processes or the development of new applications.

In this work we present the synthesis of symmetric and asymmetric anionic porphyrins. The *meso*-tetraphenylporphyrin was synthesized under microwave irradiation. The synthesis of the 5,10,15,20-*tetrakis*(4-sulfonatophenyl)porphyrin tetrasodium salt and 5,10,15,20-*tetrakis*(4-sulfonylphenyl)porphyrin, was achieved by chlorosulfonation reaction of followed by hydrolysis, of *meso*-tetraphenylporphyrin allowing the introduction of anionic groups in the porphyrin. The synthesis of the asymmetric 5,10,15-tris(4-sulfonatophenyl)-20-(3-aminophenyl)porphyrin tetrasodium salt occurred by reacting a mixture of aldehydes with pyrrole under microwave irradiation, subsequently, introduction of anionic groups by chlorosulfonation reaction followed by hydrolysis.

The second part of this dissertation focused on the interaction of the surfactants didodecyldimethylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide and geminis, 12-2-12 and 12-10-12, and the synthesized porphyrins with, studied by UV-Visible and fluorescence emission spectroscopies. The effect of the presence of porphyrins in the micellization properties of surfactants was evaluated by electric conductometry.

The study of the interactions between the porphyrin 5,10,15,20-*tetrakis*(4-sulfonatophenyl)porphyrin tetrasodium salt and 5,10,15-tris(4-sulfonatophenyl)-20-(3-aminophenyl)porphyrin tetrasodium salt with didodecyldimethylammonium bromide didn't disclose the formation of porphyrin aggregates or significant changes in spectroscopic properties of porphyrins.

In the interaction between surfactants dodecyltrimethylammonium bromide, 12-2-12 and 12-10-12 with 5,10,15,20-*tetrakis*(4-sulfonylphenyl)porphyrin was observed the formation of J and H

aggregates, the neutralization of porphyrin and separation of aggregates. Among the studied surfactants, the gemini 12-10-12 showed to be more effective in the disaggregation process.

We used the electric conductometry in order to study how the presence of 5,10,15-tris(sulfonatophenyl)-20-(3-aminophenyl)porphyrin affects the micellization properties, such as critical micelle concentration or dissociation degree of dodecyltrimethylammonium bromide.

Capítulo I

Introdução

1.1 Macroциclos Tetrapirrólicos

As porfirinas são uma classe de compostos que pertencem ao grupo dos macroциclos tetrapirrólicos. Abundantes na natureza, têm uma incontestável importância no metabolismo dos organismos vivos. As porfirinas possuem, também, importantes funções como sítios ativos em diversos processos biológicos, tais como na ligação e transporte de oxigênio (mioglobina e hemoglobina), fotossíntese (clorofila) e transferência de elétrões (citocromo c). Esta diversidade de funções biológicas desempenhada pelos compostos porfirínicos revela que, através de pequenas alterações na sua estrutura base, se obtêm propriedades e, conseqüentemente, aplicações distintas.^{1,2}

Os macroциclos tetrapirrólicos, como o nome indica, são compostos cíclicos formados por quatro unidades de pirrol unidas entre si por pontes metilénicas (Figura 1.1).

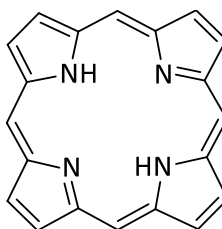


Figura 1.1 – Estrutura geral de uma porfirina.

Atualmente, existem dois sistemas de nomenclatura para os macroциclos tetrapirrólicos: um proposto por H. Fisher durante as décadas dos anos vinte e trinta, e outro, mais recente, proposto pela IUPAC.^{3,4} Na nomenclatura de Fisher, o macroциclo tetrapirrólico conjugado toma o nome de

porfirina, os anéis pirrólicos são designados por A, B, C e D, as pontes metilénicas por posições *meso* e as posições periféricas por posições β . As posições β pirrólicas são numeradas de 1 a 8 e as posições *meso* são designadas pelas letras gregas α , β , γ e δ (Figura 1.2).³ Este autor adotou ainda nomes triviais para um grande número destes compostos, relacionados com a função ou a fonte natural dos mesmos.

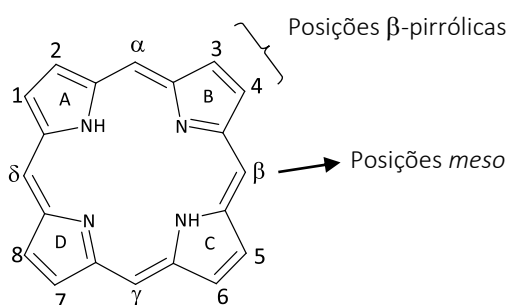


Figura 1.2 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo a Fisher.³

A IUPAC, na década de oitenta, devido ao desenvolvimento da química de porfirinas, implementou uma nova nomenclatura sistemática para este tipo de compostos, na perspetiva de facilitar a comunicação interdisciplinar e diminuir a necessidade da utilização de nomes triviais. Assim, seguindo as recomendações IUPAC para macrociclos tetrapirrólicos, os carbonos são numerados de 1 a 20 e os azotos pirrólicos de 21 a 24 (Figura 1.3). Quando o macrociclo é substituído, os grupos substituintes são referenciados pelo número do átomo de carbono ao qual se encontram ligados e ordenados alfabeticamente, sendo os números dos carbonos dos grupos substituintes representados em expoente.⁴

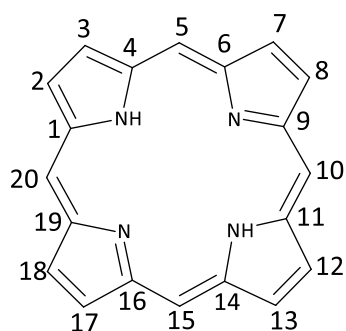


Figura 1.3 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo a IUPAC.⁴

Uma das características importantes das porfirinas é o sistema altamente conjugado do anel porfirínico, constituído por 22 eletrões π ; no entanto, apenas 18 deles estão em ressonância, de acordo com a regra de Huckel para a aromaticidade.^{1,2,5}

A conjugação e a aromaticidade do macrociclo porfirínico influenciam as suas propriedades físico-químicas. Devido ao elevado grau de conjugação que apresentam, as porfirinas são compostos altamente corados e fluorescentes, exibindo espectros de absorção e de emissão de fluorescência bastante característicos. As técnicas espectroscópicas de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e de emissão de fluorescência são técnicas normalmente utilizadas para a deteção e caracterização das porfirinas.^{1,6} As porfirinas de base livre apresentam um espectro de absorção caracterizado por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e é constituído por uma banda de absorção de forte intensidade situada no intervalo entre 400 a 450 nm que resulta da deslocalização dos 18 eletrões π , denominada por banda Soret (ou banda B) e por um conjunto de quatro bandas de menor intensidade localizadas entre 500 a 650 nm denominadas por bandas Q, enumeradas por ordem crescente de comprimento de onda por IV, III, II, I (Figura 1.4).^{1,2,6}

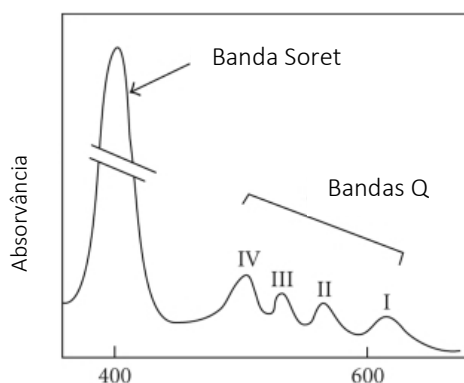


Figura 1.4 – Espectro de absorção típico de uma porfirina.

Os espectros eletrónicos de absorção de porfirinas, são explicados pelo modelo das quatro orbitais de fronteira proposto por Gouterman⁷, no qual as bandas correspondem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ entre duas orbitais HOMO (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital) designadas por b_1 e b_2 e duas orbitais LUMO (do inglês Lowest Occupied Molecular Orbital) designadas por c_1 e c_2 . De acordo com o autor, essas transições são polarizadas ao longo dos eixos x e y do anel porfirínico e pode considerar-se que as transições B_x , B_y , Q_x e Q_y , ocorrem sobre esses eixos (Figura 1.5). As transições entre as orbitais $b_1 \rightarrow c_1$ e $b_1 \rightarrow c_2$ originam respetivamente as bandas Q_y e Q_x , e as transições $b_2 \rightarrow c_1$ e $b_2 \rightarrow c_2$ as bandas B_x e B_y .^{5,7}

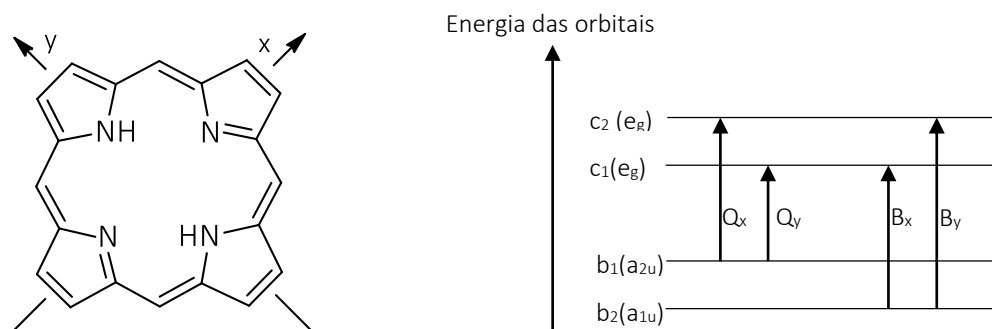


Figura 1.5 – Sistema de eixos cartesianos para o estudo de porfirinas de base livre e representação esquemática das transições eletrônicas possíveis de acordo com o modelo de Gouterman.

As transições entre o nível vibracional zero do estado fundamental e o nível vibracional zero do estado excitado, originam bandas que podem ser denominadas por $B_x(0,0)$, $B_y(0,0)$, $Q_x(0,0)$ e $Q_y(0,0)$. Porém, associadas às transições Q, podem surgir duas transições, $Q_x(1,0)$ e $Q_y(0,1)$ relativas às transições eletrônicas para níveis vibracionais mais elevados. Assim, de acordo com esta análise, deviam aparecer no espectro de absorção de uma porfirina de base livre duas bandas B. No entanto, experimentalmente, o espectro apenas apresenta uma banda deste tipo, uma vez que as transições B_x e B_y têm uma diferença energética mínima, levando ao aparecimento de uma única banda, ligeiramente alargada.⁷

Da observação experimental, verifica-se que a intensidade das bandas Q dos espectros de absorção UV-Vis de porfirinas de base livre é variável, dependendo da presença de diferentes grupos substituintes no anel porfirínico. De acordo com as intensidades relativas das bandas Q, os espectros de absorção podem ser classificados em quatro tipos: *etio*, *rhodo*, *oxorhodo* e *filo*, Figura 1.6.⁵

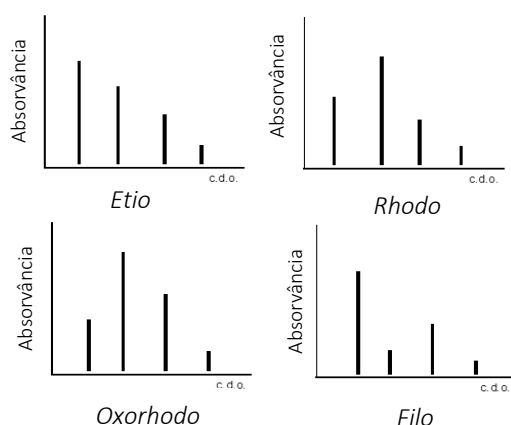


Figura 1.6 – Tipos de espectros e intensidades relativas atribuídos às bandas Q de porfirinas. Adaptado da referência⁵.

Este fenômeno foi extensamente estudado e descrito por Gouterman, tendo concluído que estas diferenças nos espectros se devem à natureza e posição dos substituintes no macrociclo porfirínico.

As porfirinas obedecem à regra de Kasha⁸ e, de acordo com esta regra, após a excitação do estado singuleto fundamental (S_0) para um estado excitado (S_n), todos os estados excitados perdem a sua energia de forma não radiativa até atingirem o estado S_1 , a partir do qual podem emitir. Quando uma molécula se encontra no estado excitado S_1 , e desativa a sua energia na forma de luz ao transitar para um nível vibracional do estado fundamental S_0 , ocorre um fenômeno denominado por fluorescência. Esta transição, caso ocorra por emissão de fluorescência, é realizada entre o nível vibracional mais baixo do estado excitado S_1 para o nível vibracional mais baixo do estado fundamental S_0 , originando uma banda $Q(0,0)$, que, no respetivo espectro de fluorescência, é identificada como a banda de maior energia. As transições que se verificam para níveis vibracionais superiores do estado eletrónico fundamental dão origem a bandas designadas por $Q(0,n)$, onde n representa o estado vibracional do estado fundamental para o qual se dá a transição ($n=0,1,2,\dots$).⁹ Assim, o espectro de fluorescência das porfirinas apresenta bandas típicas de fluorescência com dois picos emissivos $Q(0,0)$ e $Q(0,1)$ e seguem a regra do espelho relativamente às bandas de absorção.⁶

Os compostos porfirínicos podem sofrer reações no interior ou na periferia do anel, nas posições β -pirrólicas e nas posições *meso*. No interior do anel, os átomos de azoto são excelentes na coordenação de catiões metálicos formando metaloporfirinas. Também podem ocorrer reações ácido-base, onde o grupo -NH poderá desprotonar na presença de uma base (ou protonar na presença de um ácido). Nas posições periféricas do macrociclo podem ocorrer reações de substituição eletrofílica ou nucleofílica, reações de ciclo-adição, redução ou oxidação. Estas modificações na estrutura das porfirinas podem causar sensíveis alterações no número, na intensidade e na posição das bandas do espectro de absorção.^{1,2}

Como supracitado, as porfirinas possuem uma estrutura muito versátil, que possibilita a introdução de grupos substituintes, responsáveis pela modulação das suas propriedades físico-químicas. A consciência da importância destas em processos biológicos essenciais tem conduzido e estimulado a investigação das já existentes na natureza e a síntese de novos macrociclos porfirínicos sintéticos. As porfirinas sintéticas têm sido utilizadas em áreas tão diversas como a química supramolecular¹⁰⁻¹², novos materiais^{13,14}, sensores químicos^{15,16}, células fotovoltaicas^{17,18}, catálise^{19,20} e na medicina^{21,22}.

1.1.1 Síntese de porfirinas *meso*-substituídas

As porfirinas substituídas nas posições *meso* podem ser sintetizadas por vários métodos, porém existem dois mais utilizados^{23,24}: a síntese total dos compostos – condensação, ciclização e oxidação – num só processo reacional^{25–27}, ou a síntese em dois processos reacionais separados – os passos de condensação e ciclização ocorrem no primeiro processo e o passo de oxidação dá-se no segundo processo reacional^{28–30}. No entanto, se na reação de condensação for usada uma mistura de aldeídos obtêm-se porfirinas assimétricas.

A primeira síntese de porfirinas simétricas através da reação de condensação de pirrol com aldeídos foi descrita por Rothemund, em 1935.²⁵ Em 1941, este descreveu a síntese da *meso*-tetrafenilporfirina (TPP, *tetraphenylporphyrin*) a partir da reação de condensação do benzaldeído com o pirrol, durante 48 horas a uma temperatura de 220 °C, em atmosfera inerte e utilizando piridina como solvente.^{25,31,32} Apesar deste método ser bastante simples, os produtos eram obtidos com rendimentos muito baixos (inferiores a 9%) e, normalmente, as porfirinas encontravam-se contaminadas com a correspondente clorina.

Nos anos 60, Adler e Longo, apresentaram aperfeiçoamentos no método proposto por Rothemund, ao realizarem a reação de condensação em meio ácido, em condições aeróbias.^{33,34} Esta estratégia permitiu obter melhores rendimentos ($\approx 20\%$), no entanto, a contaminação com as clorinas correspondentes persistia.

Entre 1979 e 1987, Lindsey e os seus colaboradores desenvolveram uma nova metodologia de duas etapas sintéticas.^{29,35} A primeira etapa consistia na formação do porfirinogénio, através da condensação do pirrol com o aldeído, na presença de um catalisador ácido (BF_3 ou TFA) num solvente clorado e sob atmosfera inerte, e a segunda etapa consistia na oxidação do porfirinogénio, por ação de um agente oxidante (DDQ ou *p*-cloranil), originando a correspondente porfirina. As desvantagens deste método passam pela necessidade da utilização de elevadas quantidades de solventes clorados, oxidantes caros e o recurso a técnicas cromatográficas, dispendiosas e demoradas, para purificar a porfirina.

No sentido de colmatar as limitações que os outros métodos apresentavam, Rocha Gonsalves *et al.*, em 1991, desenvolveram novas condições para a síntese de porfirinas num único passo promovendo a reação numa mistura de ácido acético ou ácido propiónico e nitrobenzeno.²⁷ O nitrobenzeno atua como oxidante, permitindo a oxidação do porfirinogénio à respetiva porfirina, evitando a formação da clorina. Este método é conhecido na literatura como método do

nitrobenzeno e apresenta vantagens importantes, pois a porfirina cristaliza diretamente no meio reacional com elevado grau de pureza.

Em alternativa ao método convencional, foi recentemente publicado por Pineiro *et al* um método de síntese de porfirinas sob irradiação de micro-ondas. Este método de síntese apresenta algumas vantagens importantes como a diminuição do tempo de reação, a prevenção de reações secundárias, o aumento do rendimento e uma diminuição dos custos e do impacto ambiental, pois é utilizado um volume mínimo de solvente.³⁶

Em 2014, Pereira *et al.*, desenvolveram um método para a síntese sustentável de porfirinas que utiliza a tecnologia de micro-ondas e a água como solvente.³⁷ A água, quando submetida a irradiação de micro-ondas (MW) e a uma temperatura de 473 K, atinge pressões superiores a 16 bar, sendo capaz de agir como catalisador, sem o uso de solventes orgânicos e oxidantes, na síntese de porfirinas *meso*-substituídas.

Na Figura 1.7 encontram-se resumidos os métodos de síntese da *meso*-tetrafenilporfirina discutidos anteriormente, assim como as suas diferentes condições reacionais.

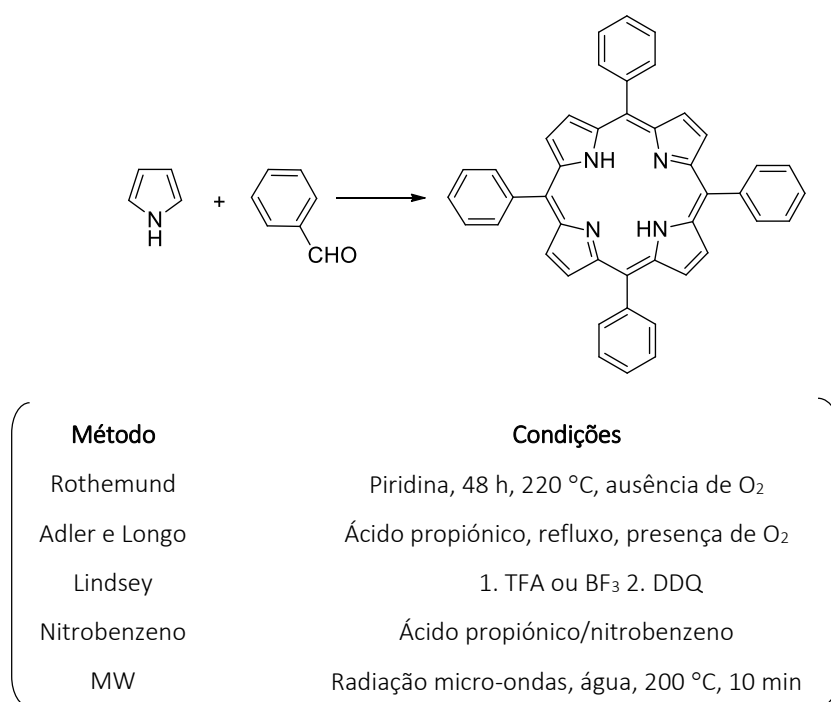


Figura 1.7 – Esquema resumo dos métodos de síntese da *meso*-tetrafenilporfirina.

As aplicações cada vez mais diversificadas de derivados porfirínicos em áreas que vão desde a catálise até à ciência biomédica requerem frequentemente modificações do macrociclo porfirínico para permitir a otimização das propriedades requeridas para cada aplicação.

As porfirinas aniônicas possuem características, como a alta afinidade e fototoxicidade, que têm despertado o interesse de muitos investigadores devido às suas possíveis aplicações, tais como fotossensibilizadores em terapia fotodinâmica^{5,38} e agentes antivirais contra o vírus da imunodeficiência humana^{39,40}. Estudos deste tipo de porfirinas e o DNA têm também sido alvo de interesse por parte dos investigadores pois tem uma considerável importância em aplicações médicas.^{41,42}

Os derivados porfirínicos podem ter carga negativa quando são introduzidos grupos ácidos, como o grupo carboxílico ou sulfónico. A síntese de porfirinas com grupos carboxílicos requer a introdução deste grupo funcional no aldeído ou no pirrol antes da síntese do macrociclo. Por outro lado, a introdução do grupo sulfónico pode ser feita após a síntese do macrociclo, facilitando a síntese e isolamento destes compostos, tornando esta a via mais utilizada para a síntese de porfirinas aniônicas.

A 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina (H_2TPPS_4), Figura 1.8, é uma das meso-tetrafenilporfirinas que tem vindo a ser usada em várias aplicações. A síntese desta porfirina pode ser feita através da síntese de TPP, pelo método convencional⁴³ ou sob irradiação de micro-ondas³⁷, seguida da reação de clorossulfonação e posterior hidrólise⁴⁴.

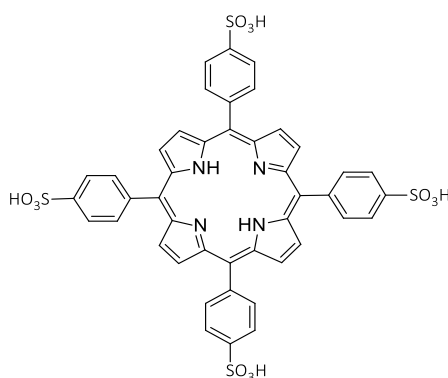


Figura 1.8 – Estrutura molecular da H_2TPPS_4 .

Neste trabalho, os métodos usados para a síntese de *meso*-tetrafenilporfirinas simétricas e assimétricas foram os descritos por Pineiro *et al.* e Pereira *et al.*, através da utilização de irradiação micro-ondas, optando assim por vias mais sustentáveis de síntese.

1.1.2 Agregados porfirínicos

A eficácia dos compostos porfirínicos depende do seu estado de agregação. Estes podem apresentar diferentes tipos de agregação, que dependem tanto de fatores intrínsecos⁴⁵ à porfirina como da presença ou ausência de carga no núcleo porfirínico, da natureza dos seus substituintes (porfirinas aniónicas apresentam maior tendência a formar agregados) e a posição onde ocorre a substituição (nas posições *meso* ou nas posições β -pirrólicas), assim como de fatores externos tais como o pH⁴⁶, o solvente utilizado⁴⁶, o meio iónico⁴⁷, a concentração da porfirina⁴⁸, e a temperatura. Por exemplo, a alteração do meio iónico ou a protonação da porfirina podem modificar o processo de formação de agregados, devido à alteração no tipo de interações intermoleculares existentes entre as moléculas.⁴⁹

Em diversos processos biológicos, as porfirinas podem existir quer na forma monomérica quer como agregados (sejam dímeros, trímeros, ou mais complexos).

As principais interações não covalentes e intermoleculares responsáveis pela formação de agregados são ligações por pontes de hidrogénio e interações eletrostáticas, Wan der Walls interações entre o sistema π , e o efeito hidrofóbico. A agregação modifica as características dos estados eletrónicos das porfirinas e, conseqüentemente, as suas características espectrais e energéticas, o que poderá ter importantes implicações nas diversas aplicações.⁵

Nas porfirinas verificam-se dois tipos de agregados moleculares, os agregados J, onde as moléculas estão dispostas lado a lado e os agregados do tipo H, onde as moléculas estão face a face (Figura 1.9).⁵⁰

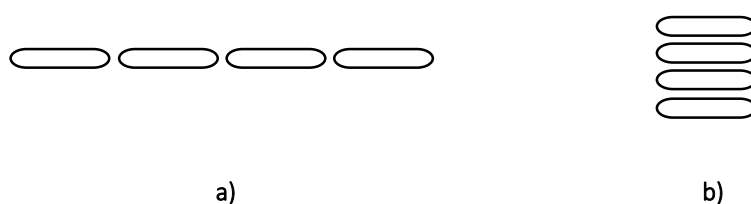


Figura 1.9 – Geometria dos agregados: a) tipo J e b) tipo H.

A formação de agregados é um processo reversível, sendo o equilíbrio afetado por alguns fatores físicos. A formação de agregados é favorecida pelo aumento da concentração e da fração molar de solvente no qual a porfirina é pouco solúvel, enquanto a formação de monómeros é favorecida pelo aumento da temperatura e do impedimento estérico.⁵

As porfirinas solúveis em água têm menor capacidade para se agregarem e são também capazes de atravessar a membrana celular, sendo por isso importante o estudo da interação de modelos de sistemas biológicos com porfirinas solúveis em água, em comparação com porfirinas hidrofóbicas.

A agregação da porfirina 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio ($\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_4$) tem sido extensivamente estudada. Vários autores têm demonstrado que sob condições apropriadas, que envolvem meios ácidos e forças iônicas elevadas, a $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_4$ forma agregados J e H.^{49,51,52}

1.2 Tensioativos

Os tensioativos são um grupo de moléculas de elevada importância devido à sua extensa aplicabilidade em diversas áreas da química. Estas moléculas fazem parte do nosso cotidiano, sendo muito utilizadas na indústria petrolífera e na indústria química, participando, por exemplo, na produção de cosméticos, produtos farmacêuticos, fibras, plásticos, detergentes, tintas e no processamento de alimentos.⁵³ Os tensioativos podem também ser encontrados em sistemas naturais, como por exemplo, em sistemas biológicos.

Os tensioativos, ou agentes ativos à superfície, são caracterizados pela sua tendência em adsorver nas superfícies e interfaces; num sistema interfacial ar-água, o tensioativo contribui de forma substancial para a redução da tensão superficial da água. Os tensioativos são moléculas anfifílicas, pois a sua estrutura consiste numa parte hidrofílica (referida como o grupo da cabeça), que é solúvel em água, e numa parte hidrofóbica (frequentemente denominada cauda) (Figura 1.10 a)). Contudo, dependendo das arquiteturas dos tensioativos, estes podem apresentar diferentes configurações entre a cauda apolar e a cabeça polar o que lhes confere diferentes características.⁵⁴ Assim, quando os tensioativos são constituídos por duas partes hidrofílicas separadas por uma cadeia hidrofóbica designam-se por bola, enquanto que os que possuem duas cabeças polares, cada uma com uma cauda apolar e ligadas por um grupo espaçador, são designados por geminis (Figura 1.10 b) e c)).^{55,56}

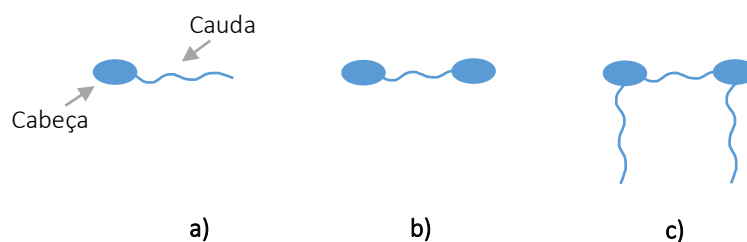


Figura 1.10 – Representação esquemática de diferentes tipos de tensoativos: **a)** convencional; **b)** bola; **c)** gêmeo.

A parte hidrofóbica de um tensoativo é constituída por uma ou mais cadeias alquílicas, podendo estas variar no seu grau de saturação, tamanho e comprimento. Este grupo é formado por uma estrutura equivalente de 6 a 18 grupos metílenos, e pode ser alifático, aromático ou uma mistura de ambos. O grupo de cabeça polar é geralmente fixo numa extremidade da cadeia hidrocarbonada e é esta que determina muitas vezes as suas propriedades.⁵⁴

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com o grupo de cabeça polar. Assim, existem quatro tipos diferentes de agentes tensoativos: aniónicos, catiónicos, não iónicos e zwitteriónicos. Nos tensoativos iónicos existe um grupo carregado, positiva ou negativamente, enquanto nos não iónicos a cabeça polar é neutra. Os tensoativos anfotéricos possuem no grupo hidrofílico igual número de grupos carregados positiva e negativamente.⁵⁴

Uma particularidade interessante observada nos tensoativos quando estes se encontram em solução, é a capacidade de ocorrer micelização. Quando as moléculas de tensoativo estão no estado livre são designadas por unímeros, podendo estes formar estruturas organizadas às quais chamamos micelas (Figura 1.11). A formação destes agregados é um processo espontâneo, sendo esta a forma de diminuir as interações não favoráveis entre o tensoativo e o solvente (água ou outro). Assim, quando a micela é formada num meio aquoso, a parte hidrofóbica agrupa-se no interior da micela, enquanto as extremidades hidrofílicas ficam direcionadas para o meio aquoso.⁵⁴

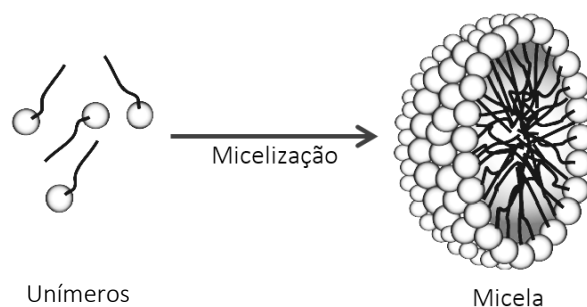


Figura 1.11 – Representação esquemática do processo de formação de micelas.

O efeito hidrofóbico é o fator mais importante para a organização do tensoativo em meio aquoso. O processo de agregação é caracterizado por uma variação de entalpia negativa, devido às significativas interações hidrofóbicas entre as caudas do tensoativo, e uma variação de entropia de micelização positiva, resultante da necessária reorganização das moléculas de água, na sequência do fenómeno de desidratação das cadeias hidrofóbicas. A dissolução de compostos hidrofóbicos no solvente aquoso é dificultada pela estabilidade da rede de ligações de hidrogénio da água, causando uma diminuição de entropia e também uma diminuição da estabilidade de todo o sistema. O efeito hidrofóbico que promove a agregação é assim controlado entropicamente.⁵⁷

A concentração de tensoativo a partir da qual ocorre a micelização é designada concentração micelar crítica (*cmc*), sendo uma propriedade intrínseca e característica de cada tensoativo. A *cmc* é influenciada por vários fatores, tais como a estrutura química, temperatura ou a presença de eletrólitos. Esta pode ser determinada por várias técnicas, tais como a condutibilidade elétrica, fluorescência, turbidez, tensão superficial ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Dependendo do tipo de tensoativo e das suas propriedades, existem diferentes formas e tamanhos que os agregados micelares podem apresentar, desde uma forma esférica, cilíndrica, lamelar, estrutura invertida ou um vesículo.⁵⁴

Os tensoativos iónicos possuem outra característica importante, a temperatura à qual a solubilidade de um tensoativo coincide com a sua *cmc*, denominada por temperatura de Krafft, T_k . Acima desta temperatura, a solubilidade do monómero aumenta até ao início do processo de micelização e os agregados passam a ser termodinamicamente estáveis. A solubilidade do tensoativo, abaixo da temperatura de Krafft, é determinada pela energia de rede da estrutura cristalina do tensoativo e pela entalpia de solvatação do sistema.⁵⁴

A compreensão do fenómeno de agregação dos agentes tensoativos é de grande importância, uma vez que o comportamento das suas moléculas e a sua interação com outros

solutos presentes em solução serão notoriamente diferentes caso o tensoativo se encontre na forma de monómeros ou na forma de micelas.

1.2.1 Tensoativos catiónicos

Os tensoativos catiónicos são a terceira maior classe de tensoativos. A sua grande maioria é constituída por grupos polares de amónio quaternário e aminas. As aminas só funcionam como tensoativo no seu estado protonado, não podendo por isso ser usadas para elevados valores de pH, enquanto os tensoativos de amónio quaternário não são sensíveis ao pH. A sua tendência em adsorverem fortemente em superfícies carregadas negativamente, tais como metais, membranas celulares ou fibras, torna-os um grupo de tensoativos com grande importância. Os tensoativos catiónicos são utilizados como agentes anticorrosivos, agentes dispersantes, amaciador de tecidos, bactericidas e agentes antissépticos em cosméticos.^{54,58} Têm também uma ampla aplicação na área da catálise de transferência de fase e na produção de catalisadores mesoporosos à base de sílica.⁵⁹

Os tensoativos catiónicos de cadeia dupla são mais ativos na superfície das interfaces do que os tensoativos homólogos de cadeia única. Aqueles são constituídos por duas cadeias alquílicas e um grupo de cabeça polar, e formam estruturas planares, vesículas e micelas invertidas. Ao longo da última década, este tipo de tensoativos tem atraído muita atenção, devido a algumas das suas propriedades únicas.^{60,61}

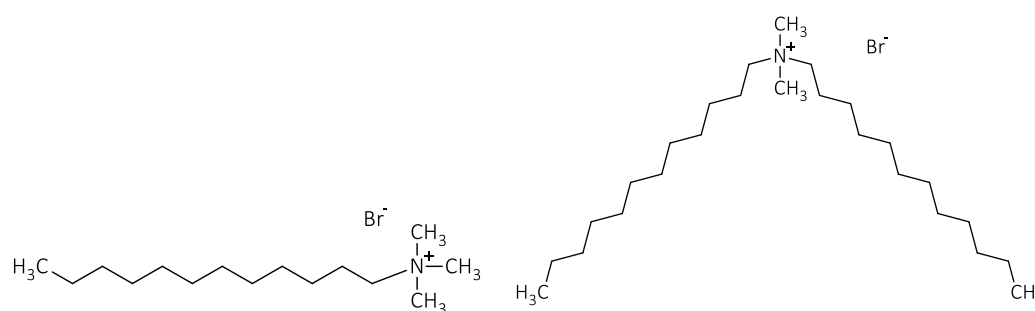


Figura 1.12 – Representação esquemática da estrutura do brometo de dodeciltrimetilamónio e do brometo de didodecildimetilamónio.

O brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB) é um tensoativo catiónico, constituído por um grupo polar de amónio quaternário e uma cadeia alquílica, e o brometo de didodecildimetilamónio

(DDAB) é o seu equivalente de cadeia dupla (Figura 1.12). Em solução aquosa, a 25 °C, o DTAB forma micelas acima da sua concentração micelar crítica ($cmc = 15 \text{ mM}$), enquanto o DDAB tem tendência a agregar em estruturas com curvatura próxima de zero, tais como vesículas ou estruturas lamelares.⁶¹⁻⁶³ O DDAB forma pequenos vesículos unilamelares em concentrações entre 0,012 e 0,086 mM, e a concentrações mais elevadas, entre 0,36 e 0,66 mM, formam-se lipossomas multilamelares.⁶³ A diferença na atividade de superfície entre estes dois tensoativos excede duas ordens de grandeza.^{58,61}

1.2.1.1 Tensioativos do tipo gemini

Os tensoativos catiónicos do tipo gemini são constituídos por duas caudas hidrofóbicas e dois grupos polares positivos ligados covalentemente entre si por um grupo espaçador.⁵⁵ Este grupo espaçador pode ser hidrófilico ou hidrofóbico, curto ou longo, rígido ou flexível.⁵⁴

Tensioativos geminis, quando comparados com os seus equivalentes monoméricos, possuem diferentes propriedades físico-químicas, que resultam da sua estrutura dimérica: são caracterizados por possuírem uma cmc menor, são mais eficientes na diminuição da tensão superficial da água, formam uma grande variedade de tipos de agregados em função da sua estrutura, possuem melhor capacidade de gelificação, melhor poder de solubilização e de dispersão.⁵⁵ Estas propriedades dos tensoativos gemini faz com que estes sejam utilizados e explorados para uma série de estudos e aplicações, incluindo cosméticos e formulações alimentares, modelos para membranas lipídicas, em veiculação de fármacos e material genético, entre outras.

Os tensoativos gemini do tipo dibrometo de alcanodiol- α,ω -bis(alquildimetilamónio) ou, simplesmente, dibrometo de bisquaternário de amónio, formados por duas caudas alquilquaternário de amónio, um grupo espaçador polimetileno e dois contra-íões brometo, têm sido os mais explorados.⁶⁴ Estas estruturas podem ser referidas como $n-s-n$, onde n e s correspondem ao número de carbonos da cauda e do espaçador alquílicos do tensoativo, respetivamente (Figura 1.13).

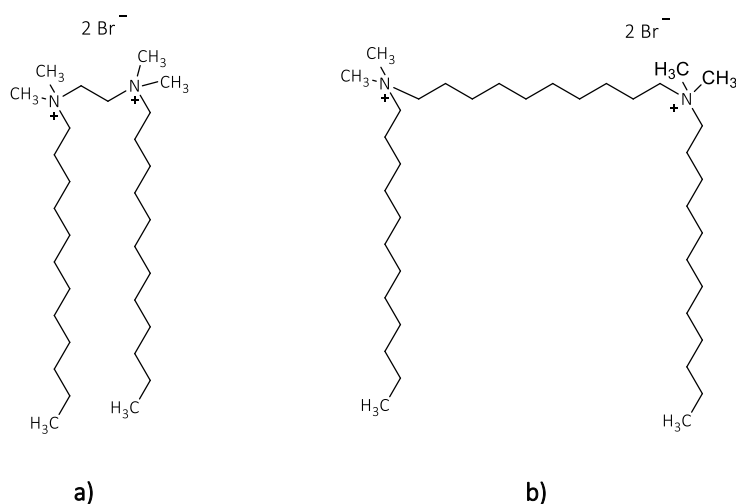


Figura 1.13 – Representação esquemática de tensoativos geminis, **a)** 12-2-12 e **b)** 12-10-12.

Em 1991, Zana e colaboradores investigaram a influência do tamanho da cauda hidrofóbica, bem como do espaçador, no comportamento interfacial dos tensoativos geminis do tipo dibrometo de bisquaternário de amônio.⁶⁵ Estes autores verificaram que existe uma variação na *cmc* com o aumento do número de átomos de carbono da cauda alquílica, tendo-se observado a mesma tendência para os homólogos monoméricos correspondentes; isto é, a *cmc* diminui com o aumento da cauda, *n*. A variação da *cmc* com o comprimento do grupo espaçador, *s*, é mais complexa, aumentando até atingir um máximo para *s* igual a cinco ou seis, a *n* constante. No entanto, para um número de átomos de carbono do espaçador superiores, podendo atingir valores de *s* entre dez e doze, verifica-se uma diminuição da *cmc*. Estes resultados foram justificados em termos da conformação e localização do espaçador na micela. Quando o grupo espaçador é inferior ou igual a seis átomos de carbono supõe-se que o espaçador, sendo ainda razoavelmente curto, esteja essencialmente localizado na superfície da micela, o que é energeticamente desfavorável. Contudo, quando o grupo espaçador tem mais do que oito átomos de carbono, presume-se que o espaçador, sendo suficientemente longo e flexível, esteja incorporado no núcleo hidrofóbico do agregado, contribuindo assim para a diminuição drástica da *cmc*.⁶⁵

Neste trabalho foram utilizados os tensoativos catiónicos brometo de dodeciltrimetilamônio, brometo de didodecildimetilamônio e dois gemini do tipo dibrometo de bisquaternário de amônio. Os tensoativos geminis utilizados possuem caudas com doze carbonos e espaçadores

com dois e dez carbonos, referidos ao longo desta dissertação como 12-2-12 e 12-10-12, respetivamente.

1.2.2 Modelos termodinâmicos do processo de micelização

Para a determinação dos diferentes parâmetros termodinâmicos relativos ao processo de micelização são geralmente utilizados dois modelos termodinâmicos: o modelo da “pseudo-separação de fases” e o modelo da “ação de massas”.⁵⁷ O modelo da “pseudo-separação de fases” é construído com base na analogia existente entre o início da formação da micela e o processo de separação de fases. Esta analogia torna-se notória considerando a elevada cooperatividade do processo de micelização. Assumindo a co-existência entre monómeros e micelas, e sendo a concentração dos monómeros igual à cmc , o potencial químico do tensoativo na forma de unímeros pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\mu_u = \mu_u^0 + RT \ln(cmc) \quad 1.1$$

onde μ_u^0 é o potencial químico padrão do monómero, R é a constante de gases ideais, T a temperatura absoluta e a cmc é expressa em fração molar de tensoativo.

Neste modelo, as micelas são consideradas como sendo uma fase diferente (condensada), logo o potencial químico nas micelas, μ_m , é igual ao potencial químico padrão nas micelas μ_m^0 :

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad 1.2$$

Na situação de equilíbrio, os potenciais químicos em 1.1 e 1.2 igualam-se. Consequentemente, a energia de Gibbs padrão de micelização, ΔG_m^0 , que é a diferença entre o potencial químico padrão do monómero na micela e o potencial químico padrão do monómero livre em solução, pode ser escrita como:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_u^0 = RT \ln(cmc) \quad 1.3$$

Embora este modelo apresente uma aproximação bastante útil para obter ΔG_m^0 , apenas descreve o mecanismo inicial do processo de agregação e não o seu mecanismo final.

O modelo da “ação de massas” considera a agregação micelar como um equilíbrio termodinâmico e tem como parâmetro fundamental o número de agregação. Este modelo considera que existe um número de agregação específico, N . Assim, N monómeros de tensoativo, S , formam um agregado, S_N , de acordo com o equilíbrio:

$$NS \rightleftharpoons S_N \quad 1.4$$

ao qual corresponde uma constante de equilíbrio, K_N ,

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \quad 1.5$$

Por simplicidade de expressão, e na gama de concentrações estudada, considerou-se a razão das atividades semelhante à razão das concentrações. Tendo apenas monómeros e N -agregados, a concentração total de tensoativo expressa em moles de monómero, é:

$$[S]_T = N[S_N] + [S] = NK_N[S]^N + [S] \quad 1.6$$

A fração de tensoativo adicionado que incorpora a micela é definida através de $d(N[S_N])/d([S]_T)$, e poderá ser quantificada através da resolução das Equações 1.4 a 1.6. O efeito da concentração total de tensoativo em $d(N[S_N])/d([S]_T)$, para diferentes valores de N , encontra-se exemplificado na Figura 1.14. Quando N aumenta, o valor de $d(N[S_N])/d([S]_T)$ sofre uma variação drástica desde zero até um. Quando N tende para infinito, obtém-se o resultado do modelo de “separação de fases”, com uma descontinuidade de $d(N[S_N])/d([S]_T)$, para $[S]_T = cmc$. Para valores finitos de N o processo de agregação é gradual e, por definição, a cmc será obtida no ponto onde $d(N[S_N])/d([S]_T) = 0,5$. Por outras palavras, a cmc representa a concentração onde temos igual probabilidade de um monómero adicionado ficar em solução ou incorporar a micela.

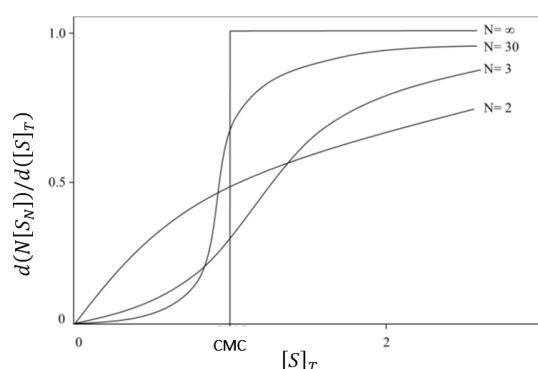


Figura 1.14 – Fração de tensoativo que incorpora a micela, $d(N[S_N])/d([S]_T)$, versus a concentração de tensoativo total, $[S]_T$. Adaptado da referência ⁵⁷.

Ambos os modelos descritos anteriormente descrevem o processo de micelização para os tensoativos não-iônicos. Para os tensoativos iônicos, a presença de contra-íões na micela terá de ser tida em consideração. Para o caso dos tensoativos iônicos, as equações 1.4 e 1.5 terão de ser

reescritas, considerando o equilíbrio entre os monómeros de tensoativo, S^- , os contra-íões, C^+ , e as micelas, S_N , como:



ao qual corresponde a constante de equilíbrio:

$$K_N = \frac{[S_N^{z-}]}{[S^-]^N [C^+]^{N-z}} \quad 1.8$$

onde z^- é a carga da micela. Aquando da adição de N moléculas de tensoativo, a micela conterá $(N-z)$ contra-íões e o grau de dissociação dos contra-íões na micela (α) será obtido através de:

$$\alpha = \frac{z}{N} \quad 1.9$$

Assim, a energia de Gibbs molar de micelização padrão é dada por:

$$\Delta G_m^0 = \frac{\Delta G^0}{N} = -\frac{RT}{N} \ln [S_N^{z-}] + RT \ln [S^-] + RT(1 - \alpha) \ln [C^+] \quad 1.10$$

Quando N se encontra entre 50-100 (o valor mais comum para o caso de micelas esféricas) a parcela $\ln [S_N^{z-}]/N$ torna-se negligenciável. Além disso, se não ocorrer a adição de sal, $[S^-]$ e $[C^+]$ poderão ser substituídos pela cmc , e a Equação 1.10 é simplificada para:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha)RT \ln Xcmc \quad 1.11$$

onde $Xcmc$ corresponde à fração molar do tensoativo na concentração micelar crítica.

A contribuição relativa da entalpia possibilita uma avaliação da dependência da cmc com a temperatura. Combinando as expressões anteriores para a energia de Gibbs com a equação de Gibbs-Helmholtz, podemos obter uma equação que permite o cálculo da entalpia do processo de micelização ΔH_m^0 para tensoativos iónicos:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[(2 - \alpha) \frac{d \ln Xcmc}{dT} + \ln Xcmc \frac{d(1-\alpha)}{dT} \right] \quad 1.12$$

Após o cálculo da energia de Gibbs de micelização e da entalpia de micelização, e recorrendo à equação de Gibbs, podemos calcular a entropia de micelização, ΔS_m^0 :

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad 1.13$$

Assim, utilizando as Equações 1.11-1.13 é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de micelização de um tensoativo iônico.

1.3 Interações entre Porfirinas e Tensioativos

Existem vários motivos que estimulam o estudo da interação entre porfirinas e tensioativos. As micelas são utilizadas, muitas vezes, como modelos da membrana biológica. Assim, estudos dos efeitos da interação das porfirinas com micelas nas suas características fotofísicas podem fornecer informações sobre o seu comportamento devido às interações com membranas biológicas, que são importantes para as suas aplicações na medicina. O efeito das micelas nas características fotofísicas das porfirinas pode afetar, portanto, as suas características óticas não lineares.

Um dos efeitos típicos da interação de porfirinas com tensioativos é a sua agregação, que afeta as suas características fotofísicas. Muitas das porfirinas iônicas solúveis em água interagem com moléculas de tensoativo, conduzindo à formação de estruturas estáveis de complexos porfirina-tensioativo, incluindo novas estruturas, como os agregados J e H. Diferentes tipos de porfirinas solúveis em água apresentam diferentes formas de interação com os tensioativos.

As interações de porfirinas aniônicas com vários tensioativos têm sido amplamente investigadas. Em 1996, Maiti *et al.*, descreveram a interação da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio com vários tensioativos catiónicos.⁵⁰ A formação de agregados J da Na₄H₂TPPS₄ é facilitada pela presença de tensioativos catiónicos, podendo ser controlado o tipo de agregação pela variação da concentração de tensoativo.

A formação de agregados em solução aquosa da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio depende da concentração, do pH, da força iônica e da temperatura.^{50,66} A pH baixo, as espécies tetraniônicas H₄TPPS⁴⁻ podem ser protonadas e formar a porfirina dianiônica H₄TPPS²⁻. Esta protonação induz uma torção perpendicular dos grupos arilo substituintes para uma conformação coplanar.⁶⁷ Esta última conformação, em particular, permite a formação de agregados numa disposição lado a lado (agregados J) por interação do núcleo de porfirina protonado com o radical aniônico de uma outra porfirina sulfonato ou numa disposição face a face (agregados H) por interação dos anéis macrocíclicos.⁶⁸ Assim, as espécies

predominantes são monómeros de H_4TPPS^{2-} e agregados J. Quando o pH é neutro ou ligeiramente básico a protonação é desfavorável, sendo predominantes os monómeros não protonados.⁶⁹

Recentemente, Carmona *et al.* concluíram que o equilíbrio entre os agregados e os monómeros da porfirina aniónica $Na_4H_2TPPS_4$ pode ser controlado por tensioativos catiónicos. Concluíram também que as interações entre esta porfirina e tensioativos catiónicos são dependentes do tamanho da cadeia alquílica dos tensioativos e que o carácter alcalino das unidades pirrólicas é um fator importante na interação.⁷⁰

Com esta tese pretendemos entender de que forma a utilização de porfirinas simétricas, assimétricas e tensioativos com diferentes arquiteturas poderão interferir na agregação das porfirinas, nos parâmetros de micelização dos tensioativos, e contribuir para a formação de estruturas organizadas de porfirinas.

CAPÍTULO II

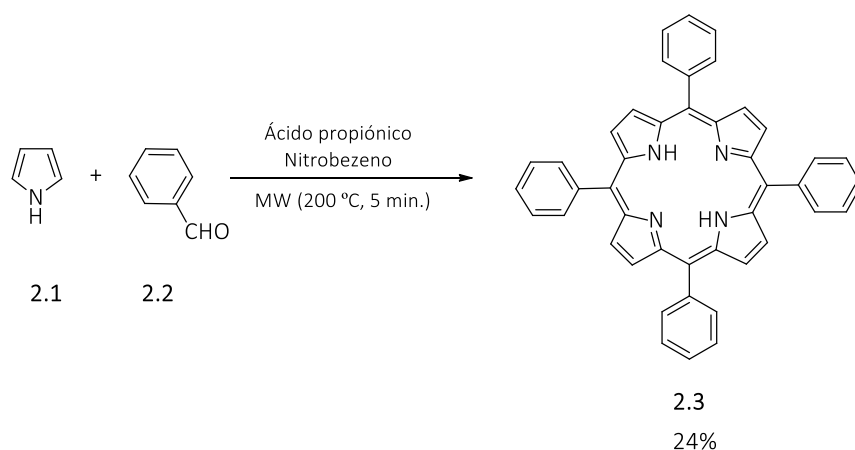
Resultados e Discussão

O objetivo do trabalho que deu origem a esta dissertação residia no estudo das interações entre porfirinas aniónicas simétrica e assimetricamente substituídas com tensioativos catiónicos, DDAB, DTAB e os geminis 12-2-12 e 12-10-12. Pretendia-se entender os efeitos ocasionados pelos tensioativos no processo de agregação das porfirinas. Adicionalmente, tinha-se em vista analisar de que maneira este tipo de porfirinas influencia as estruturas formadas pelos tensioativos, que constituem um bom modelo aproximado às membranas biológicas.

2.1 Síntese de Macrociclos Tetrapirrólicos

2.1.1 Síntese de porfirinas tetrassulfonadas. Porfirinas aniónicas simétricas.

A 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**2.3**), foi sintetizada de acordo com o procedimento desenvolvido por Nascimento *et al.*³⁶. Esta síntese consistiu na reação do pirrol, **2.1**, com o benzaldeído, **2.2**, numa mistura de ácido propiónico e nitrobenzeno, sob irradiação micro-ondas, a 200 °C e durante 5 minutos, Esquema 2.1. A mistura da reação foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente, o que promoveu a precipitação da porfirina no meio reacional. Após filtração obtém-se a 5,10,15,20-tetrafenilporfirina com um rendimento de 24%.

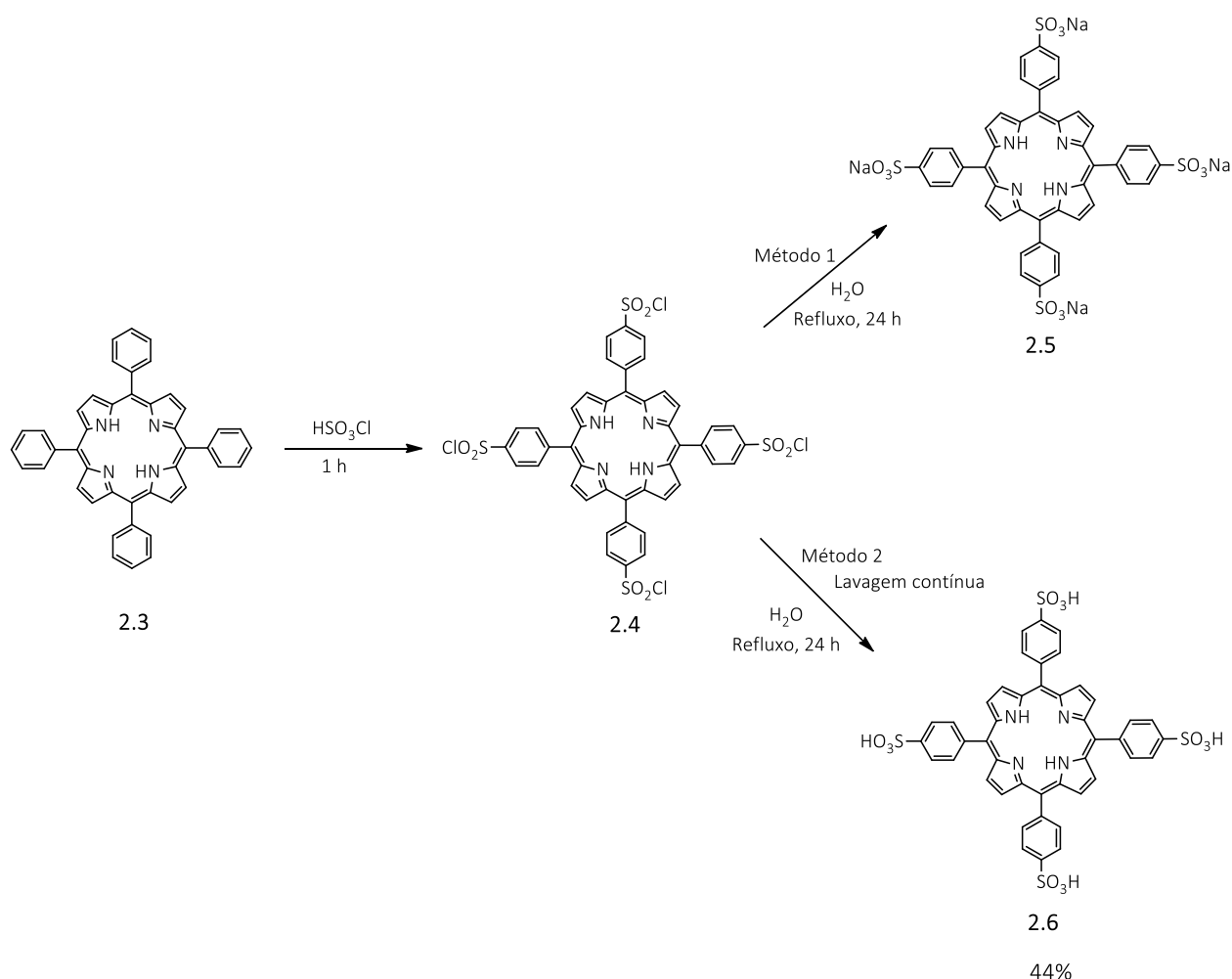


Esquema 2.1

A introdução de grupos aniônicos realizou-se através da reação de clorossulfonação e posterior hidrólise, o que permitiu a obtenção da porfirina com grupos sulfônicos. Assim, à porfirina **2.3** adicionou-se ácido clorossulfônico e deixou-se reagir durante 1 hora à temperatura ambiente, no sentido da formação da porfirina com quatro substituintes clorossulfônicos **2.4**.

A porfirina clorossulfonada foi isolada por extração com diclorometano e neutralização com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio, verificando-se a passagem da cor verde a vermelho escuro, o que indica a transformação do dicatião na solução. As fases orgânica e aquosa são separadas, a fase orgânica seca-se com sulfato de sódio anidro e o solvente orgânico é evaporado, obtendo-se o produto **2.5**. A porfirina clorossulfonada foi utilizada sem qualquer purificação adicional no passo de hidrólise, onde se adicionou água, colocando-se a mistura em refluxo durante 24 horas. Após evaporação e secagem, obteve-se a 5,10,15,20-*tetraquis*-(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio com um rendimento superior a 100%, o que é justificado pela presença de sais de sódio, que não foram totalmente removidos, Método 1, Esquema 2.2.

A obtenção da 5,10,15,20-*tetraquis*-(4-sulfonilfenil)porfirina **2.6** foi possível utilizando um sistema de lavagem contínua, onde água destilada passa através da fase orgânica, constituída pelo produto da clorossulfonação em diclorometano, extraindo assim os produtos inorgânicos indesejados e o excesso de ácido. As fases orgânica e aquosa são separadas, sendo o solvente orgânico evaporado. Assim, obteve-se a porfirina clorossulfonada **2.4** sem sais de sódio. A hidrólise deste produto em água durante 24 h permitiu a obtenção da 5,10,15,20-*tetraquis*-(4-sulfonilfenil)porfirina com um rendimento de 44%, Método 2, Esquema 2.2.



Esquema 2.2

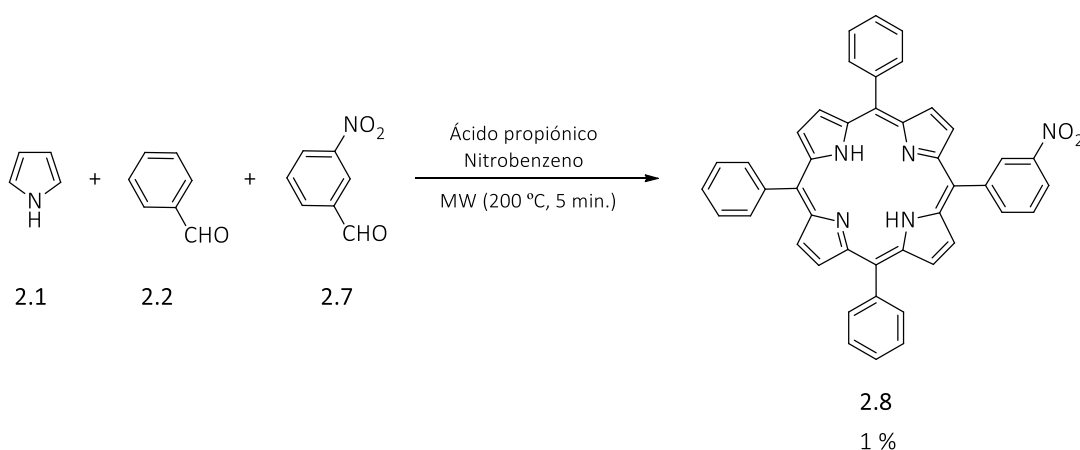
A formação das porfirinas **2.5** e **2.6** decorrentes da aplicação do Método 1 e do Método 2, respetivamente, foi verificada por RMN ^1H e espetrometria de massa de alta resolução.

2.1.2 Síntese de porfirinas trissulfonadas. Porphirinas aniónicas assimétricas.

Para a síntese de porfirinas aniónicas assimétricas recorreu-se à síntese de porfirinas tetrassubstituídas assimétricas com substituintes com diferente reatividade em relação a reação de clorossulfonação, permitindo a introdução do grupo clorossulfónico seletivamente. A reação de clorossulfonação é uma substituição eletrofílica aromática, onde a introdução no grupo fenilo de grupos atratores de eletrões permite a diminuição da reatividade do anel fenílico, o que resulta na diminuição da velocidade da reação, permitindo a introdução do substituinte clorossulfónico apenas nos grupos fenílicos não substituídos. Assim, sintetizou-se a 5,10,15-trifenil-20-(3-nitrofenil)porfirina, **2.8**, assimetricamente substituída que, por clorossulfonação seletiva dos

grupos fenilo não substituídos permitirá, após a reação de hidrólise do grupo clorossulfônico a obtenção da correspondente porfirina com três grupos aniônicos.

Da reação do pirrol, **2.1**, com benzaldeído, **2.2**, e 3-nitrobenzaldeído, **2.7**, numa mistura de ácido propiônico e nitrobenzeno, sob irradiação de micro-ondas, foi possível obter após 5 minutos a 120 °C, uma mistura de porfirinas contendo a porfirina **2.8**, Esquema 2.3. A análise por TLC do sólido obtido após filtração do crude da reação mostra a presença de 4 porfirinas que por comparação podem ser identificadas como TPP, 5,10,15-trifenil-20-(3-nitrofenil)porfirina, 5,10-difenil-20,15-(3-dinitrofenil)porfirina, 5-fenil-10,15,20-(3-trinitrofenil)porfirina, onde o produto maioritário é a TPP. A purificação por cromatografia em coluna, utilizando sílica-gel como fase estacionária e hexano/acetato de etilo como eluente, da mistura contendo a porfirina **2.8** permitiu a obtenção do produto puro com apenas 1% de rendimento.



Esquema 2.3

A baixa rentabilidade desta reação levou à tentativa de síntese da porfirina **2.8** utilizando a mesma mistura de reagentes e apenas água como solvente de reação, sob ação de micro-ondas a 200 °C durante 10 minutos, Esquema 2.4. Após arrefecimento da reação, a lavagem com diclorometano permitiu recolher 81,7 mg de uma mistura de porfirinas. A análise por TLC permitiu concluir que a mistura continha 5,10,15,12-tetrafenilporfirina, e mais uma porfirina. A comparação da mistura de reação obtida utilizando água como solvente e a mistura obtida utilizando nitrobenzeno e ácido propiônico como solvente permitiu concluir que em ambas as reações se formou TPP, a porfirina menos polar, com maior R_f , e uma segunda porfirina. Esta última, no TLC tem polaridade diferente, e no produto que se forma na reação utilizando água como solvente é mais polar, apresentando um R_f muito inferior. Utilizou-se diclorometano como

solvente para a realização de ambos os TLC. A cromatografia em coluna de sílica gel utilizando diclorometano/hexano como eluente permitiu isolar a TPP e uma segunda mancha de maior polaridade. A análise de RMN ^1H , (Figura 2.1) mostrou a presença de um grupo fenilo com um substituinte em *meta*, isto é, quatro sinais, cada um deles correspondente a um H, e três fenilos não substituídos. Ainda foi visível a presença de hidrogénios *beta* não equivalentes.

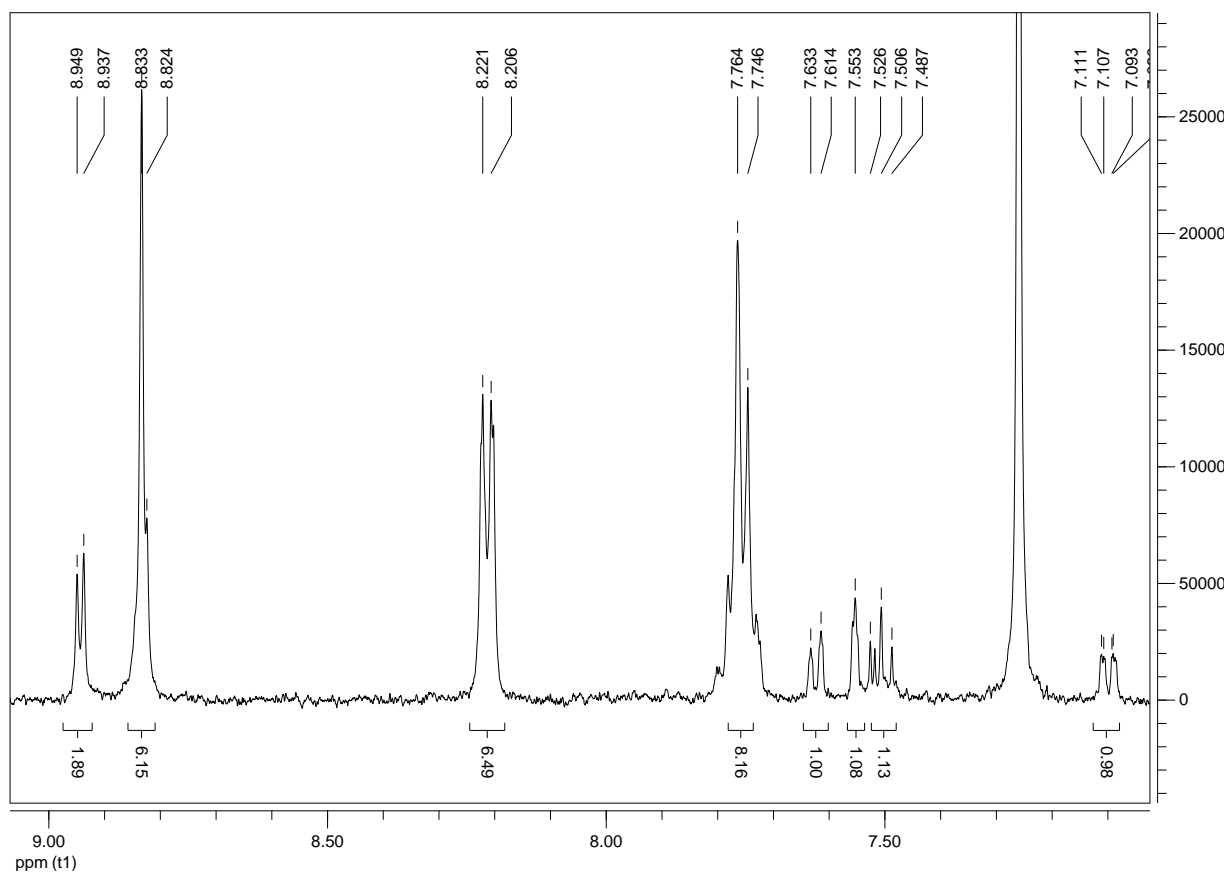
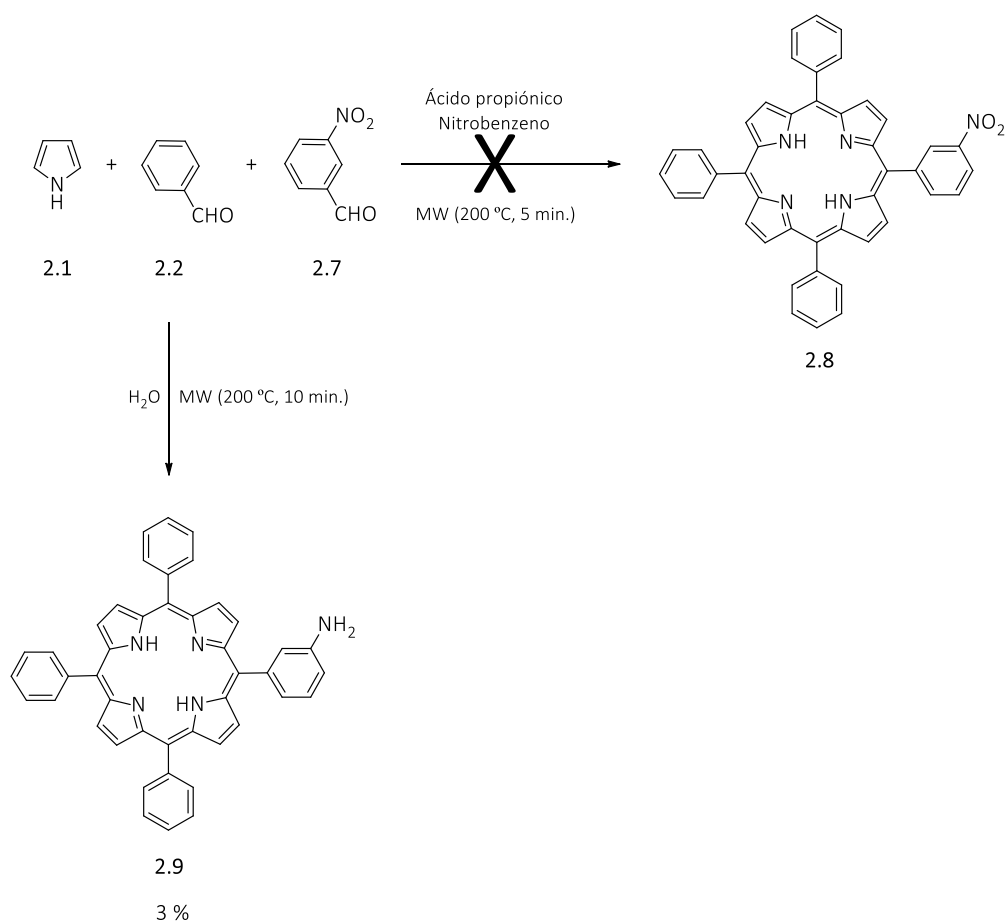


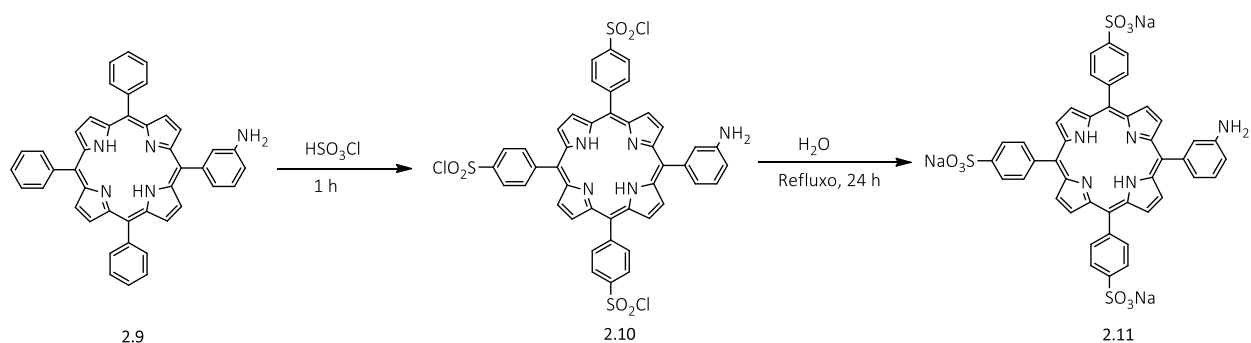
Figura 2.1 – Espectro de RMN ^1H da porfirina 2.9.

A análise por espectrometria de massa de alta resolução, realizada posteriormente, levou à obtenção de um pico de íon molecular com um $m/z = 630$, o que não coincidia com o peso molecular da porfirina nitrada. Assim sendo, os dados apontaram para a formação do composto 2.9, com o grupo amina no lugar do grupo nitro, 5,10,15-trifenil-20-(3-aminofenil)porfirina (TPPNH_2). Os vários ensaios para esta reação conduziram sempre à obtenção do mesmo resultado. Não foi possível concluir de forma plausível o motivo pelo qual esta redução acontece, embora possa estar associado a algum tipo de propriedade que a água adquire quando sob irradiação micro-ondas e em condições de elevada pressão e temperatura.



Esquema 2.4

Decidiu-se avançar para a reação de clorossulfonação, e posterior hidrólise, com o objetivo de se obter a 5,10,15-tris(4-sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio ($\text{Na}_4\text{H}_2\text{TTPPS}_3\text{NH}_2$) **2.11** a partir do produto **2.9**, uma vez que o primeiro teria também as características desejáveis para os estudos posteriores. À porfirina **2.9** adicionou-se ácido clorossulfônico e deixou-se reagir durante 1 hora à temperatura ambiente. Após este período de tempo, adicionou-se diclorometano e neutralizou-se com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio, verificando-se a passagem da cor verde a vermelho escuro, o que indica a transformação do dicatião na forma neutra de porfirina. As fases orgânica e aquosa são separadas, sendo o solvente orgânico seco e evaporado, obtendo-se o produto **2.10**. Este foi usado sem qualquer purificação adicional no passo de hidrólise, onde se adicionou água, colocando-se a mistura em refluxo durante 24 horas. Após secagem, o produto foi obtido na forma de um sólido púrpura. Verificou-se por RMN a estrutura do composto **2.11**, apresentada no Esquema 2.5. Este composto foi isolado na forma do correspondente sal de sódio utilizando a metodologia de isolamento e hidrólise designada por Método 1.



Esquema 2.5

2.2 Estudo das interações entre porfirinas e tensoativos

Com o objetivo de compreender os efeitos causados pelos tensoativos no processo de agregação das porfirinas recorreu-se à espectroscopia de absorção de UV-Vis e à espectroscopia de emissão de fluorescência. Recorreu-se também à condutibilidade elétrica de forma a avaliar de que modo a presença de porfirinas afeta as propriedades de micelização (e.g., *cmc*) do tensoativo.

2.2.1 Estudo da interação entre porfirinas com grupos sulfonato e DDAB

A 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio **2.5** é um composto roxo, solúvel em água que apresenta o espectro de absorção UV-Vis característico das porfirinas substituídas na posição *meso*. A banda Soret tem um máximo de absorção em 412 nm e apresenta um ombro em 393 nm. As quatro bandas Q, em 515, 552, 578 e 632 nm apresentam uma intensidade decrescente com o aumento do comprimento de onda e, portanto, pode ser classificada como uma porfirina do tipo *etio*, Figura 2.2. De acordo com estudos publicados por vários autores, o espectro de absorção obtido coincide com o espectro da espécie monomérica, sendo este obtido quando a porfirina se encontra na sua forma desprotonada, $\text{H}_2\text{TPPS}_4^{4-}$ e para soluções de porfirina com pH superior a 5.^{49,52,68} Na Figura 2.2, apresenta-se o espectro de absorção de UV-Vis de uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{TPPS}_4^{4-}$ de concentração 0,050 mM e de soluções obtidas por diluição sucessiva até à concentração final de 0,001 mM. Neste intervalo de concentrações, a diluição da solução resulta apenas na diminuição da intensidade da absorção e, assim, pode concluir-se que a espécie em solução é apenas o monómero da $\text{H}_2\text{TPPS}_4^{4-}$ e que a diluição afeta apenas o número

de moléculas em solução e não o tipo de espécies presentes. Então, foi possível calcular os coeficientes de absorvidade molar das bandas de absorção da $H_2TPPS_4^{4-}$ em solução aquosa por aplicação da lei de Beer-Lambert, Tabela 2.1.

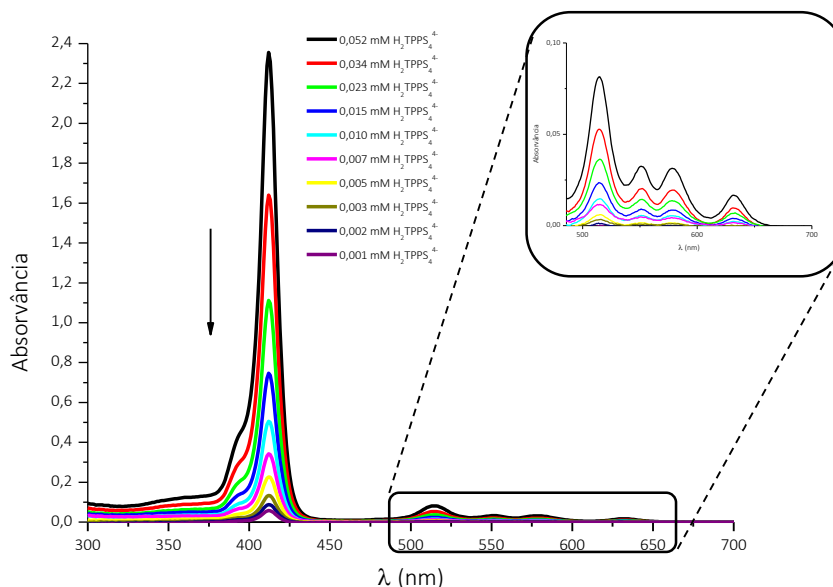


Figura 2.2 – Espectro de absorção da $H_2TPPS_4^{4-}$ no intervalo de concentrações 0,050 a 0,001 mM em solução aquosa, e respetiva ampliação das bandas Q.

Tabela 2.1 – Comprimento de onda do máximo de absorção de cada banda e coeficiente de absorvidade molar correspondente da $H_2TPPS_4^{4-}$.

Bandas	Absorção (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
B (0,0)	412	$4,85 \times 10^4$
Q_y (1,0)	515	$1,56 \times 10^3$
Q_y (0,0)	552	$6,11 \times 10^2$
Q_x (1,0)	578	$5,90 \times 10^2$
Q_x (0,0)	632	$3,00 \times 10^2$

O aumento da concentração de porfirina em dez vezes dá lugar a uma solução de cor mais intensa; no entanto, no espectro de UV-Vis apenas se verifica o aumento da intensidade da banda Soret, não sendo possível detetar o seu máximo de absorção, e nas bandas Q um aumento da intensidade, onde os comprimentos de onda máximos de cada banda se mantêm (515, 552, 578 e 632 nm), Figura 2.3. Portanto, pode concluir-se que com o aumento da concentração as espécies em solução continuam a ser monómeros da $H_2TPPS_4^{4-}$.

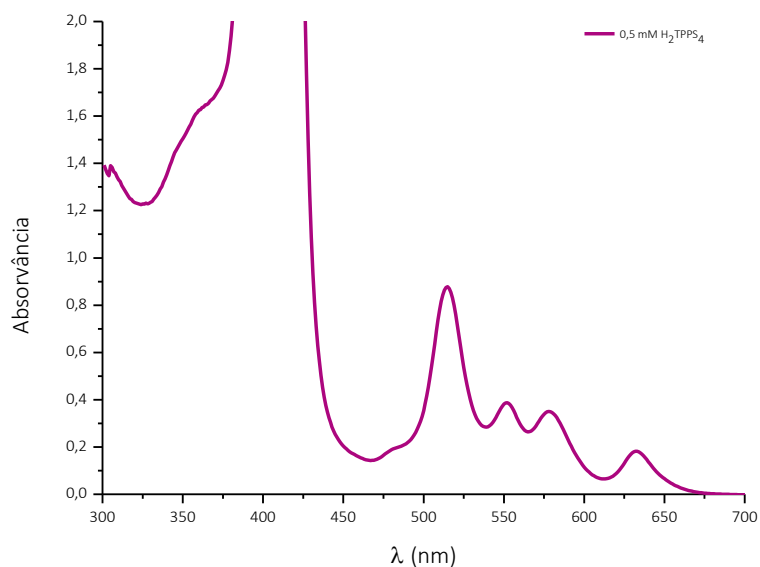


Figura 2.3 – Espectro de absorção da $H_2TPPS_4^{4-}$ em solução aquosa, com concentração 0,5 mM.

O espectro de emissão de fluorescência da $H_2TPPS_4^{4-}$ em solução aquosa de concentração 0,050 mM, representado pela linha de cor preta na Figura 2.4 e obtido por excitação em 412 nm, apresenta uma banda de emissão em 640 nm e um ombro em 700 nm. Este espectro é característico da emissão da espécie monomérica da porfirina.⁵⁰ Tal como no espectro de absorção, a diluição da solução no intervalo de concentrações 0,050 a 0,002 mM, apenas afeta a emissão de fluorescência na diminuição da intensidade das bandas.

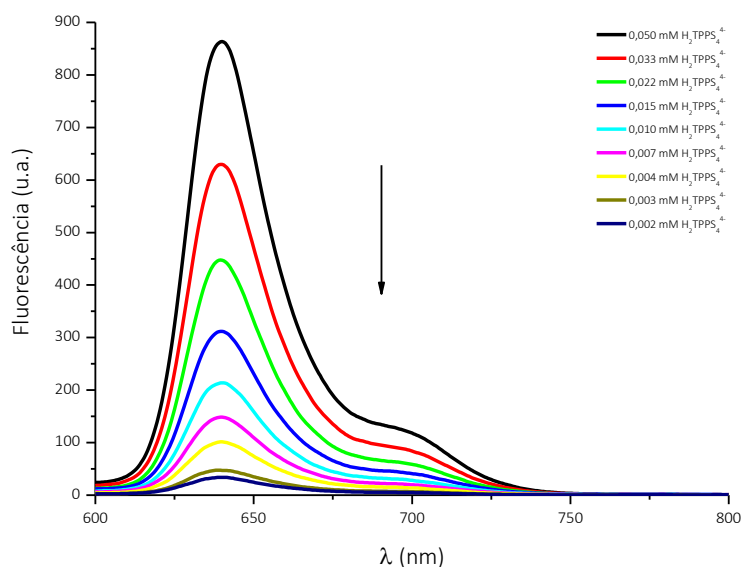


Figura 2.4 – Espectro de emissão de fluorescência da $H_2TPPS_4^{4-}$ em solução aquosa, no intervalo de concentrações 0,050 a 0,002 mM.

A influência da interação porfirina-tensioativo no espectro de absorção e emissão da espécie monomérica foi observado utilizando uma solução de $H_2TPPS_4^{4-}$ 0,01 mM com o tensioativo brometo de didodecildimetilamónio (DDAB). O DDAB forma pequenos vesículos unilamelares em concentrações entre 0,012 a 0,086 mM. Prepararam-se soluções de DDAB de concentração 0,1 mM, 0,5 mM e 1mM e fizeram-se adições de 10 μ L, em soluções de $H_2TPPS_4^{4-}$ de 2 mL com concentração 0,01 mM. O primeiro espectro, linha de cor preta na Figura 2.5, corresponde à solução inicial de porfirina e coincide com o espectro da espécie monomérica da porfirina. A adição de 10 μ L de uma solução DDAB 0,1 mM em 2 mL de solução de porfirina dão lugar a uma concentração de tensioativo em solução de 0,0005 mM, abaixo da concentração necessária para a formação de vesículos. A adição sucessiva de tensioativo resulta num desvio batocrómico, também progressivo, da banda Soret de 413 nm na solução de porfirina até 417 nm na solução com DDAB em concentração 0,005 mM, Figura 2.7. As bandas Q sofrem um deslocamento mais significativo, de 10-15 nm para o vermelho. Desvios para maiores comprimentos de onda são indicativos da formação de agregados do tipo J, contudo, estes são normalmente acompanhados do aparecimento de duas bandas, em 491 e 707 nm, pelo que não há agregados J em solução.⁵¹

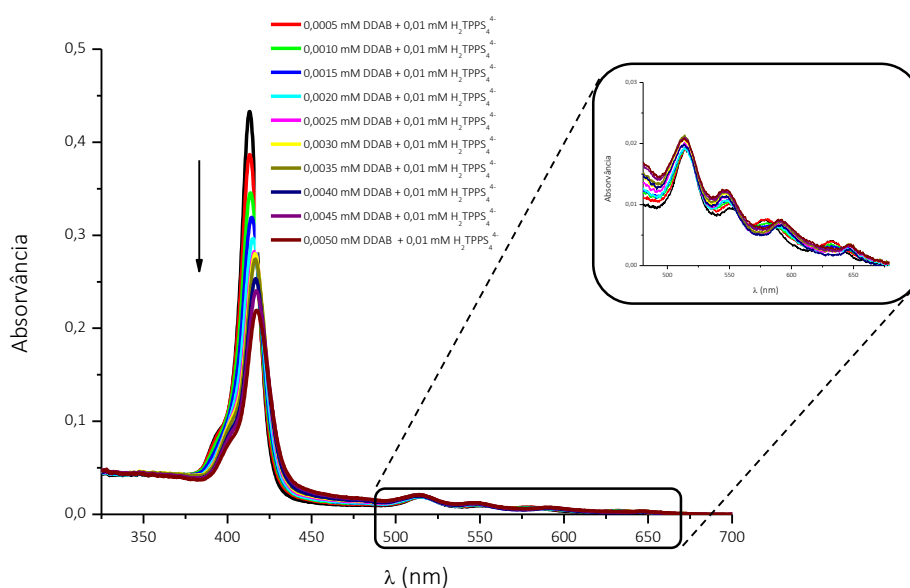


Figura 2.5 – Espectro de absorção do sistema $H_2TPPS_4^{4-}$ 0,01 mM + DDAB, concentração de DDAB entre 0,0005 a 0,005 mM e ampliação das bandas Q.

O aumento da concentração de DDAB promove um desvio nos comprimentos de onda máximos dos espectros de UV-Vis, Figura 2.6. Quando a concentração de tensioativo é inferior à concentração necessária para a formação de vesículos (*cvc*), 0,012 mM, pode assumir-se que o tensioativo se encontra na forma de monómeros dispersos na solução e, portanto, que as

mudanças no espectro de UV-Vis são devidas a uma interação do monómero da porfirina com o monómero do tensoativo. A adição de tensoativo, após atingir a sua *cvc*, não causa alterações nos comprimentos de onda das bandas do espectro, apenas diminui a intensidade destas.

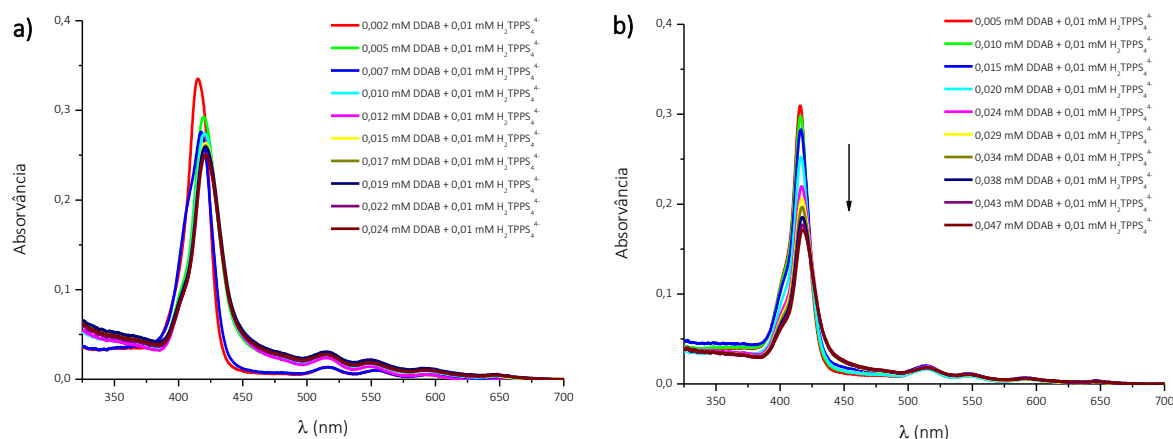


Figura 2.6 – Espectro de absorção do sistema $H_2TPPS_4^{4-}$ 0,01mM + DDAB, concentração de DDAB entre **a)** 0,002 a 0,024 mM e **b)** 0,005 a 0,047 mM.

A porfirina 5,10,15-tris(4-sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina **2.11** é assimétrica, apresenta coloração púrpura e é solúvel em água. Esta porfirina apresenta, tal como o esperado, um espectro de absorção típico de uma porfirina na sua forma monomérica: uma banda de maior intensidade em 412 nm e quatro bandas Q entre os 518 nm e os 642 nm. As quatro bandas Q, em 518, 555, 586 e 652 nm apresentam uma intensidade decrescente com o aumento do comprimento de onda e, portanto, pode ser classificada como uma porfirina do tipo *etio*, Figura 2.7. A substituição de um grupo sulfonato por um grupo amino causa um desvio das bandas para comprimentos de onda maiores para a mesma concentração de ambas as porfirinas, 0,05 mM (Figura 2.2 *versus* Figura 2.7). Na Figura 2.7, apresentam-se os espectros de absorção de UV-Vis de uma solução aquosa de $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ de concentração 0,051 mM e de soluções obtidas por diluição sucessiva até à concentração final de 0,001 mM. Neste intervalo de concentrações, a diluição da solução resulta apenas na diminuição da intensidade da absorção, o que permite concluir que a espécie em solução é apenas o monómero da $Na_4H_2TPPS_3NH_2$. Assim, a diluição afeta apenas o número de moléculas em solução e não o tipo de espécies presentes, sendo possível calcular os coeficientes de absorvidade molar das bandas de absorção da $Na_4H_2TPPS_3NH_2$ em solução aquosa por aplicação da lei de Beer-Lambert, Tabela 2.2.

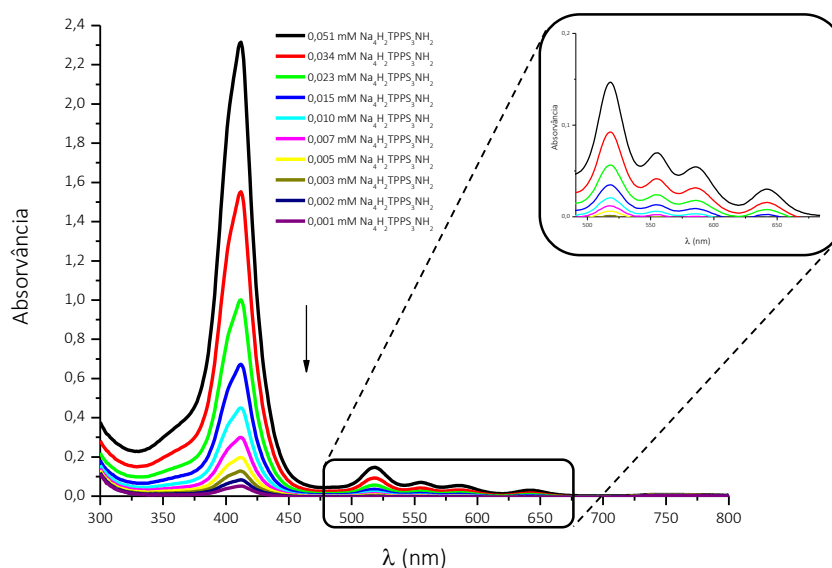


Figura 2.7 – Espectro de absorção da $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ no intervalo de concentrações 0,051 a 0,001 mM em solução aquosa e ampliação das bandas Q.

Tabela 2.2 - Comprimento de onda do máximo de absorção de cada banda e coeficiente de absorvidade molar correspondente da $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$.

Bandas	Absorção (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
B (0,0)	412	$4,51 \times 10^4$
Q_y (1,0)	518	$2,72 \times 10^3$
Q_y (0,0)	555	$1,24 \times 10^3$
Q_x (1,0)	586	$9,49 \times 10^2$
Q_x (0,0)	642	$5,08 \times 10^2$

O espectro de emissão de fluorescência da $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ em solução aquosa de concentração 0,051 mM, representado pela linha de cor preta na Figura 2.8, obtido por excitação em 412 nm, apresenta uma banda de emissão em 647 nm e um ombro em 700 nm. Este espectro é característico da emissão da espécie monomérica das porfirinas de base livre.⁵⁰ Tal como no espectro de absorção, a diluição da solução no intervalo de concentrações 0,051 a 0,001 mM, apenas afeta a emissão de fluorescência na diminuição da intensidade das bandas.

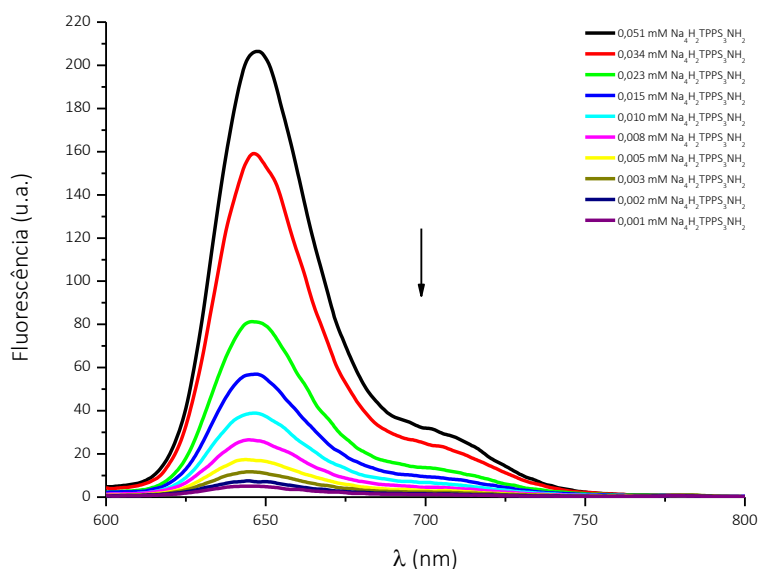


Figura 2.8 – Espectro de emissão de fluorescência da $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ no intervalo de concentrações 0,051 a 0,001 mM em solução aquosa.

A influência da interação porfirina-tensioativo no espectro de absorção e emissão da espécie monomérica foi observado utilizando uma solução de $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ 0,01 mM com o tensioativo DDAB. Foram preparadas soluções de DDAB de 0,1 mM, 0,5 mM e 1 mM e procedeu-se da mesma forma que aquando da porfirina simétrica, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_4$. Na Figura 2.9, o primeiro espectro, linha de cor preta, corresponde à solução inicial de porfirina e coincide com o espectro da espécie monomérica de uma porfirina de base livre. A adição sucessiva de tensioativo resulta num desvio batocrômico, também progressivo, da banda Soret de 412 nm na solução de porfirina até 419 nm na solução com DDAB em concentração 0,0040 mM, Figura 2.9. As bandas Q sofrem um pequeno deslocamento, de 3-7 nm para o vermelho. Desvios para maiores comprimentos de onda são indicativos da formação de agregados do tipo J. Porém, estes são normalmente acompanhados do aparecimento de duas bandas, em 491 e 707 nm, o que não se verifica nesta situação. Assim, as espécies que se encontram em solução são os monómeros de porfirina e de surfatante, pois não se atinge a concentração necessária para a formação de vesículas, 0,012 mM.

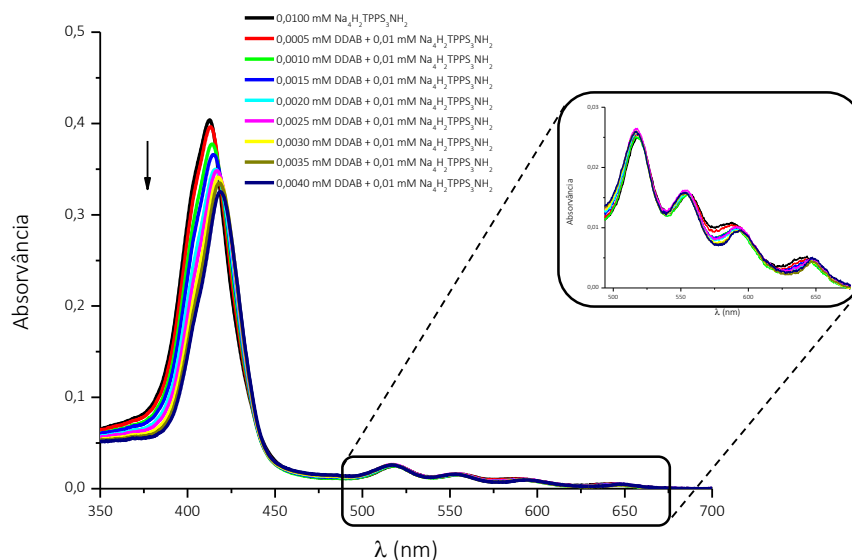


Figura 2.9 – Espectro de absorção do sistema $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ 0,01mM + DDAB, concentração de DDAB entre 0,0100 a 0,004 mM e ampliação das bandas Q.

O aumento da concentração de DDAB promove um ligeiro desvio nos comprimentos de onda máximos dos espectros de UV-Vis, Figura 2.10. Inicialmente, quando a concentração de DDAB é igual a 0,002 mM, linha vermelha na Figura 2.10 a), a banda B apresenta um comprimento de onda máximo em 416 nm. Para concentrações de tensoativo superiores a 0,005 mM, a banda B sofre um desvio progressivo entre 4-5 nm. Quando a concentração de tensoativo é inferior à concentração necessária para a formação de vesículas, 0,012 mM, pode assumir-se que o tensoativo se encontra na forma de monómeros dispersos na solução e, portanto, as mudanças no espectro de UV-Vis são devidas à interação do monómero da porfirina com o monómero do tensoativo. Na Figura 2.10 b), observa-se que com o aumento da concentração de DDAB de 0,005 mM para 0,010 mM, a banda B sofre um ligeiro deslocamento de 417 nm para 419 nm. A adição de tensoativo, após atingir a sua concentração vesicular crítica, causa um desvio progressivo de 1 a 4 nm nesta banda e diminui a intensidade destas também progressivamente.

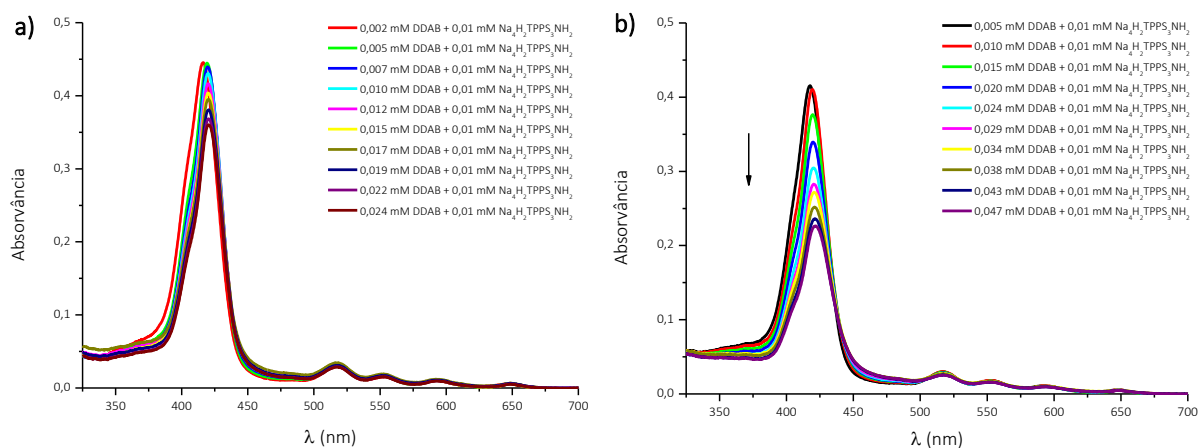
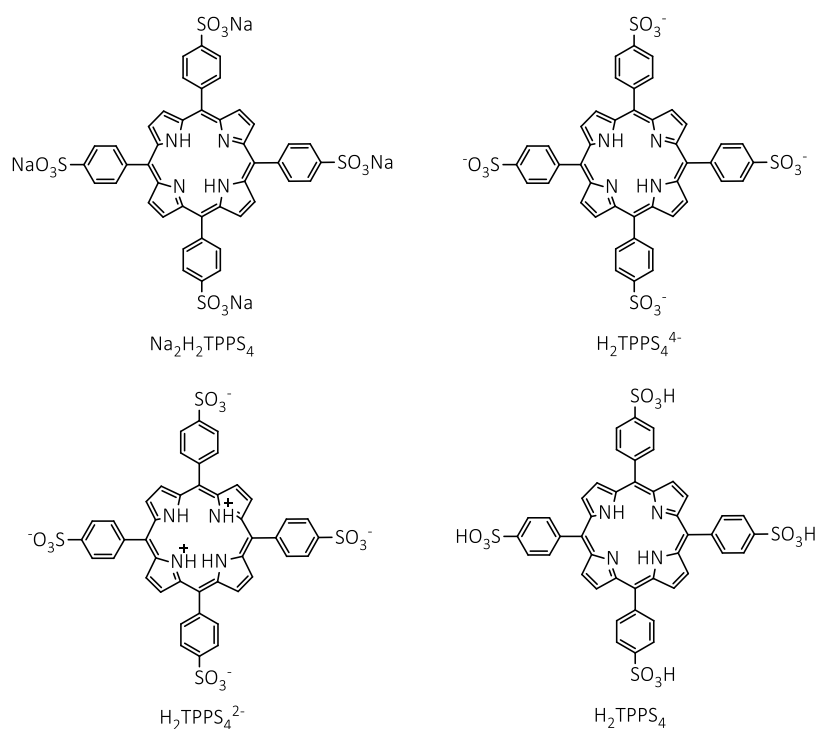


Figura 2.10 – Espectro de absorção do sistema $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{NH}_2$ 0,01 mM + DDAB, concentração de DDAB entre **a)** 0,002 a 0,024 mM e **b)** 0,005 a 0,047 mM.

Tratando-se de um sal de sódio, o pH da solução inicial desta porfirina é 10, o que significa que nestas condições não pode acontecer a protonação dos NH internos da porfirina. Esta protonação tem influência nos processos de agregação da porfirina e na interação com o surfatante, que pode atuar promovendo a substituição dos prótons internos da porfirina, modificando assim o pH do meio.⁷⁰ Deste modo utilizou-se a porfirina com substituintes sulfonilo, H_2TPPS_4 , 2.6.

2.2.2 Estudo da interação entre a porfirina com grupos sulfonilo e tensoativos

No esquema 2.6 apresenta-se a estrutura do derivado sulfonato de sódio da tetrafenilporfirina, do derivado sulfonilo da tetrafenilporfirina na sua forma desprotonada, do derivado sulfonilo da tetrafenilporfirina protonada e do derivado sulfonilo da tetrafenilporfirina na sua forma neutra, assim como as respetivas abreviaturas que serão utilizadas neste subcapítulo. A solução aquosa com concentração 0,05 mM desta porfirina apresenta cor verde, aspeto transparente e pH 6. Nestas condições, a porfirina está protonada ($\text{H}_2\text{TPPS}_4^{2-}$, Esquema 2.6) e é com este sistema que se estudou a interação com os tensoativos brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB), 12-2-12 e 12-10-12.



Esquema 2.6

As soluções de H₂TPPS₄ de concentração 0,05 mM são soluções verdes transparente. A adição de tensoativo na solução de H₂TPPS₄ de concentração 0,05 mM, numa primeira fase, promove a diminuição da cor e, posteriormente, a solução torna-se transparente com um tom amarelado, com a adição sucessiva de tensoativo a tornar a solução de porfirina cor-de-rosa transparente, Figura 2.11.

O espectro de absorção obtido para a H₂TPPS₄, Figura 2.12, sugere que a espécie predominante em solução é a sua forma dicatiónica, H₄TPPS₄²⁻, pois, apesar de não ser visível a banda Soret mais intensa, as bandas Q em 550, 595 e 645 nm, coincidem com o espectro desta porfirina descrito na literatura.⁶⁸ Por outro lado, a banda B em 489 nm e o ombro da banda Q em 695 nm sugerem a formação de agregados J, devido ao desvio batocrómico em relação à espécie monomérica. Já a banda B em 341 nm pode indicar a presença de agregados H, devido ao desvio para o azul.

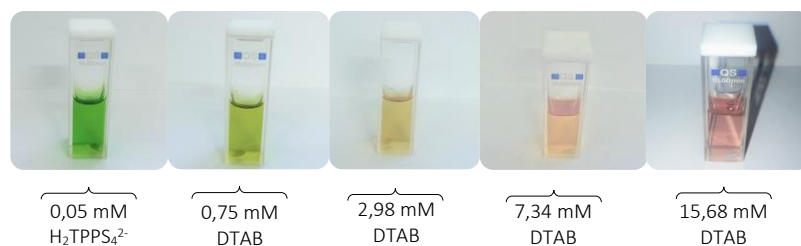


Figura 2.11 – Exemplos das várias soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM + DTAB.

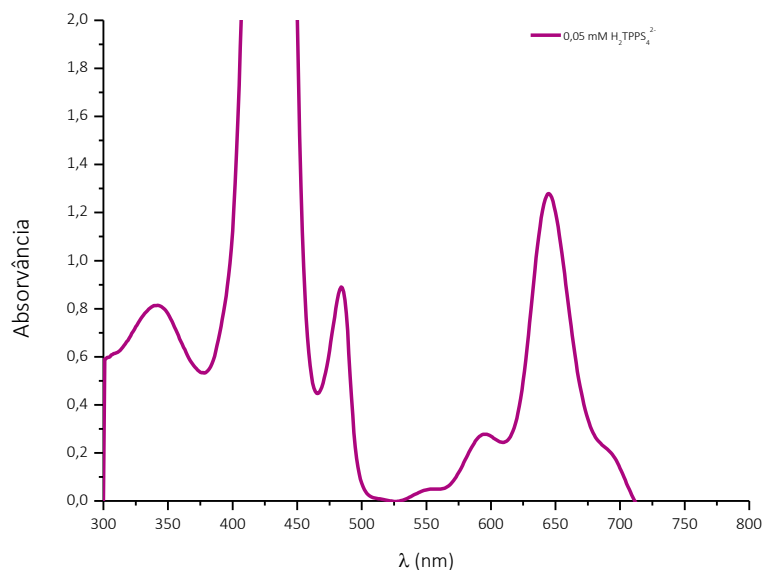


Figura 2.12 – Espectro de absorção da $H_2TPPS_4^{2-}$ em solução aquosa, com concentração 0,05 mM

Na Figura 2.13, apresentam-se os espectros de absorção UV-Vis das soluções do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,05 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 0,75 mM e 2,98 mM. A adição de DTAB à solução de porfirina causa algumas mudanças no espectro de absorção. A solução que contém 0,05 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$ e 0,75 mM de DTAB muda ligeiramente de cor, tornando-se verde pouco intenso e apresenta um espectro com duas bandas B, uma muito intensa, em 406 nm, e outra de menor intensidade em 487 nm, e cinco bandas Q de menor intensidade, em 520, 556, 596, 654 e 693 nm. A presença de agregados J é confirmada pelo desvio batocrômico, em relação à espécie não agregada, das bandas, B em 487 nm e a Q em 693 nm. A banda B em 406 nm sugere a presença de agregados H, apesar do desvio para maiores comprimentos de onda relativamente ao espectro da onde a espécie maioritária de porfirina é a sua forma não agregada (341 nm, Figura 2.12), contudo este pode ser devido à interação entre os agregados da porfirina e os monómeros de DTAB. Com o aumento da concentração de DTAB até 2,98 mM, a solução apresenta uma coloração amarelada pouco intensa e verifica-se, no espectro de absorção, a diminuição da presença de agregados do tipo H, e o aparecimento de uma banda B, em 417 nm, característica da presença de monómeros de $H_2TPPS_4^{2-}$. Apesar da diminuição da coloração da solução, não é perceptível a formação de qualquer precipitado ou qualquer incremento da turbidez. Observa-se também o desaparecimento das bandas a 487 nm e a 693 nm, e um pequeno deslocamento para menores comprimentos de onda, entre 1-2 nm das restantes bandas Q, confirmando a desagregação e o aumento de monómeros de porfirina em solução.

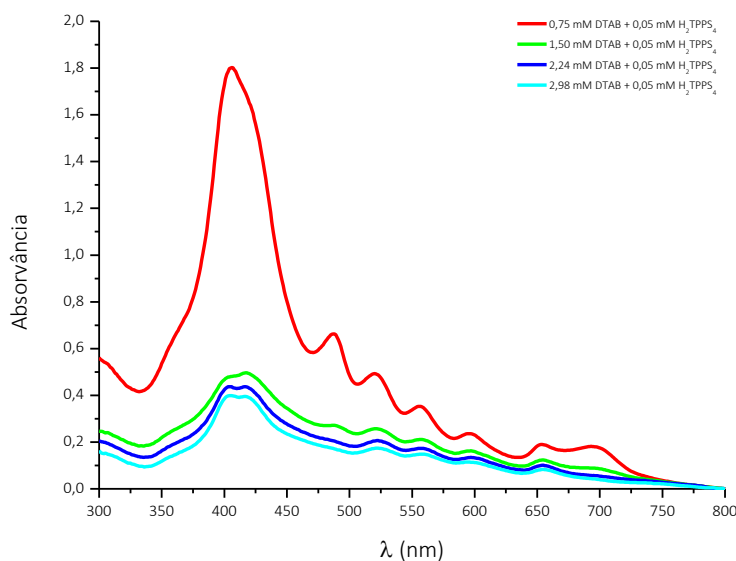


Figura 2.13 – Espectro de absorção do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,05mM + DTAB, concentração de DTAB entre 0,75 a 2,98 mM.

Na Figura 2.14, verifica-se que ao aumentar a concentração de DTAB até 7,34 mM, a banda Soret a 404 nm desaparece e a banda a 417 nm torna-se mais estreita e intensa. A partir desta concentração e até 10,87 mM, há um alargamento da banda B e um aumento da sua intensidade. Relativamente às bandas Q, no intervalo de concentrações entre 7,34 a 9,47 mM de DTAB, tornam-se mais estreitas e intensas, deslocando-se 5-6 nm para a esquerda, o que sugere o desaparecimento de agregados de porfirina e o aumento da quantidade de monómeros de porfirina em solução. Neste intervalo de concentrações observa-se uma mudança na coloração da solução, de amarelada para rosa pouco intenso, resultado da neutralização da porfirina, indicando um equilíbrio na quantidade das espécies protonada e neutra, $H_2TPPS_4^{2-}$ e H_2TPPS_4 , respetivamente. A partir de uma concentração de DTAB igual 10,17 mM e até atingir a sua concentração micelar crítica, 15 mM, não se observam mudanças no espectro de absorção UV-Vis, o que indica que a espécie maioritária em solução é a forma neutra da porfirina e esta encontra-se sob a forma de monómeros.

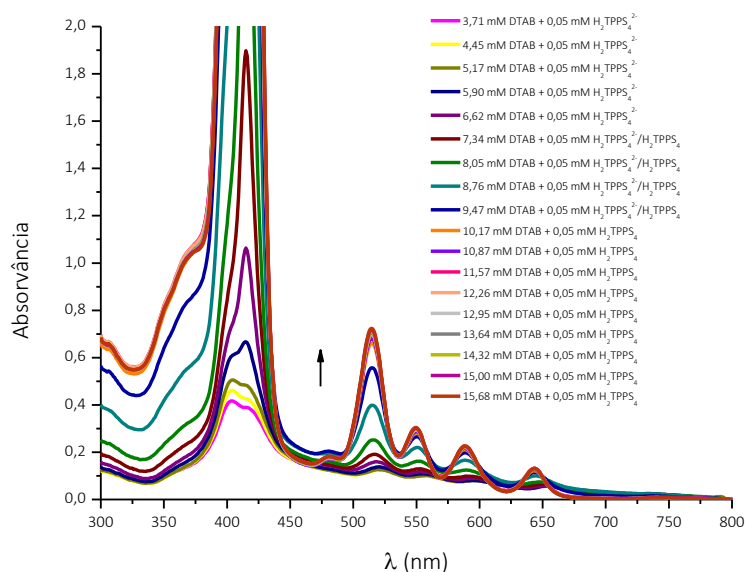


Figura 2.14 – Espectro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e DTAB, concentração de DTAB entre 3,71 a 15,68 mM.

Os espectros de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e DTAB, encontram-se representados na Figura 2.15 e foram obtidos por excitação em 550 nm. Observa-se um deslocamento para esquerda da banda em 658 nm e um aumento da intensidade, confirmando que inicialmente estavam presentes agregados do tipo J e que à medida que se aumenta a concentração de DTAB estes desagregam. Assim, há um aumento da quantidade de monómeros de porfirina em solução, provocando um aumento da intensidade da banda do espectro de emissão, uma vez que este é apenas característico da presença de monómeros. Isto pode ser justificado pela razão entre as concentrações de ambas as espécies; i.e., na primeira adição de DTAB, a razão das concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[DTAB]$ é 1:15, com a consequente adição de DTAB até uma concentração de 10,17 mM, esta relação passa a 1:203. Assim, não é possível neste caso concluir sobre a relação molecular porfirina-tensioativo. O aparecimento de um ombro em 707 nm, é também característico do espectro de emissão da espécie monomérica.

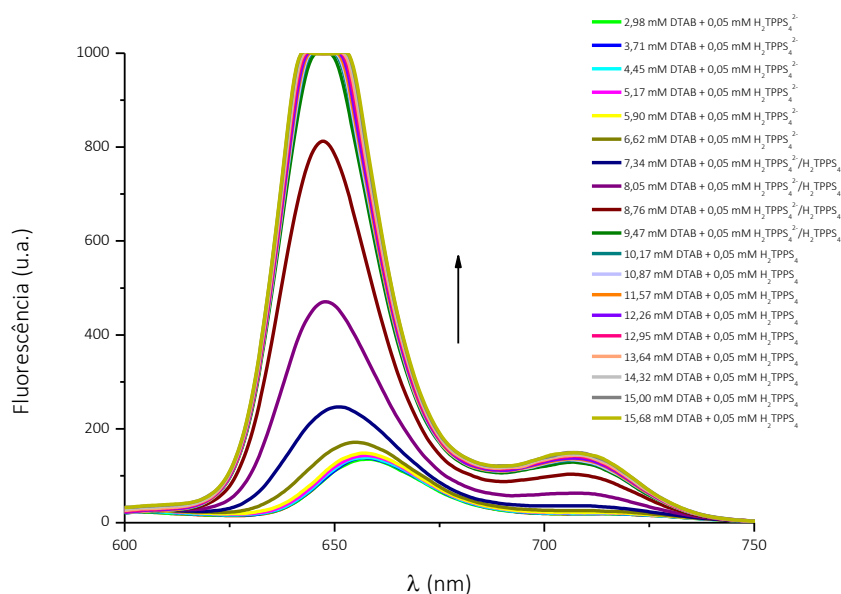


Figura 2.15 – Espectro de emissão fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM + DTAB, concentração de DTAB entre 2,24 a 15,68 mM.

As soluções de $H_2TPPS_4^{2-}$ de concentração 0,5 mM são verdes intensas. A adição de tensoativo à solução de porfirina, provoca alterações na cor da solução e a formação de precipitados, Figura 2.16. A continua adição de DTAB causa a redissolução do precipitado, tornando a solução púrpura. As alterações de cor, de verde intenso a púrpura, estão associadas à alteração do pH do meio, de ácido para básico, e das espécies de porfirina presentes em solução.

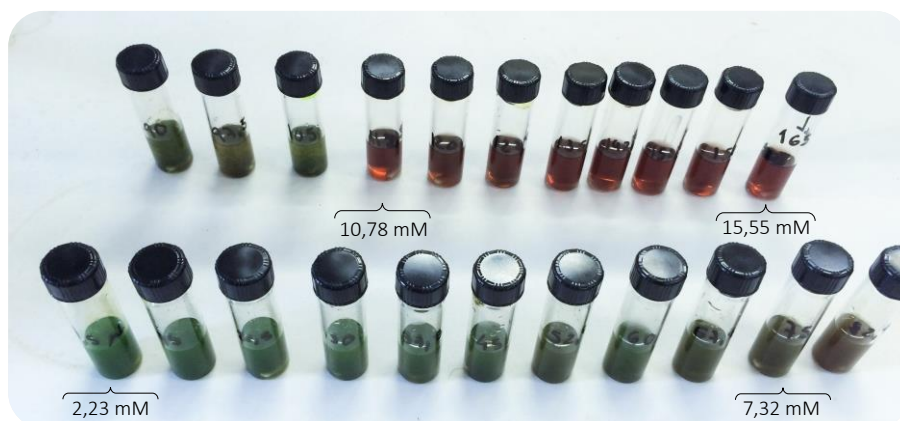


Figura 2.16 – Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + DTAB antes de centrifugar.

Na Figura 2.17, encontram-se representados os espectros de absorção UV-Vis das soluções de sobrenadante do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 2,23 mM a 7,32 mM. O aumento da concentração de porfirina em dez vezes promove uma mudança nas interações com o tensoativo. Quando se adiciona uma concentração de tensoativo de 2,23 mM

e 2,97 mM a soluções de 0,5 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$, o espectro de absorção apresenta menor intensidade das bandas e apenas são visíveis duas bandas, com absorvância menor que 0,1. A pouca intensidade das bandas deve-se ao facto de quase toda a porfirina ter precipitado, com a consequente diminuição de porfirina na solução de sobrenadante. Isto acontece para uma relação de $[H_2TPPS_4^{2-}]/[DTAB]$ de aproximadamente 1:4. Quando se aumenta a concentração de DTAB até 5,88 mM, é possível observar uma banda B, a 404 nm com um ombro em 415 nm, sendo indicativo da presença de agregados do tipo H e de monómeros de $H_2TPPS_4^{2-}$. A banda B em 490 nm e a banda Q em 705 nm, são características da presença de agregados do tipo J. Relativamente às restantes bandas Q, é possível identificar quatro bandas menos intensas, com comprimentos de onda máximos em 518, 555, 596 e em 652 nm. Quando se aumenta a concentração de tensoativo até 7,32 mM a banda Soret em 415 nm torna-se mais estreita e intensa e as bandas Q em 490 nm e em 705 nm diminuem de intensidade, quase desaparecendo, enquanto as restantes quatro bandas Q em 518, 555, 596 e 652 nm se tornam mais definidas e a sua intensidade aumenta. Pode concluir-se que na solução onde a razão $[H_2TPPS_4^{2-}]/[DTAB]$ é de aproximadamente 1:15, apenas estão presentes nas soluções de sobrenadante monómeros de porfirina e de DTAB.

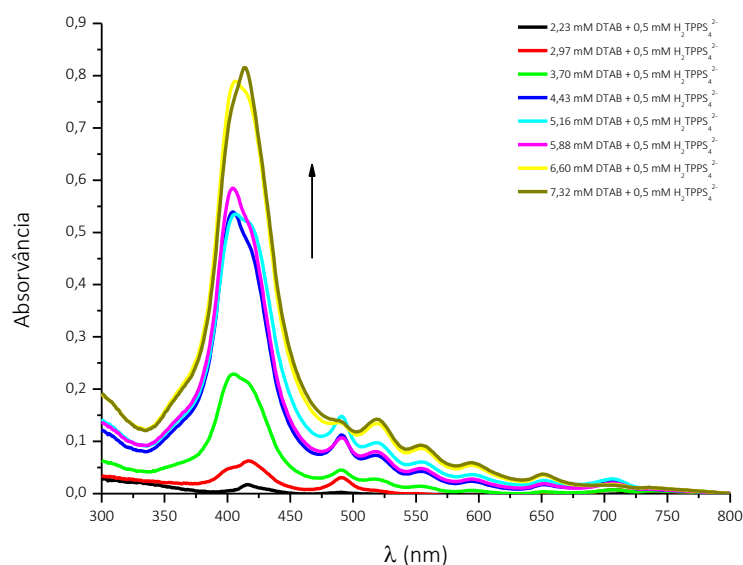


Figura 2.17 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 2,23 a 7,32 mM.

Como se observa na Figura 2.18, a concentração de DTAB aumenta, contudo, as intensidades das bandas no espectro de absorção UV-Vis diminuem, quando comparado com o espectro de concentrações de DTAB entre 2,23 a 7,32 mM na solução de 0,5 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$. Quando a concentração de tensoativo é igual a 8,69 mM, a banda Soret apresenta um pico mal definido,

com dois máximos de comprimento de onda, em 407 e 417 nm, o que é indicativo da presença de agregados do tipo H e de espécies monoméricas da porfirina. A banda B em 490 nm e a banda Q em 705 nm tornam-se mais intensas, enquanto as restantes quatro bandas diminuem de intensidade, mantendo os comprimentos de onda máximos relativamente às menores concentrações de tensoativo (Figura 2.17). O aumento de intensidade destas duas bandas sugere a presença de agregados do tipo J na solução. Ao aumentar a concentração de DTAB para 9,39 mM, o pico em 417 nm da banda B diminui de intensidade, tornando-se um ombro. Aumentando ainda mais a concentração de tensoativo para 10,09 mM, a banda Soret diminui de intensidade e o ombro em 417 nm torna-se o comprimento de onda máximo, ainda que o pico seja pouco definido. As bandas Q em 490 nm e em 705 nm diminuem de intensidade, tornando-se difícil a sua deteção. A menor intensidade dos espectros de absorção para estas concentrações de DTAB 8,69, 9,34 e 10,09 mM é devida à elevada quantidade de porfirina que precipitou nas soluções.

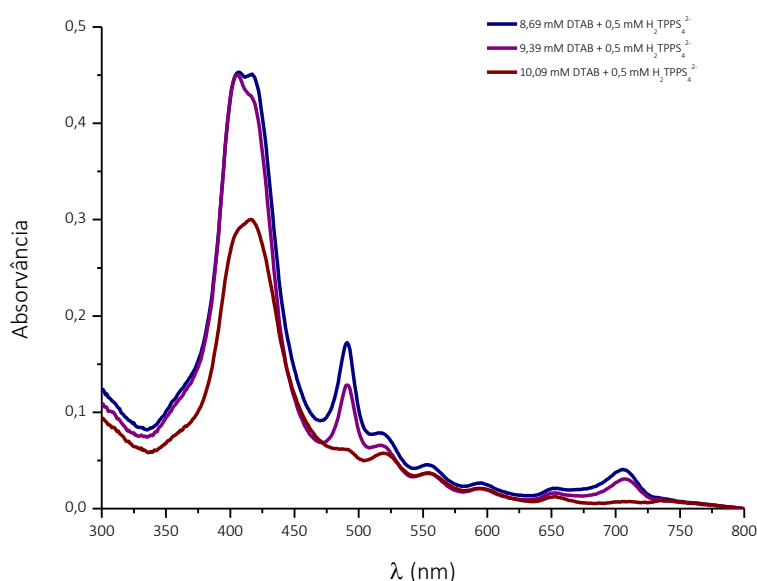


Figura 2.18 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H₂TPPS₄²⁻ 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 8,69 a 10,09 mM.

No intervalo de concentrações de tensoativo entre 10,78 e 15,55 mM, as soluções tornam-se púrpura com a redissolução dos precipitados que existiam em solução. A mudança de cor de verde para púrpura das soluções é causada pela neutralização da porfirina, passando a estar maioritariamente em solução a sua forma neutra, H₂TPPS₄, ao invés da sua forma protonada, H₂TPPS₄²⁻. Na Figura 2.19, encontram-se representados os espectros de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H₂TPPS₄ + DTAB. Nestes a banda Soret não é detetável, pois apresenta

uma intensidade muito elevada. No sistema que contém 0,5 mM de H_2TPPS_4 e 10,78 mM de DTAB, observa-se ainda a presença de agregados J. No entanto, quando se aumenta a concentração de DTAB de 11,47 mM até à concentração onde o tensoativo forma micelas, 15 mM, observa-se um ligeiro aumento nas intensidades dos comprimentos de onda máximos das bandas Q em 549, 587 e 642 nm, enquanto a banda em 709 nm desaparece aquando do aumento da concentração de tensoativo, indicando a separação de agregados. É também possível observar, à medida que se aumenta a concentração de DTAB, o aparecimento de uma banda de baixa intensidade a 480 nm.

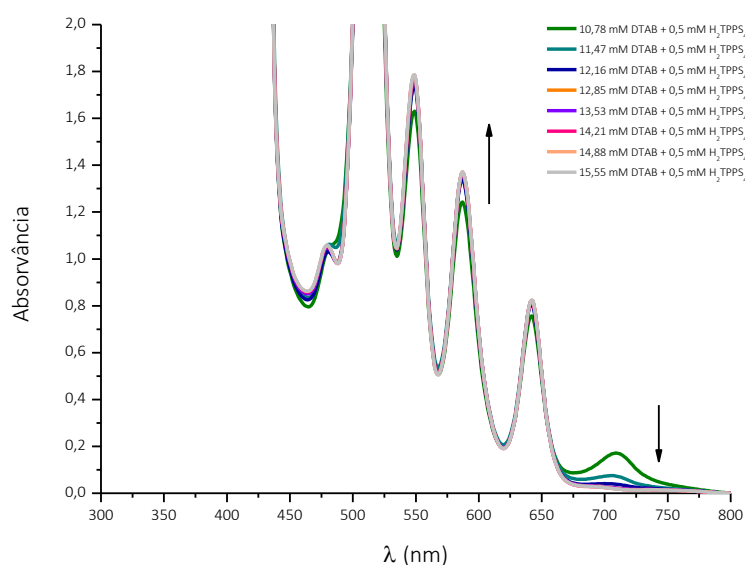


Figura 2.19 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + DTAB, concentração de DTAB entre 10,78 a 15,55 mM.

Os espectros de emissão de fluorescência das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e DTAB, encontram-se representados na Figura 2.20 e foram obtidos por excitação em 550 nm. Na Figura 2.20 a), a intensidade dos espectros é muito baixa, sendo possível concluir que, como o comprimento de onda de excitação é característico da espécie monomérica, as espécies predominantes em solução são agregados. A pouca intensidade destes espectros é também causada pela pouca quantidade de porfirina nas soluções de sobrenadante. Os espectros de emissão obtidos para concentrações de DTAB entre 10,78 mM a 15,55 mM são apresentados na Figura 2.20 b). O aumento da intensidade dos espectros comparativamente aos espectros da Figura 2.20 a), é causado pelo aumento significativo dos monómeros de porfirina nas soluções de sobrenadante.

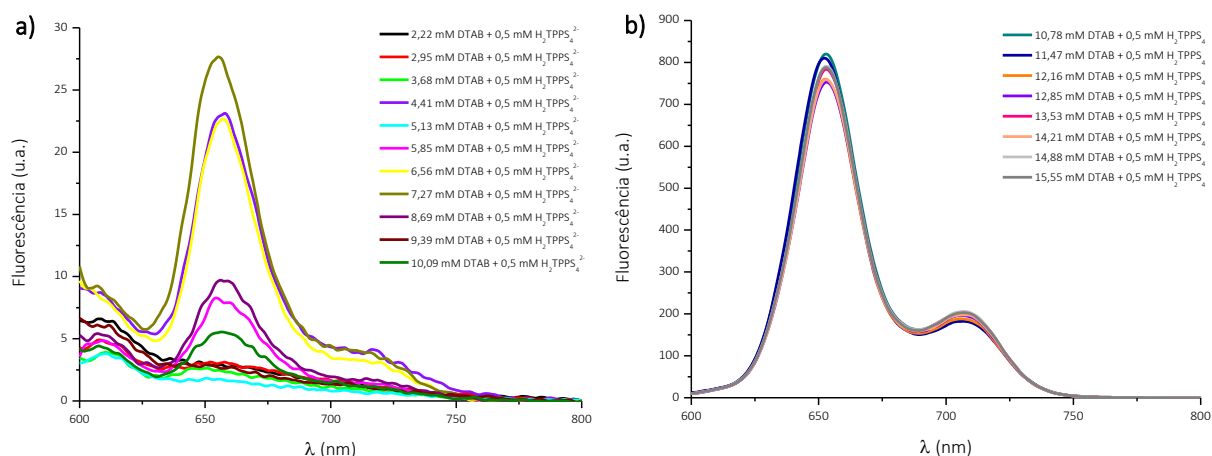


Figura 2.20 – Espectro de emissão de fluorescência das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e DTAB, a) concentração de DTAB entre 2,22 mM a 10,09 mM e b) concentração de DTAB entre 10,78 mM a 15,55 mM.

Tal como para o sistema que contém uma concentração de porfirina de 0,05 mM e DTAB, as soluções de porfirina com concentração 0,05 mM e 12-2-12, apresentam inicialmente coloração verde, passando por um tom amarelado até rosa pouco intenso, à medida que se adiciona mais tensoativo.

Na Figura 2.21, apresentam-se os espectros de absorção UV-Vis das soluções do sistema $H_2TPPS_4^{2-}$ 0,05 mM + 12-2-12, concentração de 12-2-12 entre 0,07 a 0,82 mM. O tensoativo gemini 12-2-12 forma micelas numa concentração superior a 0,84 mM.⁷¹ O espectro de absorção UV-Vis da solução que contém 0,05 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$ e 0,07 mM de 12-2-12 apresenta duas bandas B, uma de maior intensidade, não sendo possível detetar o seu comprimento de onda máximo, e outra, de menor intensidade em 485 nm. Verifica-se a presença de cinco bandas Q de menor intensidade, em 517, 552, 594, 649 e em 692 nm. As bandas B em 487 nm e Q em 692 nm, sugerem a presença de agregados J. A sucessiva adição de tensoativo à solução de porfirina 0,05 mM, causa o desaparecimento destas bandas, ou seja, a separação dos agregados J que existiam em solução. Numa concentração de 12-2-12 igual a 0,47 mM, as espécies em solução são monómeros de porfirina e tensoativo. É a partir desta concentração que a solução se torna rosa pouco intenso e que a espécie maioritária de porfirina em solução é a sua forma neutra, H_2TPPS_4 . O espectro de absorção, onde a concentração de 12-2-12 é igual à sua *cmc*, 0,82 mM, apresenta quatro bandas Q em 517, 552, 594 e 649 nm. Por outro lado, o aumento da concentração de 12-2-12 não altera a intensidade das bandas dos espectros.

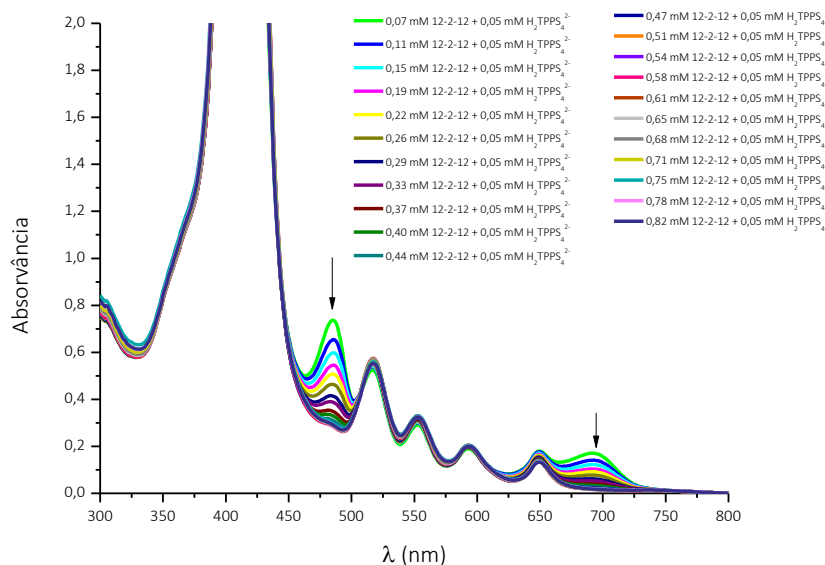


Figura 2.21 – Espetro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,07 a 0,82 mM.

Os espectros de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-2-12, são apresentados na Figura 2.22 e foram obtidos por excitação em 550 nm. Uma vez que a excitação acontece numa banda Q característica dos monómeros de porfirina, é possível concluir, através do espectro de emissão, que a forma monomérica da porfirina está a aumentar com o aumento da concentração de surfatante, o que é concordante com os resultados obtidos através dos espectros de absorção.

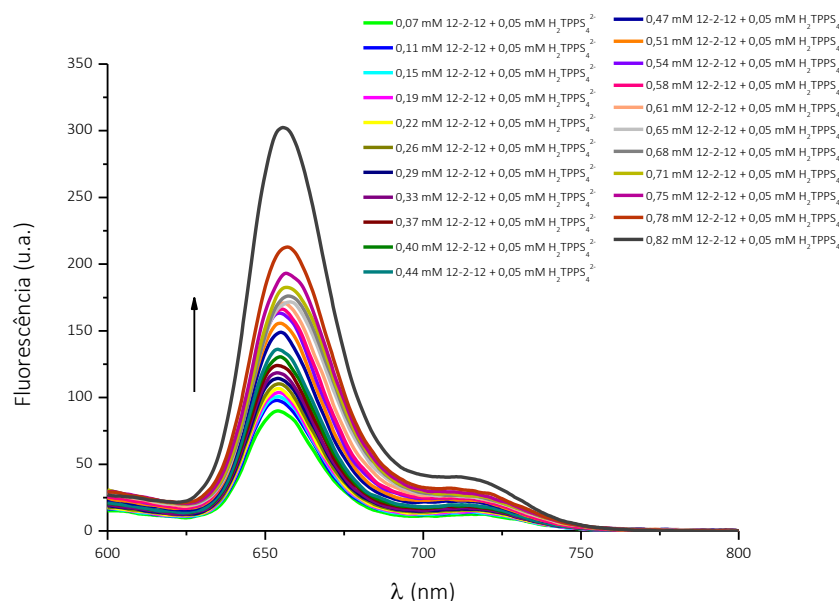


Figura 2.22 – Espetro de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM e 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,07 mM a 0,82 mM.

Assim como para as soluções que contém porfirina com concentração 0,5 mM e DTAB (Figura 2.16), ao adicionar 12-2-12 à solução de 0,5 mM de porfirina observou-se a formação de precipitados de porfirina numa fase inicial e a redissolução destes numa fase posterior, Figura 2.23.

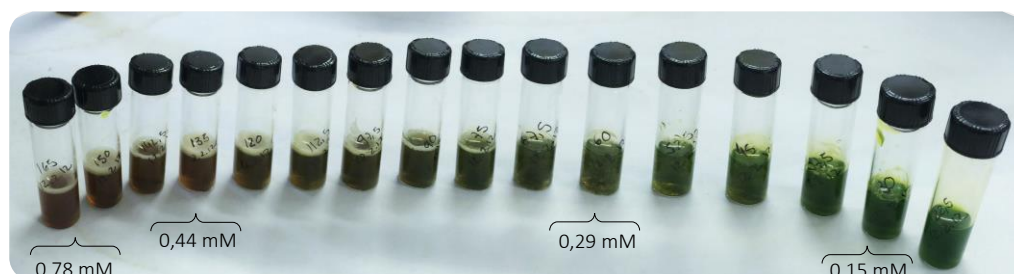


Figura 2.23 – Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + 12-2-12, por ordem decrescente de concentração de 12-2-12, antes de centrifugar.

Os espectros de absorção UV-Vis das soluções de sobrenadante do sistema que contém 0,5 mM $H_2TPPS_4^{2-}$ + 12-2-12, estão apresentados na Figura 2.24. Na concentração inicial de porfirina, 0,5 mM, a solução está muito concentrada, não sendo possível medir a sua absorvância. Quando se adicionam a esta solução de porfirina, 0,11, 0,15 e 0,19 mM de 12-2-12, observa-se uma diminuição nas intensidades dos espectros, contudo, estas continuam a ser demasiado elevadas, Figura 2.24 a). Na Figura 2.24 b) é possível observar que a intensidade dos espectros diminui drasticamente, ou seja, a concentração de porfirina na solução de sobrenadante é muito baixa, devido à precipitação da porfirina na solução aquando da adição de 12-2-12. O espectro do sistema 0,5 mM $H_2TPPS_4^{2-}$ + 0,22 mM 12-2-12, linha azul na Figura 2.24 b), evidencia a presença de agregados do tipo J, denotado por duas bandas de absorção desviadas para a zona do vermelho do espectro eletromagnético, a banda Soret em 488 nm e a banda Q em 706 nm. Contudo, verifica-se também a presença da espécie monomérica com bandas características desta. A baixa intensidade das bandas dos espectros de absorção para as concentrações 0,26 e 0,29 mM de 12-2-12 é devida à baixa concentração de porfirina em solução, uma vez que esta precipitou.

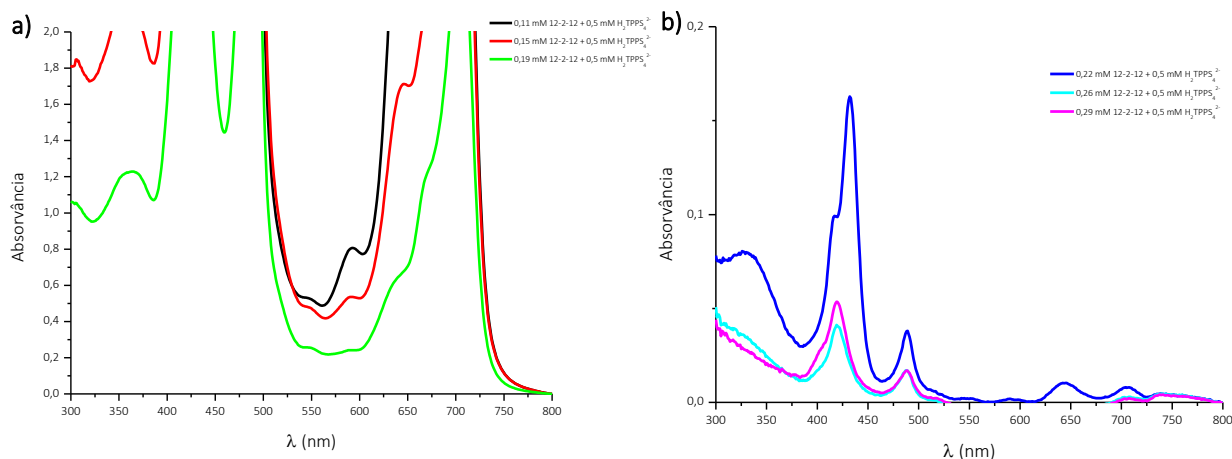


Figura 2.24 - Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema $\text{H}_2\text{TPPS}_4^{2-}$ 0,5 mM 12-2-12, concentração de 12-2-12 entre **a)** 0,11 a 0,19 mM e **b)** 0,22 a 0,29 mM.

Observa-se, na Figura 2.25, para o intervalo de concentrações de tensoativo entre 0,33 a 0,58 mM, a presença de agregados J em solução, pois os espectros apresentam as bandas características deste tipo de agregados, uma banda B em 491 nm e uma banda Q em 703 nm. A partir de uma concentração de tensoativo de 0,65 mM, a porfirina presente na solução encontra-se sob a forma de monómeros e as mudanças no espectro devem-se a interações entre a porfirina e o 12-2-12. Esta alteração no espectro é acompanhada de uma mudança de cor nas soluções, tornam-se púrpura, devido à redissolução dos precipitados concomitante à neutralização da porfirina em solução. A partir de uma concentração de tensoativo igual a 0,44 mM, a espécie de porfirina predominante na solução é a sua forma neutra. Na concentração final de 12-2-12, 0,78 mM, a razão entre as concentrações $[\text{H}_2\text{TPPS}_4]/[\text{12-2-12}]$ é aproximadamente 1:2.

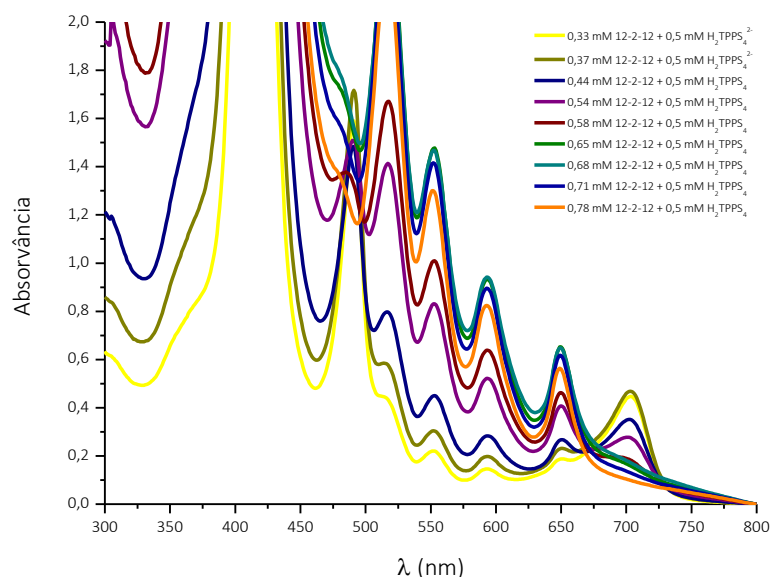


Figura 2.25 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-2-12, concentração de 12-2-12 entre 0,33 a 0,78 mM.

Os espectros de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-2-12, são apresentados na Figura 2.26 e foram obtidos por excitação em 550 nm. Para as concentrações 0,11 e 0,15 mM de 12-2-12, a baixa intensidade das bandas do espectro de emissão deve-se ao facto da intensidade das bandas do comprimento de onda de excitação, 550 nm, no respetivo espectro de absorção, também ser baixa. O aumento da concentração de tensoativo é acompanhado do aumento da intensidade das bandas no espectro de emissão, tal como no espectro de absorção das respetivas concentrações, Figura 2.25. Este aumento resulta da separação dos agregados J, presentes nas concentrações entre 0,33 a 0,58 mM de 12-2-12 e, conseqüente aumento de monómeros de porfirina em solução.

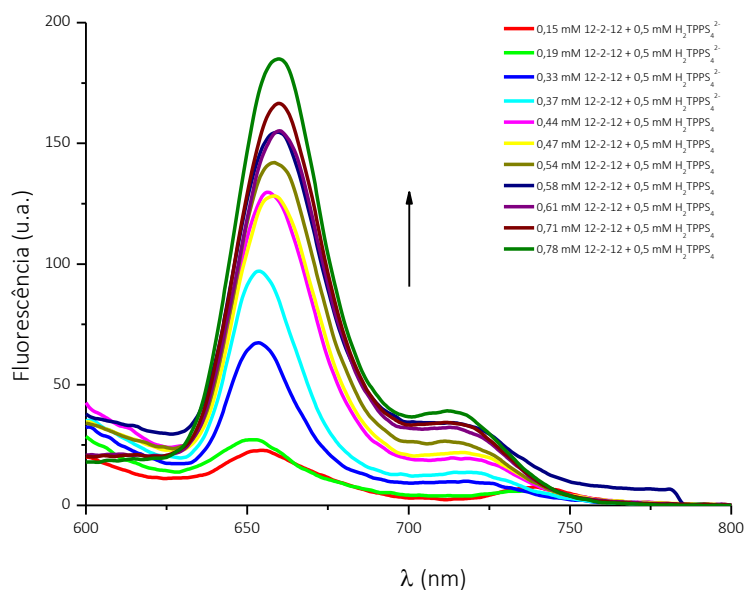


Figura 2.26 – Espectro de emissão de fluorescência das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM + 12-2-12, concentração de tensoativo entre 0,15 a 0,78 mM.

As soluções de porfirina com concentração 0,05 mM e 12-10-12 apresentam, para uma concentração de 12-10-12 igual a 0,06 mM, coloração verde pouca intensa, para uma concentração de 0,09 mM de 12-10-12, coloração amarelada, e para concentrações entre 0,12 a 0,69 mM de 12-10-12, coloração rosa pouco intenso.

Na Figura 2.27, estão representados os espectros de absorção UV-Vis das soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-10-12, concentração de tensoativo entre 0,06 mM a 0,69 mM. O tensoativo gemini 12-10-12 forma micelas numa concentração igual a 0,63 mM.⁷¹ Quando a razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[12-10-12]$ é aproximadamente 1:1, o espectro indica a presença de agregados do tipo J. No entanto, o aumento da concentração de tensoativo promove a sua desagregação e a única espécie de porfirina em solução são monómeros. A partir de uma concentração de 12-10-12 igual a 0,09 mM, onde a razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[12-10-12]$ é aproximadamente 1:2, observa-se um ligeiro aumento da intensidade das bandas dos espectros de absorção, sugerindo a existência de um equilíbrio nas interações entre a porfirina e o tensoativo. A partir desta concentração a espécie maioritária de porfirina em solução é a sua forma neutra. Na concentração final de 12-10-12, 0,69 mM, a razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-10-12]$ é aproximadamente 1:14.

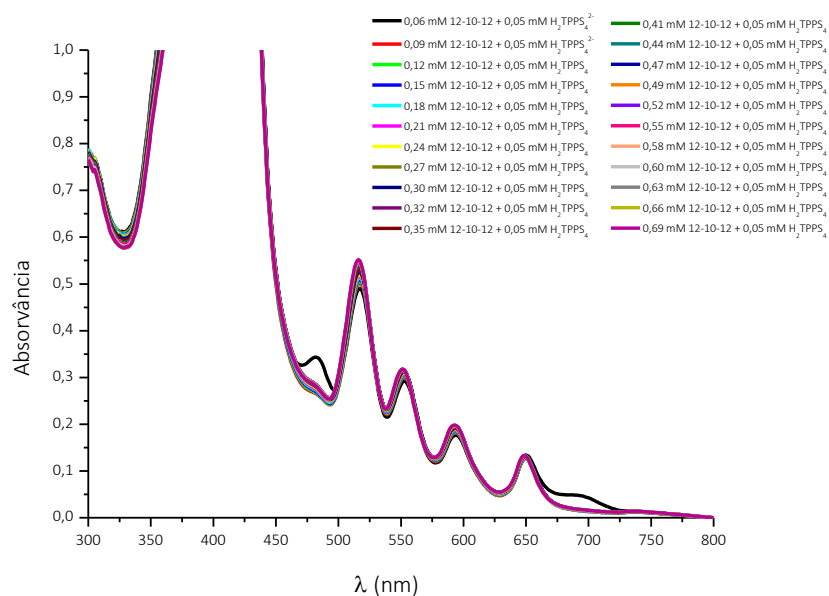


Figura 2.27 – Espectro de absorção do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-10-12, concentração de tensoativo entre 0,06 a 0,69 mM.

Os espectros de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05 mM e 12-10-12, são apresentados na Figura 2.28 e foram obtidos por excitação em 550 nm. A intensidade dos espectros de emissão de fluorescência aumenta com a adição sucessiva de DTAB devido ao aumento da quantidade de espécie monomérica de porfirina em solução. É visível o aumento de monómeros de porfirina nos espectros de emissão pois o comprimento de onda de excitação, 550 nm, é característico do espectro de absorção desta espécie.

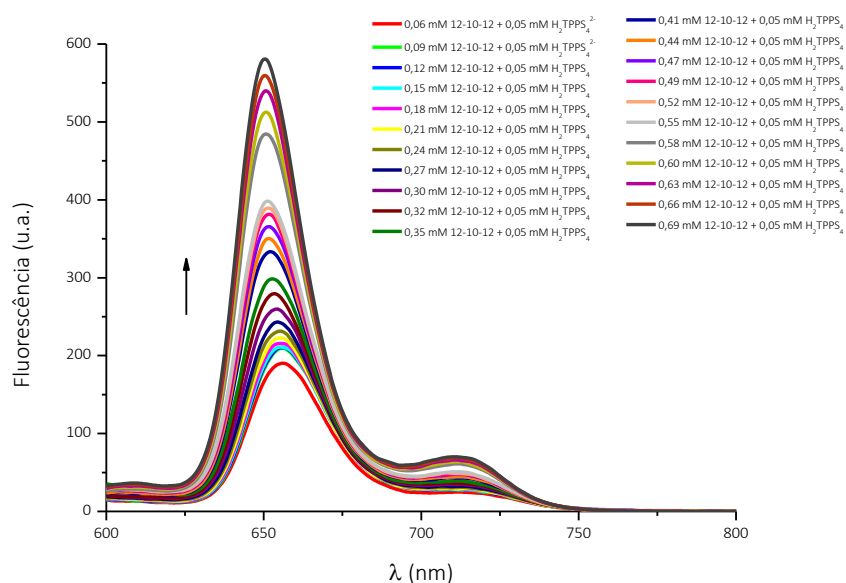


Figura 2.28 - Espectro de emissão de fluorescência do sistema que contém porfirina com concentração 0,05mM e 12-10-12, concentração de tensoativo entre 0,06 a 0,69 mM

Uma análise dos espectros que contém porfirina com concentração 0,05 mM e os tensoativos DTAB, 12-2-12 e 12-10-12 permite concluir que são necessárias concentrações mais elevadas de DTAB para que a separação de agregados de porfirina aconteça do que com os surfantes geminis. O DTAB necessita de uma concentração igual a 15 mM para formar micelas, assim, as mudanças nos espectros acontecem para maiores razões entre a concentração de porfirina e DTAB. Quando a concentração de DTAB é igual a 0,75 mM, a solução é verde pouco intenso e estão presentes em solução monómeros, agregados J e H da porfirina. A razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[DTAB]$ é 1:15. Já os tensoativos geminis 12-2-12 e 12-10-12, têm uma *cmc* igual a 0,84 mM e 0,63 mM, respetivamente. Na primeira adição destes tensoativos às soluções de 0,05 mM de porfirina, as soluções são igualmente verdes pouco intenso e em solução estão presentes monómeros e agregados J da porfirina. Nestas concentrações iniciais dos tensoativos a razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[12-2-12]$ e $[H_2TPPS_4^{2-}]/[12-10-12]$ é, aproximadamente, 1:1, para ambos os casos. A neutralização da porfirina e a separação dos monómeros, para o tensoativo DTAB, acontece quando a sua concentração é igual a 7,34 mM. Nesta concentração a razão das concentrações $[H_2TPPS_4^{2-}]/[DTAB]$ é, aproximadamente, 1:147. Quando a concentração de DTAB é 10,17 mM as soluções são rosa pouco intenso, a espécie de porfirina predominante em solução é a sua forma neutra e a razão das concentrações $[H_2TPPS_4]/[DTAB]$ é, aproximadamente, 1:203. No caso do tensoativo gemini 12-2-12, a mudança de cor para rosa pouco intenso, associada à neutralização da porfirina, e a separação de agregados J acontece para uma concentração de tensoativo igual a 0,47 mM, onde a espécie de porfirina maioritária é a sua forma neutra. Para esta concentração a razão das concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-2-12]$ é, aproximadamente, 1:9. No caso no tensoativo gemini 12-10-12, são necessárias menores concentrações de tensoativo para acontecer a alteração de cor, associada à neutralização da porfirina, e para a separação dos agregados de porfirina. Este processo ocorre quando a concentração de 12-10-12 é 0,09 mM e a razão das concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-2-12]$ é, aproximadamente, 1:2. No intervalo de concentrações entre 0,12 mM a 0,69 mM de 12-10-12, a espécie de porfirina predominante em solução é a sua forma neutra e a razão entre as concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-10-12]$ é, aproximadamente, 1:2 e 1:16, respetivamente.

Assim, como para as soluções de 0,5 mM $H_2TPPS_4^{2-}$ + DTAB e de 0,5 mM H_2TPPS_4 + 12-2-12, ao adicionar 12-10-12 à solução de 0,5 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$ observou-se a formação de precipitados de porfirina numa fase inicial e a redissolução destes numa fase posterior, Figura 2.29.

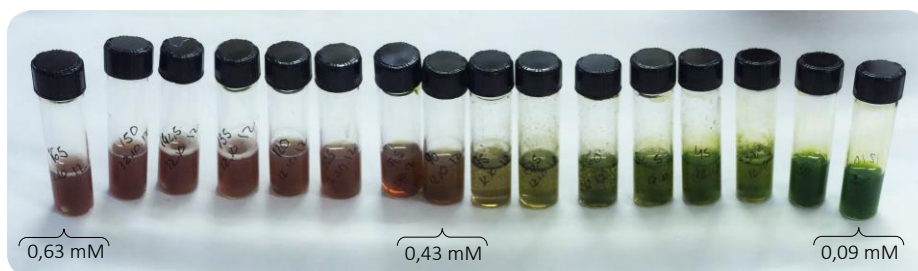


Figura 2.29 - Soluções do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-10-12, por ordem decrescente de concentração de 12-10-12.

Os espectros de absorção UV-Vis das soluções de sobrenadante do sistema que contém porfirina com concentração 0,5 mM e 12-10-12, estão apresentados nas Figuras 2.30 e 2.31. A adição de uma solução de concentração igual a 0,15 mM do tensoativo 12-10-12 altera significativamente o espectro de absorção da porfirina, pois, tal como para o espectro do sistema 0,5 mM porfirina + 12-2-12, Figura 2.24 a), para concentrações de surfatante inferiores a esta, as soluções estão muito concentradas não sendo possível obter o seu espectro de absorção. Observa-se a presença de agregados do tipo J numa primeira fase, contudo, ao aumentar a concentração de 12-10-12, a intensidade das bandas e a sua definição diminuem, Figura 2.30. Estas alterações nos espectros são acompanhadas de uma diminuição da cor verde nas soluções de sobrenadante tornando-se estas quase incolores, o que significa que quase toda a porfirina precipitou, sendo a concentração de porfirina nestas soluções muito baixa. Na Figura 2.31, observa-se um aumento da intensidade das bandas dos espectros de absorção, que se deve ao aumento da quantidade de monómeros em solução, consequência da redissolução do precipitado que se observa nas soluções. Este processo é acompanhado da mudança de cor nas soluções, de verde para uma coloração rosa, o que é indicativo que a espécie da porfirina predominante na solução se alterou para a sua forma neutra, H_2TPPS_4 . Esta alteração de cor acontece para uma concentração de tensoativo igual a 0,43 mM.

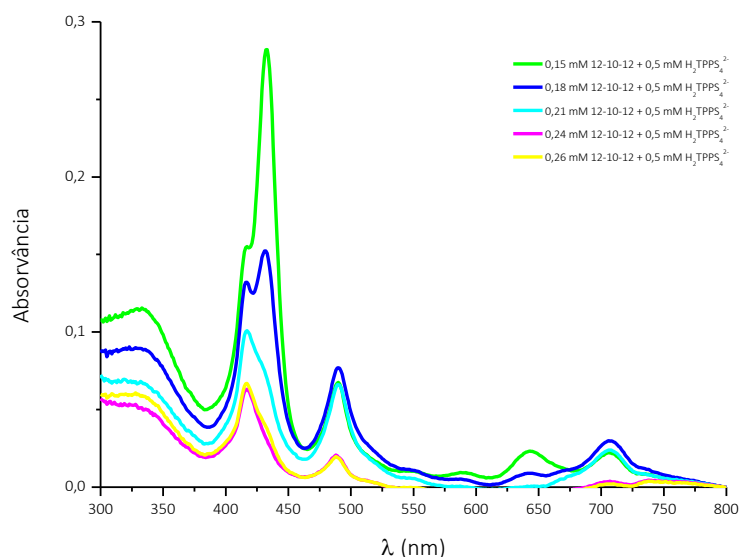


Figura 2.30 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + 12-10-12, concentração de 12-10-12 entre 0,15 a 0,26 mM.

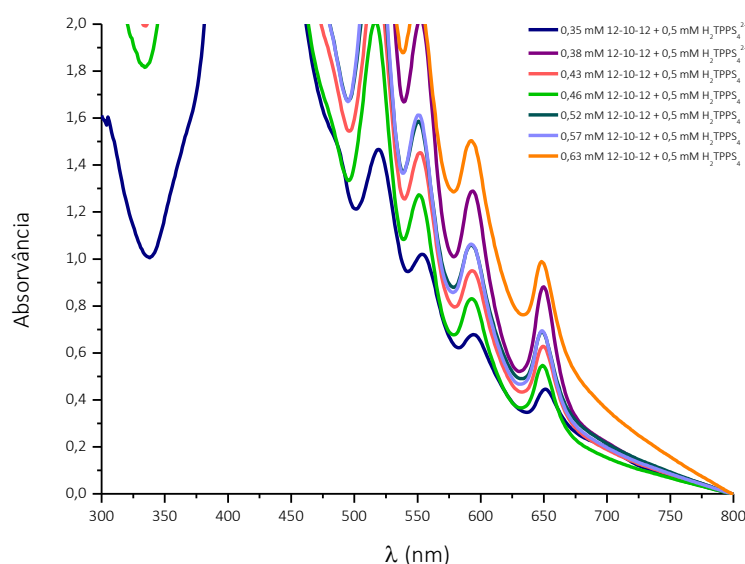


Figura 2.31 – Espectro de absorção das soluções de sobrenadante do sistema H_2TPPS_4 0,5 mM + 12-10-12, concentração de 12-10-12 entre 0,35 a 0,63 mM.

A elevada concentração de porfirina na solução não permite obter o espectro de emissão de fluorescência com excitação em 550 nm. Utilizando como comprimento de onda de excitação 630 nm apenas se obtêm espectros parciais de emissão de fluorescência devido ao pequeno desvio de Stokes típico das porfirinas.

Uma análise dos espectros que contém 0,5 mM de $H_2TPPS_4^{2-}$ e os tensoativos DTAB, 12-2-12 e 12-10-12 permite concluir que tanto a neutralização, assim como a separação de agregados em

solução, acontece para maiores concentrações de tensoativo, comparativamente aos resultados obtidos para os sistemas que contêm 0,05 mM de porfirina. A maior concentração de porfirina em solução intensifica a cor mas não altera, essencialmente, a sequência dos acontecimentos. A adição de DTAB, 12-2-12 e 12-10-12 a soluções de porfirina com concentração 0,5 mM promove a precipitação da porfirina nas soluções. O tensoativo DTAB causa a redissolução dos precipitados, acompanhado da mudança de cor para púrpura, quando a sua concentração é igual a 10,78 mM. Nesta concentração estão presentes na solução de sobrenadante monómeros e agregados J da porfirina e a espécie de porfirina predominante em solução é a sua forma neutra, H_2TPPS_4 . A partir de uma concentração de 11,47 mM as únicas espécies em solução são monómeros da porfirina e do tensoativo. No caso do gemini com menor grupo espaçador, 12-2-12, a redissolução dos precipitados da porfirina, ocorre quando a sua concentração é 0,44 mM, onde a espécie de porfirina predominante é a sua forma neutra. Para esta concentração de 12-2-12, verifica-se que em solução existem monómeros e agregados J da porfirina. Quando a concentração de tensoativo é igual a 0,65 mM e a razão das concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-2-12]$ é, aproximadamente, 1:2, as espécies em solução são monómeros de porfirina e de 12-2-12. O tensoativo gemini 12-10-12 tem maior grupo espaçador e é o mais eficaz entre os tensoativos estudados. A redissolução dos precipitados ocorre quando a concentração de 12-10-12 é igual a 0,43 mM, onde a espécie de porfirina predominante em solução é a sua forma neutra e a razão das concentrações $[H_2TPPS_4]/[12-10-12]$ é, aproximadamente, 1:1. A separação dos agregados J acontece para uma concentração de tensoativo inferior a 0,35 mM.

2.2.3 Condutibilidade

A existência, em solução aquosa, de porfirinas aniónicas e de tensoativos catiónicos, resulta em alterações significativas nas propriedades físico-químicas das soluções. Os perfis condutimétricos da variação da temperatura dos sistemas que contêm solução aquosa de DTAB e solução aquosa de H_2TPPS_4 , estão representados nas Figuras 2.32 e 2.33. Considerando o efeito da concentração de DTAB na condutibilidade elétrica das soluções aquosas de tensoativo, é possível identificar duas regiões distintas em função da concentração de DTAB. O ponto de transição entre estas duas zonas de diferentes declives corresponde à *cmc* do tensoativo. Este ponto foi determinado através da interceção das retas que se ajustam às regiões pré- e pós-micelar.⁷² Além da *cmc*, foi também determinado o grau de dissociação dos contra-íons na micela

(α). Este parâmetro foi calculado através da razão entre os declives do gráfico da condutibilidade em função da concentração de DTAB da região pós-micelar relativamente à região pré-micelar. O cálculo deste parâmetro é baseado no facto de que a alteração da condutibilidade elétrica, após a *cmc*, se fica a dever fundamentalmente à necessidade de condensação dos contra-íões na micela para a estabilização eletrostática desta, e menos ao facto da micela apresentar maiores dimensões que o unímero e, por isso, apresentar uma menor mobilidade (e, conseqüentemente, uma menor condutibilidade elétrica). Da análise dos dados da Tabela 2.3, pode observar-se que a variação da temperatura não altera a *cmc* do tensoativo quando este se encontra em solução aquosa e que a presença de porfirina na solução aquosa também não provoca alterações na *cmc* do tensoativo. A *cmc* obtida para o DTAB em solução aquosa, a 298,15 K, 0,015 M está de acordo com os dados descritos na literatura.⁶²

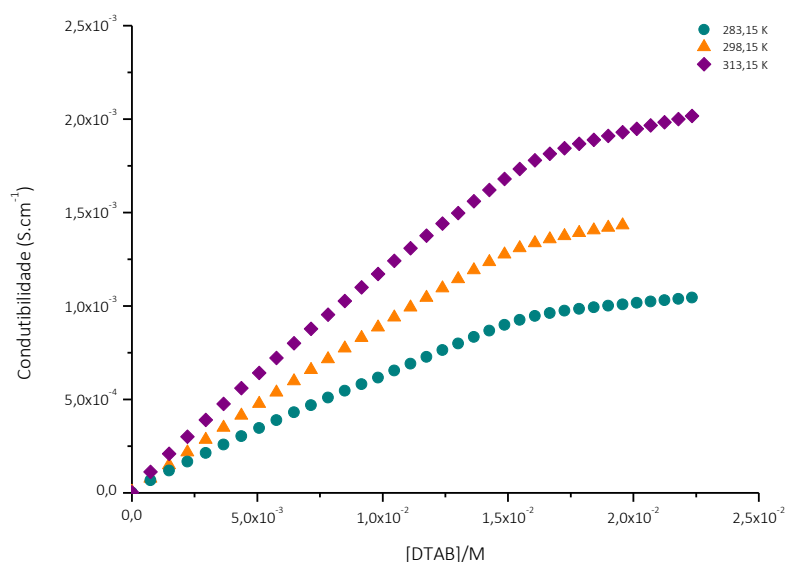


Figura 2.32 – Efeito da variação da temperatura na condutibilidade das soluções aquosas de DTAB, a 283,15, 293,15 e 313,15 K.

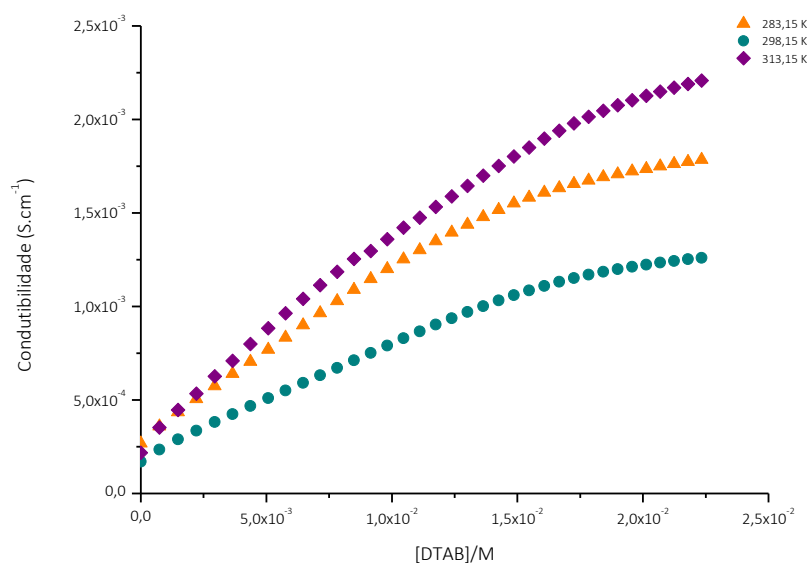


Figura 2.33 – Efeito da adição de 0,5 mM de H₂TPPS₄ na condutibilidade das soluções aquosas de DTAB, a 283,15, 293,15 e 313,15 K.

Da análise das Figuras 2.32 e 2.33 podemos verificar que na ausência ou presença de porfirina os perfis de condutibilidade são idênticos, apresentando apenas um ponto de inflexão. Relativamente ao sistema contendo porfirina, este comportamento é diferente dos obtidos para os sistemas porfirina-tensioativo descritos na literatura.⁷⁰ Nestes, para concentrações de tensioativo inferiores à *cmc*, observaram-se dois pontos de inflexão adicionais: um devido ao início da interação tensioativo-porfirina e um outro que caracterizava o fim da referida interação e que caracterizava a concentração a partir da qual havia excesso de tensioativo, e que coincidia com o início da redissolução do precipitado. Isto poderá querer indicar que ou as interações verificadas por espectroscopia são eletrostaticamente fracas ou que há um excesso de tensioativo relativamente à quantidade de porfirina usada, não sendo, portanto, observável por condutimetria as variações que poderão ocorrer a baixas concentrações de DTAB.

Tabela 2.3 – Efeito da temperatura na concentração micelar crítica (*cmc*) e grau de dissociação de contra-íons na micela (α) do DTAB em solução aquosa e em solução aquosa de H₂TPPS₄.

T (K)	H ₂ O		H ₂ O + H ₂ TPPS ₄	
	<i>cmc</i> (\pm s) (M)	α (\pm s)	<i>cmc</i> (\pm s) (M)	α (\pm s)
283,15	0,015 (\pm 0,001)	0,29 (\pm 0,02)	0,0143 (\pm 0,0009)	0,49 (\pm 0,03)
298,15	0,015 (\pm 0,001)	0,41 (\pm 0,03)	0,0143 (\pm 0,0007)	0,36 (\pm 0,02)
313,15	0,014 (\pm 0,001)	0,33 (\pm 0,06)	0,0142 (\pm 0,0009)	0,54 (\pm 0,02)

Os valores de *cmc* e α para os diferentes sistemas são apresentados na Tabela 2.3. Pode observar-se que aquando da ausência de porfirina ocorre uma diminuição da *cmc* com o aumento da temperatura. No entanto, na presença da porfirina, os valores são ligeiramente inferiores aos anteriores, o que é resultado da interação com a porfirina e, portanto, temos a “agregação” para concentrações inferiores à concentração micelar crítica para o sistema DTAB + H₂O, e, por outro lado, é menos dependente da temperatura. No que respeita à análise do grau de dissociação dos contra-íons na micela, a presença de porfirina conduz, em geral, a um aumento do valor do α , o que poderá indicar que a estrutura das micelas na presença de porfirina é menos densa, precisando, dessa forma, de uma menor compensação de contra-íons para a estabilização da estrutura micelar.

De forma a melhor perceber quais as forças que estão por detrás do fenómeno de interação, procedeu-se a uma análise da termodinâmica do processo de micelização.

2.2.3.1 Termodinâmica do processo de micelização

De modo a calcular os parâmetros termodinâmicos da micelização do DTAB, assumiu-se que a micelização pode ser tratada segundo o modelo de “acção de massas”, descrito na secção 1.2.2. A determinação da energia de Gibbs de micelização (ΔG_m^0), entalpia de micelização (ΔH_m^0) e entropia de micelização (ΔS_m^0), foram obtidas segundo as Equações 1.11, 1.12 e 1.13. Para o cálculo da variação de entalpia de micelização, foi necessário determinar as dependências de $(\ln X_{cmc})$ e $(1-\alpha)$ em função da temperatura. Para o sistema que contém H₂O e DTAB verifica-se que as funções que melhor se ajustam aos dados experimentais são, respetivamente:

$$\ln X_{cmc} = -7,63 (0,03) - 2,05 \times 10^{-3}(1,13 \times 10^{-4})T \quad (2.1)$$

$$\ln(1 - \alpha) = 37,77 - 0,25T + 4,13 \times 10^{-4}T^2 \quad (2.2)$$

Com base nas equações 2.1 e 2.2, a equação 1.12 pode ser reformulada como:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2[(2 - \alpha)(-2,05 \times 10^{-3}) + \ln X_{cmc} (-0,25 + 8,26 \times 10^{-4}T)] \quad (2.3)$$

De notar que se optou pelo ajuste polinomial de 2ª ordem, embora só existam 3 pontos experimentais, por existir na literatura casos em que tal ocorre.^{73,74}

No sistema que contém a solução aquosa de porfirina e DTAB, o fator ($\ln X_{cmc}$) é constante para a gama de temperaturas em estudo e, portanto, o termo $d \ln X_{cmc} / dT$ torna-se nulo. O termo $d(1 - \alpha) / dT$ foi obtido através do ajuste quadrático dos dados experimentais de $(1 - \alpha)$ em função da temperatura, obtendo-se a seguinte equação:

$$\ln(1 - \alpha) = -60,10 + 0,41T - 6,89 \times 10^{-4}T^2 \quad (2.4)$$

Com base na equação 2.4, a equação 1.12 pode ser reformulada como:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2[\ln X_{cmc} (0,41 + 13,78 \times 10^{-4}T)] \quad (2.5)$$

Os valores para os diferentes parâmetros de micelização, ΔG_m^0 , ΔH_m^0 e ΔS_m^0 são apresentados na Tabela 2.4. Com os dados obtidos por condutibilidade pode observar-se que o processo de micelização é ligeiramente desfavorável na presença de porfirina, quando comparado com o sistema sem porfirina. Uma vez que os valores de cmc , no sistema contendo porfirina, são menores, tal diferença fica a dever-se aos valores de α , mostrando que a estrutura do DTAB, pós-micelar, é diferente na presença da porfirina. Tal não é de estranhar pois estudos entre iões metálicos trivalentes e dodecilsulfato de sódio (SDS) mostram que a micelização do SDS ocorre através da formação de estruturas lamelares.⁷⁵ Podemos ainda observar que o processo é exotérmico em toda a gama de temperaturas estudadas. Contudo, é interessante constatar que o processo de micelização na presença de H_2TPPS_4 é apenas controlado entropicamente para a temperatura de 283,15 K. Para as temperaturas superiores o processo é claramente controlado pelas interações hidrofóbicas. Tal poderá ser justificado pelo facto de que quando a temperatura aumenta a desorganização da estrutura da água, no líquido água, aumenta, tornando o processo de desidratação das cadeias hidrofóbicas do tensoativo menos relevante para a micelização.

Tabela 2.4 - Efeito da temperatura e da adição de H₂TPPS₄ nos parâmetros termodinâmicos da micelização do DTAB.

T (K)	H ₂ O			H ₂ O + H ₂ TPPS ₄		
	ΔG_m^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_m^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_m^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG_m^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_m^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_m^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
283,15	-33,1	-85,4	- 184,8	-29,4	109,2	489,4
298,15	-32,6	-19,8	43,0	-33,6	-519,7	95,3
313,15	-35,9	-61,8	312,0	-31,4	-145,2	-363,1

CAPÍTULO III

Conclusão

No trabalho que originou esta dissertação avaliou-se por espectroscopia de absorção de Ultravioleta-Visível e por espectroscopia de emissão de fluorescência a interação entre porfirinas aniônicas (5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio, 5,10,15-tris(4-sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio e 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina) e surfatantes catiónicos (brometo de didodeciltrimetilamônio, brometo de dodecildimetilamônio e os geminis 12-2-12 e 12-10-12).

As porfirinas utilizadas nos estudos das interações foram sintetizadas utilizando métodos previamente desenvolvidos para a síntese destes compostos sob ação de irradiação de micro-ondas. A reação de clorossulfonação seguida de hidrólise revelou ser muito eficaz para a obtenção de porfirinas aniônicas demonstrando também um grande potencial de *scale-up*.

A utilização do sal de sódio da porfirina simétrica (5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio) e da porfirina assimétrica (5,10,15-tris(4-sulfonatofenil)-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio) nas concentrações estudadas não mostra a formação de agregados nem a protonação das porfirinas. A adição do surfatante catiónico, brometo de dodeciltrimetilamônio, promove um desvio ao vermelho da banda Soret e das bandas Q. Em nenhum momento se observa a mudança de cor ou o aspeto das soluções.

As soluções aquosas da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina com concentração 0,05 mM apresentam coloração verde e são observáveis por UV-Vis [300-800nm] a presença de monómeros e agregados do tipo H e J. A adição de um surfatante promove a seguinte sequência de acontecimentos: diminuição da intensidade da coloração verde até uma coloração amarelada pouco intensa e incremento sucessivo de cor rosa. Em nenhum momento se observa turbidez ou a formação de precipitados. A interpretação dos espectros de absorção de UV-Vis e de emissão de fluorescência deste processo permitem concluir que a adição do surfatante promove a diminuição

de espécies em solução, a sua neutralização, a separação de agregados concomitante com o aumento da espécie monomérica em solução até à obtenção de uma solução aquosa de monómeros da porfirina, onde a sua espécie neutra é predominante. No caso do tensioativo catiónico DTAB estas mudanças estão associadas a concentrações elevadas dado que a sua *cmc* é 15 mM. Já a utilização de surfatantes geminis 12-2-12 com *cmc* igual a 0,84 mM e 12-10-12 com *cmc* igual a 0,63 mM permite a ocorrência destes processos com quantidades muito inferiores de tensioativo, o que mostra que são muito mais eficazes na desagregação de porfirinas em solução.

Utilizando soluções aquosas de 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina de concentração 0,5 mM, a maior quantidade de porfirina em solução intensifica a cor das soluções aquosas mas não altera, essencialmente, a sequência de acontecimentos. Para esta concentração de porfirina, inicialmente, observa-se a diminuição de espécies, tanto monómeros como agregados, em solução devido à formação de precipitados na solução aquando da adição dos surfatantes DTAB, 12-2-12 e 12-10-12. A sucessiva adição de tensioativos promove a redissolução destes, com a consequente neutralização da porfirina em solução concomitante com o aumento da espécie monomérica em solução. Também neste caso os surfatantes geminis se mostraram mais eficazes no processo de separação dos agregados de porfirina.

O estudo através de condutibilidade elétrica da presença da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina nos processos de micelização do tensioativo brometo de dodeciltrimetilamónio permite verificar que ou as interações verificadas por espetroscopia são eletrostaticamente fracas ou que há um excesso de tensioativo relativamente à quantidade de porfirina utilizada, não sendo, portanto, observável por condutimetria as variações que poderão ocorrer a baixas concentrações de DTAB.

Como perspetivas futuras, seria interessante acompanhar as mudanças de pH dos processos acima descritos através de potenciometria, a fim de melhor entender as alterações observadas. Seria também interessante estudar por condutibilidade elétrica a presença da 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilfenil)porfirina nos processos de micelização dos geminis 12-2-12 e 12-10-12.

CAPÍTULO IV

Experimental

4.1 Reagentes e Solventes

Foram utilizados reagentes comercialmente disponíveis com elevado grau de pureza.

Os tensoativos catiónicos utilizados: brometo de dodeciltrimetilamónio (99 %) e brometo de didodecildimetilamónio (98 %), foram adquiridos à *acros-organics* e à *sigma-aldrich*, respetivamente. Os tensoativos do tipo geminis foram sintetizados e gentilmente cedidos pelo Prof. Doutor Eduardo Marques, da Universidade do Porto.

Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional, e todas as soluções foram preparadas utilizando água *Millipore-Q*. O pH das soluções preparadas não foi ajustado, sendo o seu valor correspondente ao pH natural das mesmas.

Todos os solventes foram usados secos e destilados, de acordo com os procedimentos que se seguem, exceto em reações ou extrações com água, onde foram utilizados apenas destilados.

Acetato de Etilo

Foi refluxado durante 3 horas na presença de carbonato de potássio e de seguida destilado.

Diclorometano

Este solvente foi refluxado na presença de CaCl_2 , destilado e guardado sobre peneiros moleculares 4 Å.

Hexano

Este solvente foi seco em refluxo, na presença de fios de sódio e benzofenona. Posteriormente foram destilados e guardados sobre peneiros moleculares 4 Å.

Metanol

Este solvente foi seco pelo método de Lund e Bjerrum, sendo refluxados e posteriormente destilados a partir do respectivo alcóxido de magnésio e guardados sobre peneiros moleculares 4 Å.

4.2 Instrumentação

Cromatografia

A evolução das reações foi controlada por cromatografia em camada fina, utilizando placas de sílica 60 F₂₅₄, com suporte de alumínio, fornecidas pela Merck.

Para as cromatografias em coluna foi utilizado gel de sílica 60 (0,040-0,063 mm) fornecido pela Merck ou Fluka.

Espetros de Massa

Os espetros de massa de alta resolução (HRMS) foram obtidos num espectrômetro TOF VG Autospect M com ionização por eletrospray (ESI).

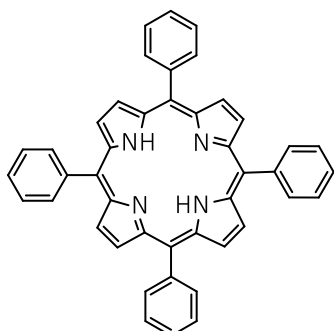
Espetros de Ressonância Magnética Nuclear

Os espetros de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H) foram obtidos à temperatura ambiente num espectrômetro Bruker Avance III, operando a 400 MHz. Os produtos analisados foram dissolvidos nos solventes deuterados clorofórmio (CDCl₃), dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) e água (D₂O). Os desvios químicos (δ) são apresentados em ppm relativamente ao padrão interno tetrametilsilano (TMS) e os valores das constantes de acoplamento (J) são expressos em Hz. As siglas s, d, t, m, sl e dd significam, respetivamente, singuleto, dubleto, tripleto, multipletto, singuleto largo e duplo dubleto.

Micro-ondas

As reações realizadas com irradiação por micro-ondas foram efetuadas num aparelho da marca Discover S-Class da CEM Focused Synthesis System.

4.3 Síntese de porfirinas

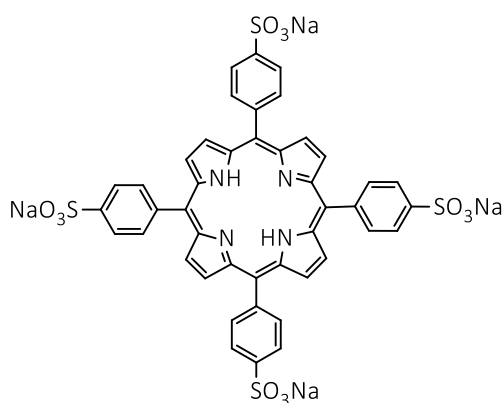


meso-tetrafenilporfirina **2.3**

A síntese desta porfirina foi baseada num procedimento desenvolvido por Pineiro *et al.*³⁶.

A uma solução de benzaldeído (1 mL, 10 mmol) em ácido propiónico (2 mL) e nitrobenzeno (3 mL) é adicionado o pirrol (0,7 mL, 10 mmol). A reação realiza-se sob irradiação microondas, a 200 °C e durante 5 minutos. A mistura é deixada a arrefecer, forma-se um precipitado, o qual é filtrado e lavado com metanol. O filtrado resultante é colocado no frio durante 24 horas, tendo-se obtido após esse tempo um novo precipitado que foi igualmente filtrado. Os precipitados foram combinados e secos sob vácuo, de onde se obtiveram 290,1 mg de um sólido púrpura, com um rendimento de 24 %.

RMN ¹H (CDCl₃), δ(ppm): -2,27 (sl, 2H, NH); 7,45 - 7,76 (m, 12H, Ph); 8,21 (d, *J*= 8 Hz, 8H, Ph); 8,84 (s, 8H, H_β).



5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonatofenil)porfirina de sódio **2.5**

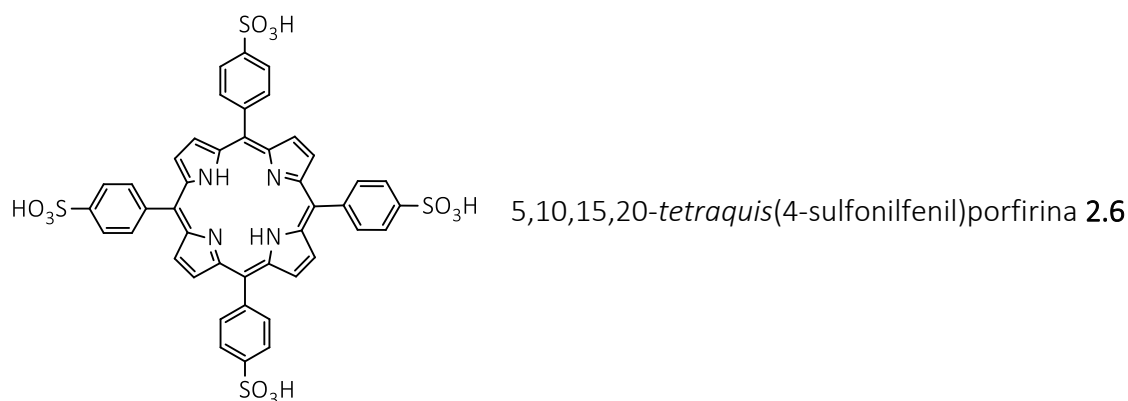
A síntese desta porfirina foi realizada segundo pequenas alterações aos métodos descritos por Gonsalves *et al.*⁴³.

Num balão de fundo redondo adicionou-se lentamente ácido clorossulfónico (2,5 mL, 38 mmol) à TPP (46 mg, 0,075 mmol). A reação é mantida em agitação suave, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Decorrido esse tempo, adiciona-se lentamente ao balão da mistura

reacional cerca de 200 mL de diclorometano e transfere-se para um funil de extração. Adiciona-se hidrogenocarbonato de sódio e fazem-se lavagens sucessivas. Separa-se a fase orgânica da fase aquosa, e evapora-se a fase orgânica. O sólido resultante foi dissolvido em metanol e após precipitação dos sais, procedeu-se à sua filtração e o filtrado foi evaporado. Este procedimento foi repetido várias vezes. Após a evaporação final do filtrado, o produto foi obtido na forma de um sólido.

RMN ^1H (DMSO), δ (ppm): -2,93 (s, 2H, NH); 8,04 (d, $J = 8,0$ Hz, 8H, Ph); 8,18 (d, $J = 8,0$ Hz, 8H, Ph); 8,85 (s, 8H, H β).

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1023,01 ($\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1022,92).



A síntese desta porfirina foi realizada segundo pequenas alterações aos métodos descritos por *Gonsalves et al.*⁴³ e *Monteiro et al.*⁴⁴.

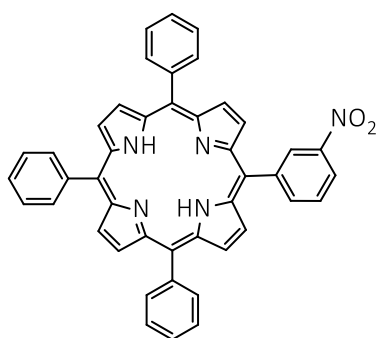
Num balão de fundo redondo adiciona-se lentamente ácido clorossulfônico (10 mL, 150 mmol) à TPP (214 mg, 0,35 mmol). A reação é mantida em agitação suave, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Decorrido esse tempo, adiciona-se lentamente ao balão da mistura reacional cerca de 200 mL de diclorometano. Após esta etapa a solução de diclorometano é vertida para um copo de lavagem em contínuo. Este trata-se de um copo de perfil alto com 2 litros de capacidade, que possui um orifício a 10 cm do bordo para escoar a água, no qual, foi colocado uma torneira a alguns centímetros acima do fundo afim de fornecer água destilada continuamente ao copo. A adição de água deve ser muito lenta nos primeiros 30 minutos e sem agitação magnética da fase orgânica. Depois desta fase inicial em que quase todo o ácido clorossulfônico e ácido sulfúrico foram removidos, aumenta-se o fluxo da água e a velocidade da agitação magnética. A solução fica sujeita a lavagem contínua cerca de 2 horas, para assegurar que toda a fase orgânica fique livre do excesso de ácido clorossulfônico e do ácido sulfúrico que se forma

durante a reação. Após esse tempo fecha-se a passagem de água, retira-se toda a água remanescente no copo e adiciona-se uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio. Este novo sistema bifásico permanece em agitação magnética até a cor da fase orgânica passar de verde a vermelho forte. Torna-se a abrir a água até que toda a solução saturada de bicarbonato de sódio seja substituída por água destilada. Separa-se a fase orgânica e seca-se com sulfato de sódio anidro, filtra-se e evapora-se o solvente. O produto foi obtido na forma de um sólido que foi usado no passo posterior sem qualquer purificação adicional. A este adiciona-se 100 mL de água destilada num balão de fundo redondo e deixa-se em refluxo durante 24 horas. A solução resultante é concentrada num evaporador rotativo dando origem ao sólido que posteriormente é seco numa estufa a 50 °C.

Obtiveram-se 143 mg de 5,10,15,20-*tetraquis*(4-sulfonilafenil)porfirina de sódio com um rendimento de 44 %.

RMN ^1H (D_2O), δ (ppm): 7,54 – 7,55 (m, 8H, Ph); 7,71 – 7,78 (m, 8H, Ph); 7,84 (sl, 8H, H_β).

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: 935,08 ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 934,07).



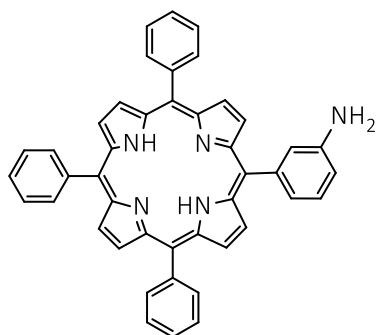
5,10,15-trifenil-20-(3-nitrofenil)porfirina **2.8**

A síntese desta porfirina foi baseada segundo pequenas alterações ao procedimento desenvolvido por Pineiro *et al.*³⁶.

A uma solução de benzaldeído (0,2 mL, 2 mmol) em ácido propiónico (3,5 mL) e nitrobenzeno (1,5 mL) é adicionado 3-nitrobenzaldeído (302,2 mg, 2 mmol) e pirrol (0,8 mL, 11,5 mmol). A reação realiza-se sob irradiação micro-ondas, a 200 °C e durante 5 minutos. A mistura é deixada a arrefecer, adiciona-se metanol e coloca-se no frio durante 24 horas. Após este período de tempo, filtra-se e evapora-se. Após purificação por coluna cromatográfica, usando como eluente hexano/acetato de etilo 9:1, obteve-se o produto (19 mg), com 1 % de rendimento.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): -2,85 (sl, 2H, NH); 7,69 – 7,70 (m, 9H, Ph); 7,88 (t, $J= 8,0$ Hz, 1H, Ph); 8,14 (d, $J= 6,0$ Hz, 6H, Ph); 8,47 (d, $J= 7,6$ Hz, 1H, PhNO_2); 8,60 (dd, $J= 8,2$ Hz e $J= 1,2$ Hz, 1H, PhNO_2); 8,65 (d, $J= 4,8$ Hz, 2H, H_β); 8,79 (m, 4H, H_β); 8,82 (d, $J= 4,8$ Hz, 2H, H_β); 9,01 (sl, 1H, PhNO_2).

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: 660,23 ($\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 659,23).



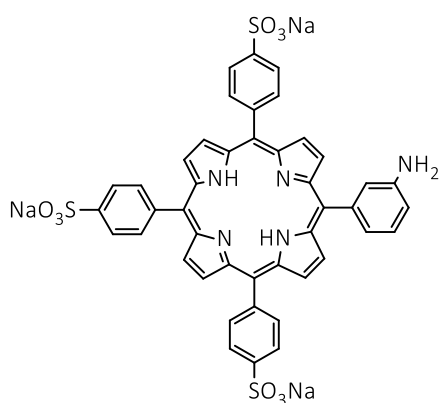
5,10,15-trifenil-20-(3-aminofenil)porfirina **2.9**

A síntese desta porfirina foi baseada segundo pequenas alterações aos procedimentos desenvolvidos por Pineiro *et al.*³⁶ e Pereira *et al.*³⁷.

A uma solução de benzaldeído (0,8 mL, 7,8 mmol) em água (0,2 mL) e 3-nitrobenzaldeído (377,6 mg, 2,5 mmol) é adicionado o pirrol (0,7 mL, 10 mmol). A reação realiza-se sob irradiação microondas, a 200 °C e durante 10 minutos. A mistura é deixada a arrefecer, adiciona-se diclorometano, filtra-se e evapora-se. Após purificação por coluna cromatográfica, usando como eluente diclorometano/hexano 9:1, obteve-se o produto **2.9** (51,6 mg), com 3 % de rendimento.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): -2,78 (sl, 2H, NH); 7,10 (dd, $J= 8,4$ e $J= 1,2$ Hz, 1H, PhNH_2); 7,51 (t, $J= 8,0$ Hz, 1H, PhNH_2); 7,55 (t, $J= 2,0$ Hz, 1H, PhNH_2); 7,62 (d, $J= 8$ Hz, 1H, PhNH_2); 7,75 (m, 9H, Ph); 8,21 (d, $J= 6,0$ Hz, 6H, Ph); 8,83 (m, 6H, H_β); 8,94 (d, $J= 4,8$ Hz, 2H, H_β).

HRMS (ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: 630,26 ($\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 629,26).

5,10,15-trifenil-20-(3-aminofenil)porfirina de sódio **2.11**

O procedimento para a síntese deste composto é equivalente ao procedimento utilizado para sintetizar a porfirina **2.5**.

Utilizou-se 1 mL de ácido clorossulfônico (15 mmol) e 18 mg de 5,10,15-trifenil-20-(3-aminofenil)porfirina (0,029 mmol). Após uma hora, neutraliza-se a reação e hidroliza-se durante 24 horas, obtendo-se 71,7 mg do produto **2.11**.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm): 7,49 – 7,57 (m, 2H, PhNH_2); 8,01 – 8,03 (m, 1H, PhNH_2); 8,12 (d, $J=8,0$ Hz, 6H, PhSO_3); 8,24 (d, $J=8$ Hz, 6H, PhSO_3); 8,38 – 8,42 (m, 2H, PhNH_2); 8,90 (sl, 6H, H_β); 9,01 (m, 1H, H_β); 9,13 (m, 1H, H_β).

4.4 Métodos Espectroscópicos

4.4.1 Espectroscopia de absorção ultravioleta-vísivel

A espectroscopia de absorção UV-Vis é uma técnica na qual se faz incidir radiação eletromagnética, na região do UV-Vis, sobre a matéria, sendo esta capaz de a absorver.⁷⁶ Isto ocorre devido à interação entre a radiação e as moléculas, que induz transições entre diferentes estados eletrônicos, quando a energia da radiação eletromagnética que incide sobre a molécula é igual à diferença de energia entre o estado eletrônico fundamental e o estado excitado da molécula. A quantidade de radiação absorvida pela molécula pode ser expressa pela lei de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon lc \quad (4.1)$$

onde A é a absorvância, I e I_0 são a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente respetivamente; ϵ é a absorvidade molar ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$), l o caminho óptico (cm), e c é a concentração da substância (mol L^{-1}). Segundo a lei de Beer-Lambert a concentração da espécie que absorve a radiação é diretamente proporcional à absorvância, embora possam existir desvios devido a vários fatores, como por exemplo, o facto de a amostra ter uma concentração elevada da espécie absorvente. Estes desvios podem também ocorrer devido às condições do instrumento, o espectrofotómetro.

A espectroscopia de absorção do UV-Vis é uma técnica na qual as amostras podem ser sólidas, líquidas ou até mesmo gasosas. O espectro de absorção da substância obtido é um gráfico da absorvância versus o comprimento de onda da radiação incidente.

4.4.1.1 Procedimento experimental

Os espectros foram registados através do uso de um espectrofotómetro UV/Visível modelo UV-2450, comercializado por Shimadzu células de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1cm e utilizando um comprimento de onda de absorção entre 300 a 800 nm.

Numa experiência típica, onde é estudado o efeito da diluição da porfirina, preparou-se uma solução mãe de porfirina com concentração 0,05 mM, fizeram-se sucessivas diluições desta até uma concentração igual a 0,001mM e foram medidos os respetivos espectros.

Para o estudo das interações entre os tensoativos DDAB, DTAB, 12-2-12 e 12-10-12, a uma solução com um volume igual a 2 mL de 0,05 mM de porfirina adicionaram-se sucessivamente 10 mL de surfatante

Numa experiência típica com o tensoativo DDAB, prepararam-se soluções de DDAB de concentração 0,1 mM, 0,5 mM e 1mM e fizeram-se adições de 10 μL , em soluções de porfirina de 2 mL com concentração 0,01 mM, deixou-se em agitação num agitador magnético durante, no mínimo, 3 minutos e mediram os respetivos espectros.

Numa experiência típica com os tensoativos DTAB, 12-2-12 e 12-10-12, prepararam-se soluções de 0,3 M, 0,015 M e 0,012 M respetivamente, fizeram-se adições de 10 μL em soluções de porfirina de 3 mL com concentração 0,05 mM, deixou-se em agitação durante, no mínimo, 3 minutos e mediram-se os respetivos espectros. Quando a concentração de porfirina foi 0,5 mM, as soluções ficaram em agitação durante, no mínimo, 5 minutos, de seguida foram centrifugadas durante 20 minutos, foi retirado o sobrenadante e mediram-se os respetivos espectros.

4.4.2 Espectroscopia de emissão de fluorescência

O diagrama de Jablonski, Figura 4.1, representa os diferentes estados de excitação de uma molécula desde que absorve radiação até retomar o seu estado fundamental, ou seja, o estado mais favorável e de menor energia.⁷⁷ Quando uma molécula absorve um fóton e um dos elétrons é promovido para uma orbital de maior energia ele poderá ocupar, desde que possua energia suficiente, qualquer um dos estados excitados singuleto S_n (Processo 1). Os processos de decaimento energético de S_1 para S_0 podem ocorrer com emissão de radiação (processo radiativo) ou com perda de energia sob a forma de calor (processo térmico). O primeiro é designado por fluorescência (Processo 2), e ocorre entre dois estados de igual multiplicidade. Neste caso, o comprimento de onda da radiação emitida é superior ao comprimento de onda da radiação absorvida, uma vez que a molécula, ao retomar o estado fundamental, poderá ocupar níveis de energia vibracionais e rotacionais superiores aos previamente à absorção de radiação. Quando o estado singuleto ocupado corresponde a $n > 1$, podem ocorrer processos de conversão interna que o conduzem ao estado excitado singuleto de menor energia S_1 (Processo 3). Por outro lado, uma molécula no seu estado excitado singuleto pode seguir a via de conversão de intersistemas para o estado excitado tripleto de menor energia (Processo 4). De forma similar ao decaimento do estado singuleto excitado para o estado fundamental, a perda energética com origem no estado excitado tripleto pode ser acompanhada por perda de energia por emissão de radiação (Processo 5). A este último processo radiativo damos o nome de fosforescência.

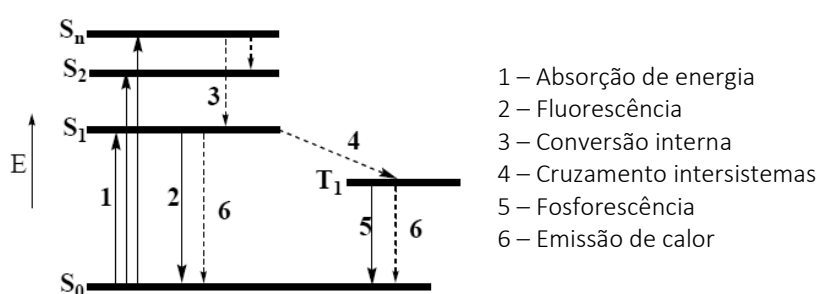


Figura 4.1 – Diagrama de Jablonski.

4.2.3.1 Procedimento experimental

Os estudos de emissão de fluorescência foram realizados num espectrofluorímetro PerkinElmer LS-45, utilizando células de quartzo de quatro faces com percurso ótico de 1cm e utilizando um comprimento de onda entre 600 a 800 nm.

As experiências foram realizadas de forma análoga às de espectroscopia de absorção UV-Vis.

4.4.3 Condutibilidade

A condutibilidade elétrica é uma grandeza que traduz numericamente a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. Esse valor depende da natureza e mobilidade de diferentes espécies iônicas presentes em solução para uma mesma temperatura, o que justifica a necessidade de termostatar a solução. A condutimetria é uma técnica não seletiva, uma vez que todas as espécies com carga contribuem para a produção de corrente elétrica. Em soluções aquosas, o nível de força iônica varia desde a baixa condutibilidade da água ultra pura, até à alta condutibilidade de amostras químicas concentradas.⁷⁸

4.2.3.1 Procedimento experimental

A condutibilidade foi usada para o estudo do efeito da adição da porfirina H_2TPPS_4 na concentração micelar crítica do tensoativo DTAB.

Numa experiência típica, 20 mL de uma solução de água *Millipore-Q*, num banho termostaticado a 293,15 K, foram colocados na célula de condutibilidade. De seguida foram realizadas adições sequenciais de 100 μ l da solução de DTAB de 0,15 M, recorrendo a uma micropipeta automática da Metrohm, modelo 765 Dosimate, e medida a resistência elétrica 150 segundos após cada adição. A condutância específica das soluções foi medida após cada adição de DTAB. Repetiu-se o procedimento com o banho termoestaticado a 283,15 e 313,15 K. Realizaram-se também experiências, seguindo o mesmo procedimento, substituindo a água *Millipore-Q* por soluções de H_2TPPS_4 com concentração 0,5 mM, com o banho termostaticado a, 283,15, 293,15 e 313,15 K.

Referências

- (1) Milgrom, L. R. *The Colours of Life*; Oxford University Press: New York, 1997.
- (2) Falk, J. E. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Smith, K. M., Ed.; Elsevier: Amesterdão, 1975.
- (3) Fisher, H.; Orth, H. *Die chemie des pyrrols*; Akad. Verlagsoges: Leipzig, 1940.
- (4) Moss, G. P. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59* (6), 779–832.
- (5) Bonnett, R. *Advanced Chemistry Texts*. Gordon and Breach Science Publishers: Amesterdão 2000.
- (6) Gouterman, M. *Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings*; ACADEMIC PRESS, INC., 1978; Vol. III.
- (7) Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.
- (8) Kasha, M. *Disc. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- (9) Gensch, T.; Viappiani, C. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 699–721.
- (10) Das, S. K.; Song, B.; Mahler, A.; Nesterov, V. N.; Wilson, A. K.; Ito, O.; Souza, F. D. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3994–4006.
- (11) Zhang, Z.; Kim, D. S.; Lin, C. Y.; Zhang, H.; Lammer, A. D.; Lynch, V. M.; Popov, I.; Miljanić, O. S.; Anslyn, E. V.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7769–7774.
- (12) Gao, W.-Y.; Chrzanowski, M.; Ma, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5841–5866.
- (13) Tonezzer, M.; Maggioni, G.; Dalcanale, E. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5647.
- (14) Wang, Z.; Yuan, S.; Mason, A.; Reprogle, B.; Liu, D. J.; Yu, L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7413–7419.
- (15) Lvova, L.; Di Natale, C.; Paolesse, R. *Sensors Actuators B* **2013**, *179*, 21–31.
- (16) Spadavecchia, J.; Ciccarella, G.; Siciliano, P.; Capone, S.; Rella, R. *Sensors Actuators B* **2004**, *100*, 88–93.
- (17) Hasobe, T.; Imahori, H.; Kamat, P. V.; Tae, K. A.; Seong, K. K.; Kim, D.; Fujimoto, A.; Hirakawa, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1216–1228.
- (18) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamsler, C. C. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759–792.

- (19) Stephenson, N. A.; Bell, A. T. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *258*, 231–235.
- (20) Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C. De. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199–1207.
- (21) Pereira, N. A. M.; Laranjo, M.; Pineiro, M.; Serra, A. C.; Santos, K.; Teixo, R.; Abrantes, A. M.; Gonçalves, A. C.; Sarmiento Ribeiro, A. B.; Casalta-Lopes, J.; Botelho, M. F.; Pinho e Melo, T. M. V. D. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *103*, 374–380.
- (22) Ethirajan, M.; Chen, Y.; Joshi, P.; Pandey, R. K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340–362.
- (23) Lindsey, J. S. *The porphyrin handbook*; Kadish, K., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; San Diego, CA, USA, 2000; Vol. 1.
- (24) Lindsey, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 300–311.
- (25) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010–2011.
- (26) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145–3149.
- (27) Gonsalves, A. d'a R.; Varejão, J. M. T. B.; Pereira, M. M. *J. Heterocyclic Chem.* 1991, pp 635–640.
- (28) Gonsalves, A. M. d'A R.; Pereira, M. M. *Journal of Heterocyclic Chemistry.* 1985, pp 931–933.
- (29) Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969–4970.
- (30) Wagner, R. W.; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069–3070.
- (31) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2912–2915.
- (32) Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267–270.
- (33) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- (34) Adler, A. D.; Sklar, L.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Finarelli, M. C. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 669–678.
- (35) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- (36) Nascimento, B. F. O.; Pineiro, M.; Rocha Gonsalves, A. M. d'A.; Ramos Silva, M.; Matos Beja, A.; Paixão, J. a. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2007**, *11* (02), 77–84.
- (37) Henriques, C. A.; Pinto, S. M. A.; Aquino, G. L. B.; Pineiro, M.; Calvete, M. J. F.; Pereira, M. M. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2821–2824.
- (38) Secret, E.; Maynadier, M.; Gallud, A.; Gary-Bobo, M.; Chaix, A.; Belamie, E.; Maillard, P.; Sailor, M. J.; Garcia, M.; Durand, J.-O.; Cunin, F. *Chem. Commun. (Camb).* **2013**, *49* (39), 4202–4204.

-
- (39) Dixon, D. W.; Gill, A. F.; Giribabu, L.; Vzorov, A. N.; Alam, A. B.; Compans, R. W. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 813–821.
- (40) Vzorov, A. N.; Bozja, J.; Dixon, D. W.; Marzilli, L. G.; Compans, R. W. *Antiviral Res.* **2007**, *73*, 60–68.
- (41) Bhattacharya, S.; Mandal, G.; Ganguly, T. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2010**, *101*, 89–96.
- (42) Li, Y.; Geyer, C. R.; Sen, D. *Biochemistry* **1996**, *35*, 6911–6922.
- (43) Gonsalves, A. M. d’A. R.; Johnstone, R. A. W.; Pereira, M. M.; SantAna, A. M. P. de; Serra, A. C.; Sobral, A. J. F. N.; Stocks, P. A. *Heterocyclics* **1996**, *43*, 829–838.
- (44) Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Pinto, S. M. A.; Simões, A. V. C.; Sá, G. F. F.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Simões, S.; Wyatt, M. F. *Tetrahedron* **2008**, *64* (22), 5132–5138.
- (45) Takeuchi, M.; Tanaka, S.; Shinkai, S. *Chem. Commun* **2005**, 5539–5541.
- (46) Guo, X. ming. *J. Mol. Struct.* **2008**, *892*, 378–383.
- (47) Dixon, D. W.; Steullet, V. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 25–32.
- (48) Micali, N.; Villari, V.; Castriciano, M. A.; Romeo, A.; Scolaro, L. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8289–8295.
- (49) Akins, D.; Zhu, H.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3612–3618.
- (50) Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528–1538.
- (51) Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128–4139.
- (52) Maiti, Nakul C.; Ravikanth, M.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15196–15201.
- (53) Tadros, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*; WILEY-VCH: Weinheim, 2005.
- (54) Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Second Edi.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2002.
- (55) Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 203–220.
- (56) Fuhrhop, J.-H.; Wang, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2901–2937.
- (57) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet*, 2nd ed.; WILEY-VCH: New York, 1999.
- (58) Para, G.; Hamerska-Dudra, A.; Wilk, K. A.; Warszyński, P. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *383*, 67–72.
- (59) Galán, J. J.; González-Pérez, A.; Rodríguez, J. R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *72*, 465–470.
- (60) Manoli, S.; Avranas, A. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *436*, 1060–1068.
- (61) Manousakis, M.; Avranas, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *402*, 237–245.
-

- (62) McGrath, K. M. *Langmuir* **1995**, *11*, 1835–1839.
- (63) Soltero, J. F. a.; Bautista, F.; Pecina, E.; Puig, J. E.; Manero, O.; Proverbio, Z.; Schulz, P. C. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 37–47.
- (64) Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 205–253.
- (65) Zana, R.; Benraou, M.; Rueff, R. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072–1075.
- (66) Kemnitz, K.; Sakaguchi, T. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 497–503.
- (67) Akins, D. L.; Zhu, H.-R.; Guo, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420–5425.
- (68) Ribó, J. M.; Crusats, J.; Farrera, J.-A.; Valero, M. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *7*, 681–682.
- (69) Kalayanasundaram, K. ACADEMIC PRESS, INC.: London 1992.
- (70) Carmona, T.; Pineiro, M.; Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Valente, A. J. M. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *481*, 288–296.
- (71) Grosmaire, L.; Chorro, M.; Chorro, C.; Partyka, S.; Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246*, 175–181.
- (72) Ribeiro, A. C.; Lobo, V. M. M.; Valente, A. J. M.; Azevedo, E. F.; Miguel, M. da G.; Burrows, H. D. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *283*, 277–283.
- (73) Pereira, R. F. P.; Valente, A. J. M.; Burrows, H. D. *J. Mol. Liq.* **2010**, *156*, 109–114.
- (74) Pereira, R. F. P.; Tapia, M. J.; Valente, A. J. M.; Evans, R. C.; Burrows, H. D.; Carvalho, R. A. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 670–676.
- (75) Pereira, R. F. P.; Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; de Zea Bermudez, V.; Carvalho, R. a.; Castro, R. a. E. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1420–1433.
- (76) Skogg, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Bookman: São Paulo 2002.
- (77) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edit.; Springer: New York, 2006.
- (78) Lobo, V. M. M. *Corrosão e Proteção Mater.* **1985**, *4*, 95–96.