

Carlos Jorge Pereira Monteiro

# DESIGN, SÍNTESE E ESTUDOS FOTOFÍSICOS DE NOVOS CORANTES PARA CÉLULAS SOLARES

Dissertação de Doutoramento na área científica de Química, especialidade em Química Macromolecular orientada por Professora Doutora Maria Miguéns Pereira e co-orientada por Professor Doutor Luís Arnaut Moreira apresentada à Universidade de Coimbra.

2012



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

# **DESIGN, SÍNTESE E ESTUDOS FOTOFÍSICOS DE NOVOS CORANTES PARA CÉLULAS SOLARES**

**Carlos Jorge Pereira Monteiro**

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, Especialidade de Química Macromolecular realizada sob a orientação científica de Professora Doutora Maria Miguéns Pereira e de Professor Doutor Luís Guilherme Arnaut Moreira, respectivamente Professora Associada com Agregação e Professor Catedrático do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**Coimbra 2012**



**À Vera**



**Em memória**

*Dos meus avós, Maria Emília e Mário*

*Do meu amigo Sérgio*

*Do meu Padrinho Carlos*

**“A dialéctica é a constante mudança e luta de contrários. A esta mudança chama-se vida, e só tem valor porque a morte existe.”**

***Carlos Alberto Rebola Pereira***



# Agradecimentos

“Uma longa caminhada começa com o primeiro passo”, ensina o provérbio chinês. Também esta etapa que agora termina e culminou com escrita desta tese, foi iniciada com um primeiro passo. O sucesso desta longa caminhada só foi possível pelo auxílio de várias pessoas que me orientaram e me conduziram pelo melhor trilho, me imprimiram força anímica quando necessário, e me iluminaram o caminho para não perder o objectivo final de vista. A essas pessoas quero demonstrar aqui a minha gratidão.

Em primeiro lugar o meu sincero agradecimento à Doutora Mariette Pereira, minha orientadora de doutoramento, por todas as oportunidades que me proporcionou, pelas portas que me abriu e pelo facto de ter possibilitado a entrada no mundo cromático das porfirinas. Agradeço, o apoio científico, convivência pessoal, inestimável ajuda e motivação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Doutor Luís Arnaut, agradeço o facto de me ter dado a conhecer e ajudado a compreender o fascinante mundo da Fotoquímica e das Células Solares Sensibilizadas por Corante.

Agradeço à Doutora Iluminada Gallardo, por me ter recebido no seu laboratório de Electroquímica da Universitat Autònoma de Barcelona, por ter disponibilizado todos os recursos humanos e materiais, para que pudesse ter realizado o meu trabalho, por ter permitido que me sentisse integrado no seu grupo e por me ter inculcido o gosto pela Electroquímica.

O meu obrigado à Doutora Graça Vicente e ao Doutor Kevin Smith, por me terem proporcionado a oportunidade de trabalhar nos seus laboratórios, na Louisiana State University, pelas discussões científicas enriquecedoras e por terem providenciado a minha instalação em Baton Rouge.

Ao Doutor Artur Silva do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, agradeço pela importante contribuição para a elucidação estrutural por RMN de grande parte dos compostos deste trabalho.

Ao Doutor Seixas de Melo e ao Doutor João Pina, a minha gratidão, pela obtenção e interpretação dos decaimentos do tempo de vida do estado singuleto.

Agradeço ao Doutor Rui Fausto e à Doutora Ana Borba pelas medidas de Infravermelho de alguns dos compostos sintetizados.

Agradeço ao Doutor Christopher Brett e à Doutora Madalina Barsan pelas medidas de voltametria cíclica de algumas bacterioclorinas.

A minha gratidão ao Doutor Vitor Rodrigues, do Departamento de Física, pela difracção de raio-x.

Agradeço à Doutora Mónica Barroso e ao Doutor Carlos Serpa pela disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas de fotoquímica e células solares.



Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Catálise e Química Fina, pela, amizade, companheirismo e momentos de boa disposição durante estes quatro anos. À Anita, Ângela, Rui, César, Nuno, Gonçalo, Mirtha, Kamila, Juvêncio, Álvaro e Roberto o meu obrigado. Um agradecimento especial à Vanessa, Sara, Mário e Artur pela revisão e correcção desta dissertação. À Andreia (e Duarte) o meu obrigado por quase uma década de convivência e amizade.

Aos amigos Fotoquímicos do 2º Andar, Raquel, Ana Borba, Telma, Ana T., Pina, Fábio e Rui (que pediu destacamento para Harvard), quero agradecer a amizade que já vai com um “longo tempo de vida”.

O meu obrigado aos amigos do Laboratório de Electroquímica da Universitat Autònoma de Barcelona. Ao Doutor Gonzalo Guirado pelas valiosas sugestões para as experiências de voltametria cíclica. Ao Hugo Cruz, pela completa disponibilidade e auxílio na voltametria cíclica e pela amizade. À Gemma Pratz, pela amizade, pela boa disposição e pelas aulas de catalão.

O meu sincero agradecimento aos amigos da Louisiana State University. Ao Moses Ihachi por ter partilhado a bancada de laboratório, pelos espectros de RMN, e pela amizade. Agradeço à Rachael Pickens, Stefan Cooper, e ao Haijun, pelas interessantes conversas à hora de almoço e por me terem dado a conhecer um pouco da Louisiana. Ao Benson e à Timsy por me terem permitido conhecer um pouco do mundo das ftalocianinas e dos BODIPYS. E aos restantes colegas, agradeço pela integração no grupo e pelas discussões científicas e sugestões nos “group meetings”.

Aos meus pais, agradeço todo o apoio, incentivo e os valores familiares que me transmitiram e que permitiram que eu chegasse ao final desta etapa. Aos meus irmãos Guidinha e Francisco, um muito obrigado pelos todos os momentos.

Aos meus sogros um muito obrigado por toda a ajuda, motivação e encorajamento nos momentos mais difíceis.

A todos os meus Amigos de infância, do ensino secundário, de licenciatura, e do 7A, um muito obrigado por fazerem parte da minha vida.

E obviamente, agradeço à Vera, por ter ficado muitas vezes privada da minha companhia, para que este trabalho se concretizasse, por estar sempre do meu lado em todos os momentos e pelo equilíbrio e apoio emocional.

O meu agradecimento à Bluepharma S.A e Luzitin SA.

Agradeço o apoio financeiro à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento e os subsídios atribuídos para a participação em congressos internacionais, assim como os subsídios para realizar os estágios em Barcelona e no Louisiana.

# Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Abreviaturas.....	v
Nomenclatura.....	iv
<b>Capítulo 1-Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Células Solares Sensibilizadas.....	1
1.2 Síntese e derivatização de <i>meso</i> -arilporfirinas: marcos históricos.....	12
1.3 <i>Design</i> molecular dos macrociclos tetrapirrólicos.....	14
1.4 Referências.....	16
<b>Capítulo 2- Síntese de Corantes.....</b>	<b>21</b>
2.1 Introdução.....	21
2.2 Síntese de <i>meso</i> -tetrarilporfirinas e derivados clorossulfonados.....	22
2.2.1 Caracterização das sulfonamidas por espectroscopia de RMN bidimensional.....	25
2.3 Síntese de <i>N</i> -amidoglicol porfirinas e metaloporfirinas.....	32
2.4 Síntese de <i>meso</i> -aril porfirinas <i>via</i> acoplamento de Suzuki.....	48
2.4.1 Introdução.....	48
2.4.2 Estratégias Sintéticas.....	50
2.5 Síntese de hidroporfirinas halogenadas.....	61
2.5.1 Introdução.....	61
2.5.2 Síntese de bacterioclorinas.....	63
2.5.3 Síntese de clorinas.....	65
2.7 Conclusão.....	68
2.6 Referências.....	71
<b>Capítulo 3- Estudos Fotofísicos e Electroquímicos.....</b>	<b>75</b>
3.1 Introdução.....	75
3.1.1 Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	75
3.1.2 Espectroscopia de fluorescência.....	80
3.1.3 Electroquímica.....	81
3.2 Estudos fotofísicos e electroquímicos de <i>N</i> -amidoglicol porfirinas e metaloporfirinas.....	83
3.3 Estudos fotofísicos de porfirinas não simétricas <i>meso</i> -substituídas.....	90

3.4 Estudos fotofísicos (estado singuleto) de porfirinas clorinas e bacterioclorinas halogenadas .....	95
3.5 Conclusão .....	107
3.6 Referências .....	109
<b>Capítulo 4- Experimental .....</b>	<b>111</b>
4.1 Síntese.....	111
4.1.1 Reagentes, solventes e instrumentação.....	111
4.1.2 Síntese de corantes .....	112
A) Síntese de <i>meso</i> -tetraarilporfirinas e derivados.....	112
B) Método geral de nitração de porfirinas.....	113
C) Método geral de redução de <i>meso</i> -aril nitro porfirinas.....	114
D) Método geral de síntese de <i>N</i> -amidoglicol porfirinas.....	116
E) Método geral de síntese de metaloporfirinas.....	117
F) Síntese de porfirinas $\beta$ -nitro substituídas .....	120
G) Síntese de porfirinas $\beta$ -amino substituídas .....	122
H) Síntese de porfirinas $\beta$ -amidoglicol substituídas .....	123
I) Preparação de precursores para a síntese de <i>meso</i> -porfirinas mono e di-funcionalizadas .....	124
J) Síntese de <i>meso</i> -porfirinas mono-funcionalizadas <i>via</i> acoplamento de Suzuki .....	126
K) Síntese de <i>meso</i> -porfirinas di-funcionalizadas <i>via</i> acoplamento de Suzuki .....	128
L) Procedimento geral para a hidrólise de ésteres de porfirinas .....	129
M) Síntese de bacterioclorinas halogenadas.....	131
N) Síntese de clorinas halogenadas .....	132
4.2 Fotofísica e Electroquímica .....	134
4.2.1 Absorção e emissão de fluorescência em estado estacionário.....	134
4.2.2 Espectroscopia de contagem de monofotão (TCSPC) .....	135
4.2.3 Electroquímica .....	135
4.3 Referências.....	137

# Resumo

No trabalho apresentado nesta Dissertação foram desenvolvidos estudos de optimização e *design* molecular da estrutura de corantes para uma potencial aplicação em células solares sensibilizadas (DSSC). As moléculas seleccionadas, do tipo macrociclo tetrapirrólico, foram sintetizadas e as suas propriedades fotofísicas e electroquímicas foram avaliadas, no sentido de se conseguir correlacionar a estrutura, as propriedades físicas e optoelectrónicas com a sua potencial aplicação em DSSC.

Do ponto de vista estrutural, seleccionámos uma série de corantes cujo *template* molecular eram *meso*-fenilporfirinas, o que nos permitiu proceder a derivatizações estruturais com espaçadores do tipo arílico ou alquílico e grupos ancorantes contendo grupos funcionais sulfonato e carboxilato, de forma a obter diversas famílias de porfirinas, metaloporfirinas e hidroporfirinas.

No que diz respeito à primeira família de compostos, foram sintetizadas *meso*-tetra(2,6-halogenofenil)porfirinas simétricas e respectivos derivados sulfónicos e sulfonamidas, obtidos por reacção dos clorossulfonatos com aminas ou água. O recurso à espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional permitiu obter o esclarecimento estrutural dos vários compostos.

Para estender a gama de absorção dos corantes para a região do vermelho e infravermelho próximo, estes compostos foram utilizados como materiais de partida para a síntese das correspondentes hidroporfirinas, nomeadamente clorinas e bacterioclorinas. Neste domínio, foi desenvolvido um novo método de redução com *p*-toluenossulfonil-hidrazina, sem solvente, que permitiu obter de forma reprodutível uma família de bacterioclorinas contendo grupos sulfonamida e sulfónicos. Na síntese de clorinas foi também desenvolvida uma nova aproximação sintética que, após redução das porfirinas com *p*-toluenossulfonil-hidrazina, envolveu a oxidação selectiva da bacterioclorina, formada como subproduto, à respectiva clorina, com recurso a peróxido de hidrogénio e cloreto férrico.

Ainda no domínio das *meso*-arilporfirinas simétricas foi sintetizada uma outra família de compostos, obtidos por reacção de *meso*-tetrafenilporfirinas aminadas com anidrido diglicólico. Para modular as propriedades optoelectrónicas e a reactividade do macrociclo foram sintetizados compostos com espaçadores contendo o grupo carboxilato em um ou mais grupos fenilo e na posição  $\beta$ -pirrólica, e ainda alguns complexos metálicos de zinco, níquel e cobre.

Atendendo ao conhecimento prévio que apontava para a relevância da existência de corantes com estruturas não simétricas no aumento da eficiência de DSSC, neste trabalho foi sintetizada uma nova família de porfirinas contendo grupos diferentes nas posições *meso*, obtidas por reacção de acoplamento de *meso* mono- e dibromo diarilporfirinas com diferentes ésteres borónicos, catalisados por complexos organometálicos de paládio.

Para complementar os estudos, e avaliar a sua potencial utilização em DSSC, foram seleccionados alguns compostos de cada uma das séries anteriores, para estudar as suas propriedades fotofísicas e electroquímicas. Obtiveram-se dados de absorção UV-Vis, emissão de fluorescência no estado estacionário e estado dinâmico e com auxílio a voltametria cíclica, foram determinados os potenciais de oxidação redução.

Os canais do decaimento do estado singuleto excitado das clorinas e bacterioclorinas sintetizadas, foram caracterizados, assim como das porfirinas que lhes deram origem. Os valores encontrados para as constantes de velocidade radiativas e para as constantes de velocidade de conversão interna, foram comparados com os valores calculados pela equação de Strickler-Berg e pela *energy gap law*.

# Abstract

The studies presented in this dissertation, describes the optimization and structural molecular design of new dyes, for potential application in dye sensitized solar cells (DSSC). The chosen molecules, from the tetrapyrrolic macrocycle's family, were synthesized and its photophysical and electrochemical properties evaluated, with the purpose of correlating structural, physical and optoelectronic features with its potential DSSC application.

Concerning the structural features, we have selected a series of dyes whose molecular templates were *meso*-phenylporphyrins, allowing derivatizations with aryl and alkyl type spacers, containing anchoring sulfonic or carboxylic acid functionalities, in order to obtain several families of porphyrins, metalloporphyrins and hydroporphyrins.

With respect to the first family of porphyrins, symmetric *meso*-tetra(2,6-halogenophenyl) porphyrins and its sulfonic\sulfonamide derivatives, obtained by reaction of the chlorosulfonates with amines and water. Bi-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy allowed a full characterization of the compounds.

In order to extend the dye's absorption window to the red and near infra-red, these compounds were used as starting materials for the synthesis of the corresponding hydroporphyrins, namely chlorins and bacteriochlorins. It was developed a new reduction method, using *p*-toluenesulfonylhydrazide without solvent, which allowed to obtain, reproducibly, a family of bacteriochlorins containing sulfonamide and sulfonic groups. In the synthesis of chlorins a new synthetic approach was also developed, involving the selective oxidation of the corresponding bacteriochlorin by-product to the related chlorin, using hydrogen peroxide and ferric chloride.

Still in the symmetric *meso*-arylporphyrin domain, another family of compounds was synthesized, obtained by the reaction of amine substituted *meso*-tetraphenylporphyrins with glycolic anhydride. In order to modulate its optoelectronic properties and macrocycle reactivity, new compounds were prepared, through appropriate spacers, bearing carboxylate groups in one or two phenyl groups and also in the pyrrolic  $\beta$  position. A few metal complexes were also synthesized, namely zinc, nickel and copper. Metalloporphyrins.

Considering previous knowledge that pointed to the relevant existence of dyes with asymmetric substitution patterns, that increased DSSC efficiency, in this work a new family of porphyrins was also synthesized containing different groups in *meso* positions, obtained by coupling reaction of *meso* mono- and dibromo diarylporphyrins with several boronate esters, catalyzed by palladium organometallic complexes.

To evaluate the potential application in DSSCs, photophysical and electrochemical properties, (UV-Vis absorption, fluorescence emission, in both stationary and dynamic states, and cyclic voltammetry) of some selected compounds was studied. The decay channels from the synthesized chlorins and bacteriochlorins singlet excited states were characterized, as well as from their starting porphyrins. The determined values for the radiative rate and intersystem crossing rate constants were compared with the calculated values from the Strickler-Berg equation and energy gap law.

## Abreviaturas

$\epsilon$	Coeficiente de absorvidade molar
$\lambda$	Comprimento de onda
$\delta$	Desvio químico
$\Phi_{ic}$	Rendimento quântico de conversão intersistemas
$\Phi_F$	Rendimento quântico de fluorescência
$\Phi_T$	Rendimento quântico de formação do estado tripleto
$\tau_s$	Tempo de vida de singuleto
Ac <sub>2</sub> O	Anidrido Acético
AcOH	Ácido Acético
APCI	Ionização química à pressão atmosférica (do inglês “Atmospheric-pressure chemical ionization”)
Ar	Arilo
$\beta$ NO <sub>2</sub> TPP	2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
Cloranil	2,3,5,6-Tetracloro-1,4-benzoquinona
COSY	Espectroscopia de Correlação Homonuclear (do inglês “Homonuclear correlation spectroscopy”)
Cu(II)- $\beta$ NH <sub>2</sub> TPP	2-Amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II)
Cu(II)- $\beta$ NO <sub>2</sub> TPP	2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II)
Cu(II)TPP	5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato de cobre (II)
d	Dupleto
dd	Duplo dupleto
DCE	1,2-Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-dicianobenzoquinona
DME	1,2-Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
D- $\pi$ -A	Doador- $\pi$ -Aceitador
DiBrP	5,15-Dibromo-10,20-difenilporfirina
DPP	5,15-Difenilporfirina
DSSC	Célula Solar Sensibilizada por Corante (do inglês “Dye Sensitized Solar Cell”)



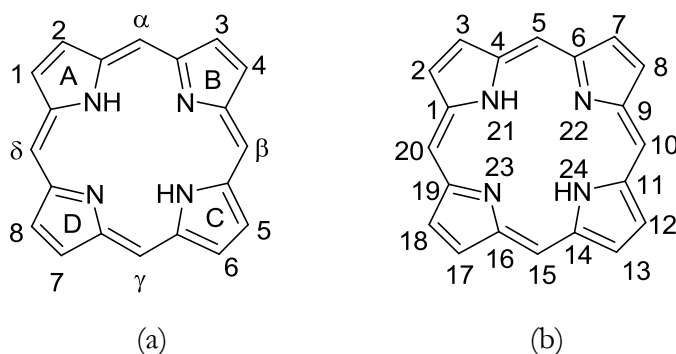
ESI	Ionização por “Electrospray”
HITCI	1,1',3,3',3',3'- Iodeto de hexametilindotricarbocianina (
HMBC	Correlação espectroscópica heteronuclear a longa distância, bidimensional (do inglês “Heteronuclear Multiple Bond Correlation”)
HSQC	Correlação espectroscópica heteronuclear, bidimensional (do inglês “Heteronuclear Single Quantum Coherence”)
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês “Highest occupied molecular orbital”)
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “High performance liquid chromatography”)
HRMS	Espectrometria de massa de alta resolução (do inglês “High Resolution Mass Spectrometry”)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “International Union of Pure and Applied Chemistry”)
<i>J</i>	Constante de acoplamento (Hz)
LASER	Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (do inglês “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”)
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês “Lowest unoccupied molecular orbital”)
<i>m</i>	Multiplete
[M <sup>+</sup> ]	Ião molecular
[M+H] <sup>+</sup>	Ião molecular protonado
<i>m/z</i>	Razão massa/carga
MALDI	Ionização/Desorção de Matriz Assistida por Laser (do inglês “Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization”)
MeOH	Metanol
Mn(III)TPPCL	Cloreto de 5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de manganésio (III)
MonoBrP	5-Bromo-10,20-difenilporfirina
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimida
NEt <sub>3</sub>	Trietilamina
Ni(II)-βNH <sub>2</sub> TPP	2-Amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II)
Ni(II)-βNO <sub>2</sub> TPP	2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II)
NIR	Infravermelho próximo (do inglês “Near Infrared”)
NOE	Efeito Overhauser Nuclear
NOESY	Espectroscopia de Efeito Overhauser Nuclear (do inglês “Overhauser Nuclear effect spectroscopy”)
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
Pf	Ponto de fusão
<i>p</i> -TSH	<i>p</i> -Toluenosulfonil-hidrazina

ppm	Partes por milhão
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de próton
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono
S	Estado electrónico singuleto
s	Singuleto
SCE	Eléctrodo saturado de calomelanos
sl	Singuleto largo
T.A.	Temperatura ambiente
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutílamónio
TCSPC	Contagem de monofotão resolvida no tempo (do inglês “Time Correlated Single Photon Counting”)
<i>t</i> -Boc	<i>N</i> - <i>tert</i> -butoxicarbonil
<i>t</i> -buOK	<i>tert</i> -Butóxido de potássio
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetra-hidrofurano
TLC	Cromatografia em camada fina (do inglês “Thin Layer Chromatography”)
TCPP	5,10,15,20-Tetraquis(2-clorofenil) porfirina
TCBPETil	5,10,15,20-Tetraquis(2-cloro-5- <i>N</i> -etilsulfamoílfenil)bacterioclorina
TCPPETil	5,10,15,20-Tetraquis(2-cloro-5- <i>N</i> -etilsulfamoílfenil)porfirina
TCPPMetil	5,10,15,20-Tetraquis(2-cloro-5- <i>N</i> -metilsulfamoílfenil)porfirina
TCPPSO <sub>2</sub> Cl	5,10,15,20-Tetraquis (2-cloro-5-clorossulfofenil)porfirina
TCPPSO <sub>3</sub> H	5,10,15,20-Tetraquis (2-cloro-5-sulfofenil)porfirina
TDCPP	5,10,15,20-Tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirina
TDCPPMetil	5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3- <i>N</i> -metilsulfamoílfenil)porfirina
TDCPPEtil	5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3- <i>N</i> -etilsulfamoílfenil)porfirina
TDCPPSO <sub>2</sub> Cl	5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3-clorossulfofenil)porfirina
TDCPPSO <sub>3</sub> H	5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfofenil)porfirina
TFPP	5,10,15,20-Tetraquis(2-fluorofenil) porfirina
TFPPEtil	5,10,15,20-Tetraquis(2-fluoro-5- <i>N</i> -etilsulfamoílfenil)porfirina
TFPPMetil	5,10,15,20-Tetraquis(2-fluoro-5- <i>N</i> -metilsulfamoílfenil)porfirina
TFPPSO <sub>2</sub> Cl	5,10,15,20-Tetraquis(2-fluoro-5-clorossulfofenil) porfirina
TFPPSO <sub>3</sub> H	5,10,15,20-Tetraquis(2-fluoro-5-sulfofenil) porfirina
TOF	Espectrómetro de massa de tempo de voo (do inglês “Time-of-flight”)
TPB	5,10,15,20-Tetrafenilbacterioclorina
TPC	5,10,15,20-Tetrafenilclorina
TPP	5,10,15,20-Tetrafenilporfirina

TPPCOOH	5-(4-Carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina
TPPNH <sub>2</sub>	5-(4-Amino)-10,15,20-trifenilporfirina
TPP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> adj	5,10- <i>bis</i> (4-Aminofenil)-15,20-difenilporfirina
TPP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> op	5,15- <i>bis</i> (4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina
TPPNO <sub>2</sub>	5-(4-Nitro)-10,15,20-trifenilporfirina
TPP(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> adj	5,10- <i>bis</i> (4-Nitrofenil)-15,20-difenilporfirina
TPP(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> op	5,15- <i>bis</i> (4-Nitrofenil)-10,20-difenilporfirina
UV-Vis	Ultravioleta-visível
VC	Voltametria Cíclica
Zn(II)-βNO <sub>2</sub> TPP	2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de zinco (II)
Zn(II)-TPP	5,10,15,20-Tetrafenilporfirinato de zinco (II)

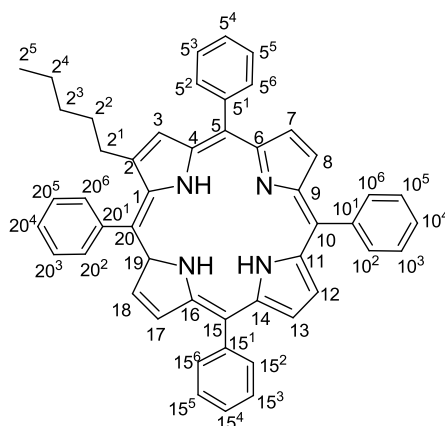
# Nomenclatura

O primeiro sistema de nomenclatura desenvolvido para macrociclos tetrapirrólicos, designa-se por nomenclatura de Fisher e baseia-se principalmente na utilização de nomes triviais combinado com um sistema de numeração. A figura 1 (a), representa a numeração de Fisher para porfirinas<sup>i</sup>. Segundo este autor, o macrociclo tetrapirrólico conjugado toma o nome de porfirina, designando os anéis pirrólicos por A, B, C e D, e os carbonos periféricos dos anéis pirrólicos por posições  $\beta$  e as pontes metileno interpirrólicas por posições *meso*. As posições  $\beta$  pirrólicas são numeradas de 1 a 8 e as posições *meso* são designadas pelas letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Os carbonos pirrólicos adjacentes aos azotos são designados por posições  $\alpha$ -pirrólicas. O sistema de Fisher rapidamente se tornou insuficiente devido ao grande crescimento da química de porfirinas tornando-se premente o aparecimento de um novo sistema de nomenclatura sistemática. As recomendações IUPAC para macrociclos tetrapirrólicos<sup>ii</sup> propuseram um sistema de numeração onde os carbonos são numerados de 1 a 20 os azotos pirrólicos de 21 a 24, Figura I b).



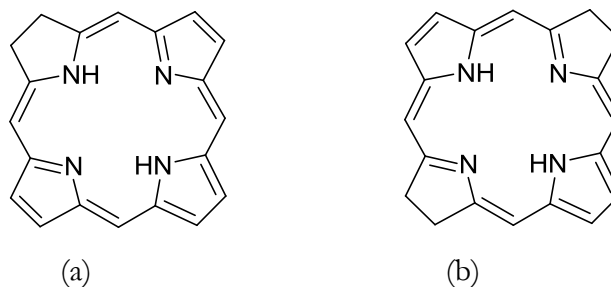
**Figura I.** Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo Fisher (a) e a IUPAC (b).

As porfirinas substituídas, serão numeradas segundo as recomendações da IUPAC, apresentando-se um exemplo ilustrativos na Figura II.



**Figura II.** Recomendações IUPAC para a numeração de porfirinas substituídas.

As porfirinas reduzidas mais comuns são designadas por 2,3-di-hidroporfirinas se os carbonos saturados se encontrarem num dos anéis pirrólicos, sendo muitas vezes utilizado o nome trivial de *clorina* para referir esta família de compostos. As 7,8,17,18-tetra-hidroporfirinas possuem mais uma saturação que as congêneres 2,3-di-hidroporfirina em que os carbonos saturados se encontram em duas unidades pirrólicas diametralmente opostas e esta família de compostos é normalmente designada pelo nome trivial de *bacterioclorina*



**Figura III.** Estruturas de macrociclos tetrapirrólicos reduzidos: *clorina* (a) e *bacterioclorina* (b)

Nesta Dissertação foi adoptado o sistema de numeração IUPAC, excepto na secção 2.2.1 do Capítulo 2, onde por uma questão de simplicidade se utilizou a nomenclatura recomendada para anéis bifenílicos.<sup>iii</sup> Nesta Dissertação será também utilizada a nomenclatura de Fisher, onde, os átomos do macrociclo tetrapirrólico podem ser vezes referenciados segundo a posição onde se encontram, nomeadamente  $\alpha$ -pirrólica,  $\beta$ -pirrólica ou *meso*.

## Referências

<sup>i</sup> Fischer H., Orth H., *Die Chemie des Pyrrols*, Akad. Verlagsges, Leipzig, **1934**, vol I.

<sup>ii</sup> Moss G.P., *Pure & Appl. Chem.* **1987**, 59, 779.

<sup>iii</sup> Tomé, A., *Introdução à Nomenclatura de Compostos Orgânicos*, Escolar Editora: Lisboa, **2010**.

# 1. Introdução

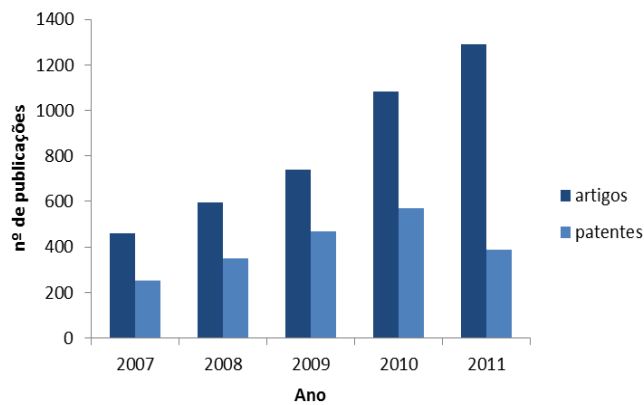
## 1.1. Células Solares Sensibilizadas

É bem conhecida a grande dependência de recursos energéticos da sociedade moderna. O crescimento vertiginoso da população mundial, particularmente em países com uma acelerada industrialização, como a China e Índia, pode levar a desequilíbrios ambientais, económicos e sociais, se não existir uma resposta adequada no fornecimento continuado de recursos energéticos que satisfaça as necessidades mundiais. Actualmente, a maior parte da produção de energia baseia-se na utilização de combustíveis fósseis não renováveis, como petróleo, gás natural e carvão. A China, por exemplo, produz 90% da sua energia eléctrica a partir da queima de carvão. A queima de combustíveis fósseis, além de levar ao esgotamento de recursos não renováveis, aumenta também, drasticamente, a emissão de CO<sub>2</sub> (um dos principais gases causadores do efeito de estufa), conduzindo às conhecidas alterações climáticas globais. Assim, um dos principais desafios da ciência é conseguir encontrar uma fonte de energia renovável de baixo custo, e que utilize matérias-primas disponíveis e renováveis. O Sol é uma fonte de energia bastante atractiva, uma vez que é gratuita, os fotões não são poluentes e pode considerar-se inesgotável. A luz solar pode fornecer cerca de 100 000-120 000 terawatts (TW)<sup>1,2</sup> de energia à Terra, o que é uma quantidade aproximadamente 10 000 vezes superior do que a energia mundial consumida (13 TW). A utilização dos fotões de luz solar por sistemas fotovoltaicos tem aumentado significativamente e, certamente, será uma das soluções para a resolução do actual problema de escassez de recursos energéticos. As necessidades energéticas mundiais podem

ser facilmente resolvidas com a cobertura de 0.1% da superfície terrestre com células fotovoltaicas com 10% de eficiência de conversão.<sup>2</sup> Existem recentemente grandes progressos com células fotovoltaicas de silício monocristalino<sup>3-6</sup> que registam uma eficiência global de conversão de 25%. Porém, os custos elevados da produção deste tipo de células e a escassez de silício no mercado mundial fazem prever um aumento de custos. De entre as alternativas mais económicas e promissoras salientam-se as células fotoelectroquímicas com corantes adsorvidos à superfície de semicondutores nanocristalinos, também designadas células solares sensibilizadas por corante (DSSC- do acrónimo inglês: “dye-sensitized solar cells”), concebidas pela primeira vez por Grätzel.<sup>7</sup> De entre os vários corantes avaliados inicialmente por Grätzel salienta-se o paradigmático N3,<sup>8-11</sup> (Tabela 1.1, entrada 1) constituído por um complexo de Ru-bipiridilo, que atinge uma eficiência de cerca de 11% em laboratório. O N3 foi o ponto de partida para o desenvolvimento de uma vasta família de corantes para DSSCs, cuja optimização da estrutura molecular e de outros constituintes da célula, levaram a uma eficiência máxima registada de 11.7%<sup>12,13</sup> (Tabela 1.1, entrada 4). A empresa australiana DYESOL colocou os primeiros módulos comerciais de DSSCs em 2003.<sup>14</sup> Aspectos técnicos e de engenharia foram levados em consideração para optimizar o compromisso entre o aumento da área da célula solar e a sua eficiência.<sup>10,14-18</sup> Recentemente, células solares fabricadas pela SHARP apresentaram uma eficiência de 10.4%<sup>19</sup> e um submódulo produzido pela SONY atingiu uma eficiência global de 9.9%.<sup>19</sup> As eficiências alcançadas pelas DSSCs comerciais registam valores já muito próximos dos apresentados pelos protótipos medidos em laboratório, o que significa que as DSSCs podem, dentro de pouco tempo, tornar-se comercialmente competitivas.

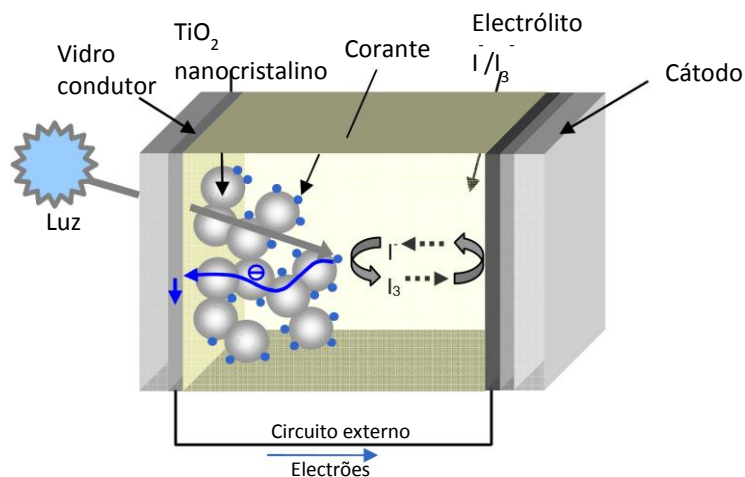
O *design*, síntese e caracterização fotofísica de corantes para células solares sensibilizadas tem sofrido um enorme incremento nos últimos tempos, não só a nível académico, mas também com interesses em aplicações comerciais.<sup>2,15</sup> Tal facto é facilmente demonstrado pelo elevado número de artigos e patentes publicadas na área nos últimos 5 anos (Figura 1.1).

Os progressos alcançados podem atribuir-se à formação de equipas de trabalho puridisciplinares que integram grupos de fotoquímica, química sintética e engenharia de materiais.<sup>20-29</sup> Esta foi também a metodologia de trabalho utilizada nos resultados que se apresentam nesta Dissertação.



**Figura 1.1.** Número de publicações anuais (artigos e patentes), desde 2007 até 2011. A informação foi obtida com recurso à plataforma ISI *Web of Knowledge* utilizando as palavras-chave “dye-sensitized solar cell\* OR DSSC”.

Na configuração mais corrente de células solares sensibilizadas, um corante encontra-se ligado à superfície do  $\text{TiO}_2$  e absorve luz solar. A luz excita os electrões para um estado electrónico superior, sendo estes electrões transferidos para banda de condução (BC) do semiconductor, numa escala temporal de picosegundos. Em seguida, dá-se a redução do corante pela espécie  $\text{I}^-$ , presente no electrólito, numa escala temporal de nanosegundos. Finalmente, dá-se a regeneração do ião  $\text{I}_3^-$  a  $\text{I}^-$ , que ocorre no cátodo e fecha o circuito eléctrico (Figura 1.2.).

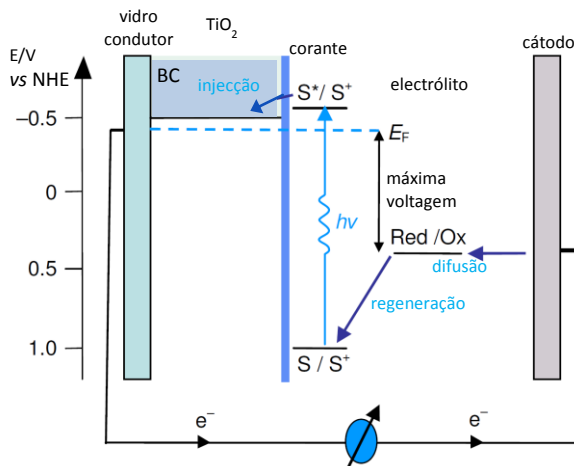


**Figura 1.2.** Esquema de uma DSSC. O corante é excitado com fótons e injecta electrões na banda de condução (BC) do semiconductor do óxido mesoporoso. Os electrões são transportados através do óxido metálico até ao vidro condutor. O corante é regenerado pelo sistema redox que, por sua vez, se regenera no contra-eléctrodo de platina que recebe electrões vindos do circuito externo. Adaptado da ref. 30.

Como referimos, as células do tipo DSSC, que utilizam complexos de ruténio bipyridilo como corantes adsorvidos à superfície de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, atingiram uma eficiência máxima de 11% e uma durabilidade de vários anos. Está bem documentado que



as baixas eficiências atingidas até ao momento estão associadas a diversos factores, nomeadamente, gama espectral de absorção da luz pelo corante, propriedades fotofísicas do corante, energia da orbital LUMO superior à banda de condução do semiconductor com eficiente transferência de electrão, baixa recombinação e eficiente redução do corante pelo electrólito (Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Diagrama energético de uma DSSC. Adaptado de ref. 30.

Depois dos trabalhos iniciais desenvolvidos por Grätzel, surgiram na literatura inúmeros estudos tendentes a otimizar este tipo de células, envolvendo modificações dos diversos aspectos nomeadamente: i) modificação da superfície nanocristalina do semiconductor e do próprio semiconductor; ii) tipo de par redox do electrólito; iii) *design* e estrutura do corante.

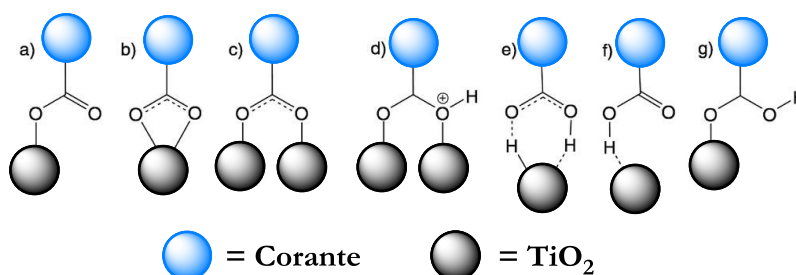
Atendendo aos objectivos fulcrais do trabalho apresentado nesta Dissertação, nos dois primeiros pontos vamos apenas referir alguns trabalhos de revisão recentemente publicados e vamos centrar esta revisão da literatura mais nos aspectos de *design* molecular do corante.

Na maioria dos trabalhos descritos na literatura, o semiconductor utilizado é o dióxido de titânio (anatase) com um valor de energia de banda de condução de -0.5 V vs NHE<sup>31</sup> e uma *bandgap* ( $E_g$ ) de cerca de 3.2 eV.<sup>26,27,32,33</sup> Contudo, existem trabalhos que descrevem a utilização de outros óxidos metálicos como alternativas ao  $TiO_2$ , tais como  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  e  $Nb_2O_5$ .<sup>26,32,34,35</sup> Óxidos ternários também têm sido investigados para potenciais semicondutores em DSSCs, entre os quais se destacam  $SrTiO_3$  e  $Zn_2SnO_4$ .<sup>28,32,35</sup> Relativamente ao electrólito, o maior número de trabalhos refere a utilização do par redox  $I^-/I_3^-$ ,<sup>28,29,36-38</sup> mas também existem diversos estudos neste domínio recorrendo a diferentes pares redox,<sup>37,39,40</sup> nomeadamente, derivados de selénio [ $(SeCN)_2/SeCN^-$ ] e

[(SCN)<sub>2</sub>/SCN], complexos de cobre, ferroceno/fenotiazina, complexos Ni(IV/III) e mais recentemente, complexos de Cobalto (II/III) em combinação com o corante YD2-*o*-C8 (Tabela 1.1, entrada 15), foram descritos como sendo os pares redox em DSSCs com maior eficiência medida até aos dias de hoje.<sup>41</sup>

No que diz respeito ao *design* e propriedades foto-físicas dos corantes, os requisitos apontados na literatura<sup>28,42-45</sup> são os seguintes: i) conter um grupo funcional na extremidade de um espaçador, que lhe permita uma ancoragem eficiente ao semiconductor (-COOH; -H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>; -SO<sub>3</sub>H) e evitar fenómenos de recombinação; ii) incluir na estrutura grupos apolares volumosos, para evitar fenómenos de agregação e aumentar a solubilidade; iii) o corante deve possuir um espectro de absorção em toda a gama do visível e, preferencialmente, também no infra-vermelho próximo (NIR); iv) o nível de energia do estado excitado do corante deve ser superior à energia da banda de condução do semiconductor seleccionado; v) o estado de oxidação do corante deve ser superior ao potencial redox do electrólito; vi) longos tempos de vida do estado singuleto (>1 ns).

Relativamente ao tipo de grupo funcional, está bem estabelecido na literatura que o melhor grupo para ancorar em óxidos de metais são ácidos fosfóricos.<sup>43</sup> No entanto, o grupo ácido carboxílico (-COOH) e seus derivados (ésteres, cloretos de ácido, anidrido acético, sal de carboxilato e amidas),<sup>26,43</sup> têm sido dos mais utilizados em DSSCs devido à sua relativa estabilidade e facilidade de síntese.<sup>28</sup> Está bem estabelecido que corantes contendo grupos carboxilato podem coordenar à superfície do semiconductor de diferentes modos, tal como se apresenta sumariado na Figura 1.4.<sup>26,43,46,47</sup> Os modos de coordenação mais comuns são: ligação éster (Figura 1.4 (a)), quelato (Figura 1.4 (b)) e ponte bidentada (Figura 1.4 (c,d)).



**Figura 1.4.** Modos possíveis de ligação do grupo ácido carboxílico ao TiO<sub>2</sub>: (a) ligação éster, (b) quelato, (c,d) ponte bidentada, (e,f) interações por pontes de hidrogénio e (g) ligação monodentada através de CO. Adaptado de ref. 42.

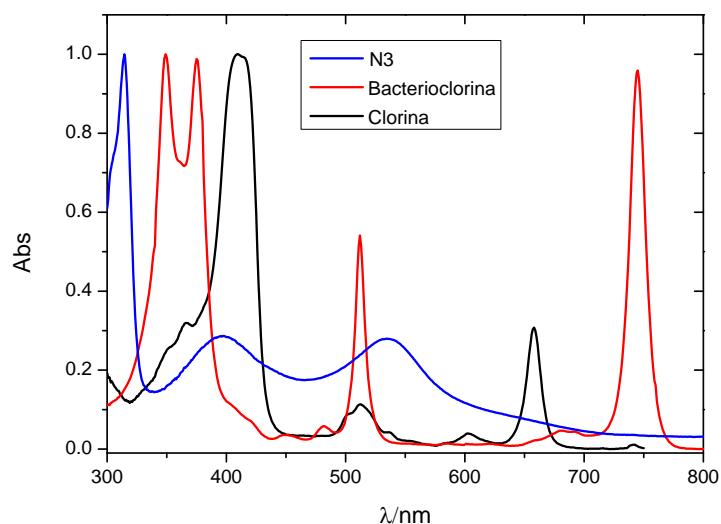
O modo de ligação depende da estrutura do corante, da forma cristalina do óxido metálico e da morfologia da superfície do semiconductor.<sup>42,46</sup> A desorção dos grupos

carboxilato pode ocorrer, principalmente, em condições básicas ( $\text{pH} > 9$ ), levando à hidrólise dos ésteres, comprometendo a estabilidade e eficiência da célula solar.<sup>42,43</sup>

Relativamente à estrutura do grupo funcional, existem evidências de que a presença de cromóforos (etinilo ou etinilfenilo)<sup>44,48</sup> intercalados entre o corante e o grupo funcional permite modular a eficiência de injeção do electrão.

A presença de grupos hidrofóbicos e/ou volumosos na estrutura do corante também foi referida na literatura<sup>49</sup> como sendo um aspecto muito relevante, porque, segundo Grätzel,<sup>11</sup> pode criar um ambiente mais hidrofóbico em torno da superfície do semiconductor e contribuir para uma menor velocidade de hidrólise do éster formado entre o grupo carboxilato e a superfície. Nos exemplos que envolvem corantes do tipo porfirina e/ou ftalocianina, os autores sugerem que a presença de grupos do tipo *t*-butilo pode evitar a formação de agregados junto à superfície do  $\text{TiO}_2$  e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de absorção da luz.<sup>44</sup>

Relativamente à gama de absorção, os corantes do tipo N3, (Tabela 1.1, entrada 1) têm as seguintes absorções máximas (nm) e coeficientes de absorção molares ( $10^3 \cdot \text{M}^{-1}$ ): 314(4.8), 398(1.4), 538(1.4).<sup>50</sup> Estas propriedades fotoquímicas, consideradas excepcionais, são facilmente atingidas por clorinas, 423(16), 652(3.7),<sup>51</sup> e ultrapassadas por bacterioclorinas 345(16), 378(17), 744(14),<sup>52</sup> (Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Espectros UV-Vis-NIR normalizados de uma clorina (linha a preto), de uma bacterioclorina (linha a vermelho) e de N3 (linha a azul).

No que diz respeito ao electrólito, salientamos que, desde o trabalho pioneiro de Grätzel publicado na *Nature* em 1991,<sup>7</sup> onde foi utilizado uma mistura de carbonato de

etileno como solvente e iodeto de tetra-propil amónio/iodo como par redox, têm surgido na literatura inúmeras aproximações no sentido encontrar uma verdadeira alternativa a este electrólito. Actualmente, para resolver os problemas de estabilidade associados à utilização de electrólitos redox líquidos, tem-se resolvido explorar a utilização de electrólitos não voláteis.<sup>28,29,31,39,53-57</sup> De entre as várias aproximações salienta-se o recurso a polímeros sólidos orgânicos, inorgânicos, géis e líquidos iónicos.<sup>28</sup> Das alternativas exploradas, a utilização de células solares sólidas, cujo electrólito foi substituído por um polímero orgânico são as mais promissoras.<sup>58-60</sup> Neste contexto, Liu *et al.*<sup>61</sup> conseguiram uma eficiência de 6.1%, numa DSSC utilizando poli(3,4-etilenedioxitiofeno) (PEDOT) polimerizado *in situ* e uma indolina (D149) como corante.

Tendo em conta que o objectivo fulcral dos estudos apresentados nesta dissertação consistia no *design*, síntese e estudo das propriedades fotofísicas de famílias de corantes estruturalmente diferentes mas, todas do tipo macrociclo tetrapirrólico, na Tabela 1.1 apresenta-se um conjunto de exemplos organizados por classes de corantes, eficiência de DSSCs e algumas propriedades fotofísicas consideradas relevantes para o objectivo dos estudos.

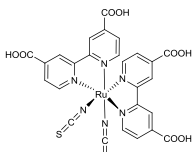
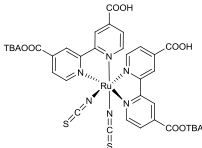
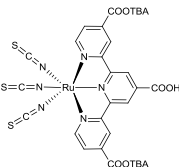
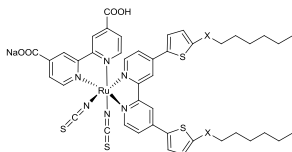
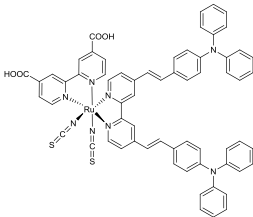
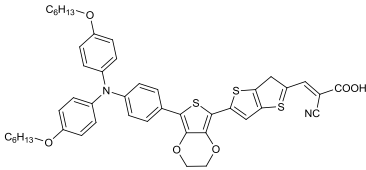
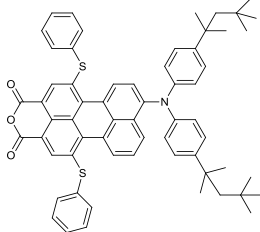
Dos resultados da literatura, aquando do início deste projecto e da vasta experiência do grupo de catálise na síntese de macrociclos tetrapirrólicos, e do grupo de fotoquímica na caracterização fotofísica deste tipo de compostos, resultou o *design* e proposta de síntese de macrociclos tetrapirrólicos do tipo porfirina, clorina e bacterioclorina, com grupos funcionais apropriados para potencial aplicação em DSSC.

Os estudos de síntese, caracterização fotofísica e electroquímica dos sensibilizadores e discussão da sua potencial aplicação como corantes para DSSC, serão apresentados nos capítulos seguintes.

Da análise da Tabela 1.1 podemos concluir que das classes de corantes mais estudadas, nomeadamente, complexos de Ruténio-bipiridilo, aminas aromáticas, perilenos, porfirinas, clorinas, bacterioclorinas e ftalocianinas, as porfirinas não-simétricas com substituintes volumosos nas posições *meso*, descritas recentemente por Grätzel<sup>41</sup> são, até ao presente, a classe de corantes que originou DSSCs com maior eficiência (12,3%).

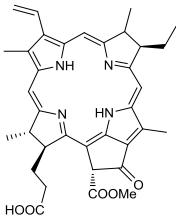
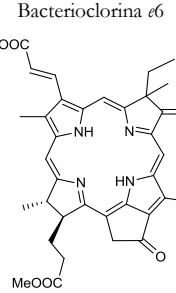
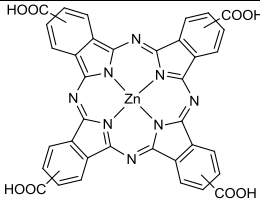
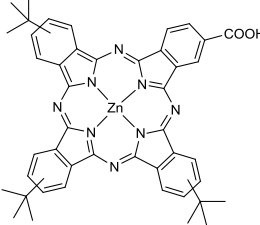
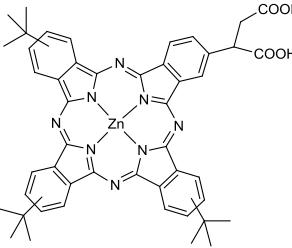
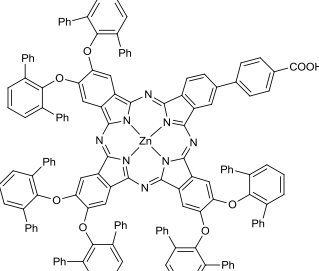
Este tipo de corantes foi também objecto dos estudos descritos nesta Dissertação e, consequentemente, na secção seguinte apresenta-se uma breve resenha da literatura dos métodos de síntese de *meso*-arilporfirinas.

**Tabela 1.1.** Estrutura dos corantes com as melhores eficiências em DSSC.

Entrada	Classe de corante	Estrutura	Eficiência	Ref.
1		 <p>N3</p>	11.03%	55
2		 <p>N719</p>	11.18%	62
3	Complexos Rutênio-bipiridilo	 <p>Black Dye</p>	11.1%	63
4		 <p>X = C: C101 X = S: C106</p>	C101: 10.33% C106: 11.7%	12 13
5			10.3%	64
6	Triarilamina		9.8% (acetoneitrilo) 8.1% (líquido iónico)	65
7	Perileno		6.8%	66

8	Indolina	<p>The structure shows an indole ring system with a benzyl group at the 3-position and a side chain at the 2-position. The side chain consists of a propionamide group linked to a 5-membered cyclic amide containing a sulfur atom and a long alkyl chain.</p>	9.5%	67
		C205		
9		<p>A copper atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. The ring is substituted with methyl groups and two propionic acid chains (HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).</p>	2.6%	68
10		<p>A zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. The ring is substituted with phenyl groups and a side chain containing a cyano group and a propionic acid group.</p>	5.2%	69
	Porfirinas			
11		<p>A zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. The ring is substituted with methyl groups and a side chain containing a propionic acid group.</p>	7.1%	70
12		<p>A zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. The ring is substituted with tert-butyl groups and two side chains containing propionic acid groups.</p>	7.47%	71



19	Bacterioclorinas		0.2%	68
20		<p style="text-align: center;">Bacterioclorina #6</p> 	<p style="text-align: center;">6.2% 6.6% (com adição de ácido chenodeoxicólico)</p>	76
21			1%	77
22			<p style="text-align: center;">3.5% 7.7% (co-sensibilização com o corante JK-2)</p>	78 79
23	Ftalocianinas		3.05%	80
24			4.6%	81



## 1.2. Síntese e derivatização de *meso*-arilporfirinas: marcos históricos

Dos tipos de porfirinas disponíveis, as *meso*-tetraarilporfirinas e/ou correspondentes hidroporfirinas, são as que mais se adequam aos nossos objetivos uma vez que podem ser obtidas a partir de matérias-primas acessíveis, existindo ainda a facilidade de transposição de síntese à escala laboratorial para uma síntese em larga escala.

Da análise crítica da literatura, podemos considerar que existem essencialmente duas estratégias para promover a síntese de *meso*-tetraarilporfirinas simétricas:<sup>82,83</sup> i) método que envolve a reacção de condensação de pirrol com aldeídos, seguido de ciclização *in situ* para o estágio de porfirinogénio e oxidação *in situ* para a correspondente porfirina (método designado por *um passo*);<sup>84-88</sup> ii) condensação/ciclização de pirrol com aldeído, em atmosfera inerte, seguido de oxidação subsequente dos porfirinogénios para as correspondentes porfirinas (método designado por *dois passos*).<sup>89-92</sup>

No que diz respeito à obtenção de *meso*-arilporfirinas não-simétricas existem também duas aproximações: i) condensação de pirrol com mistura de aldeídos, seguido de separação cromatográfica,<sup>82,83</sup> ii) funcionalização do macrociclo aromático, quer através de reacções de substituição electrofílica,<sup>93-95</sup> quer por reacções de acoplamento carbono-carbono.<sup>96-99</sup>

Relativamente à síntese de hidroporfirinas, podem encontrar-se na literatura quatro estratégias sintéticas principais, nomeadamente: i) extracção e derivatização posterior de porfirinas, clorinas ou bacterioclorinas de origem natural;<sup>100-102</sup> ii) derivatização de porfirinas  $\beta$ -substituídas;<sup>94,103-106</sup> iii) síntese total<sup>107-109</sup> e iv) redução com diimida.<sup>52,110-112</sup> Uma vez mais, por questões de manipulação e fácil extrapolação do método para uma escala multi-grama, neste trabalho seleccionou-se o método recentemente desenvolvido no nosso laboratório, que envolve a redução de *meso*-tetraarilporfirinas halogenadas com hidrazina.<sup>111</sup>

De entre os vários métodos de síntese de porfirinas descritos na literatura, num só passo, pode considerar-se que existem três metodologias altamente referenciadas na literatura. A primeira centra-se no trabalho pioneiro de Rothmund,<sup>85</sup> que em 1936 descreveu a síntese de porfirinas simétricas baseado na reacção de condensação de pirrol com 25 aldeídos, usando piridina como solvente e em atmosfera anaeróbica. Contudo, deve salientar-se que este método apenas permitiu sintetizar a *meso*-tetrafenilporfirina com rendimentos aceitáveis e sempre contaminada com pelo menos 10% de um outro produto,

que Calvin,<sup>113,114</sup> posteriormente identificou como sendo a correspondente *meso*-tetrafenilclorina.

Em 1967, Adler<sup>86,87,115</sup> apresenta uma verdadeira modificação ao método inicial de Rothmund, substituindo a piridina por ácido acético ou propiónico e a reacção passou a ser efectuada em condições aeróbicas. A versatilidade deste método de síntese de porfirinas está bem evidenciada pelo elevadíssimo número de citações dos trabalhos iniciais (mais de 2000 citações no *Web of Knowledge*). Contudo, este método para além de continuar a produzir porfirinas sempre contaminadas com as respectivas clorinas, ainda não era universal uma vez que não permitia obter *meso*-arilporfirinas com grupos volumosos nas posições *orto* dos grupos fenilos, nomeadamente halogénios. Para a resolução deste problema, surgiram vários trabalhos dos quais se salienta o descrito por Gonsalves e Pereira,<sup>116</sup> em 1991, também conhecido na literatura por *método do nitrobenzeno*. Este método acrescentou ao de Adler o facto de utilizar como solvente uma mistura de ácido acético com nitrobenzeno, que permite não só efectuar *in situ* e de forma eficiente a oxidação do porfirinogénio à respectiva porfirina (baixa ou nenhuma contaminação com clorina), mas também permite obter *meso*-tetraarilporfirinas *orto*-halogenadas por cristalização directa do meio reacional.<sup>88,116-122</sup>

No que diz respeito aos dois passos, salientamos o trabalho pioneiro de Gonsalves e Pereira<sup>123</sup> de 1985, onde se descreveu a síntese de *meso*-tetraalquil-porfirinas resultantes da condensação de pirrol com acetais alquílicos, catalisada por ácido trifluoroacético, seguidos da reacção de oxidação do porfirinogénio com quinonas de alto potencial ou fotoquimicamente, e posteriormente o importante trabalho de Lindsey<sup>89,91</sup> e Drenth,<sup>92</sup> que na segunda metade da década de 80, estenderam a metodologia em dois passos à síntese de *meso*-tetraarilporfirinas.

No método de dois passos descrito por Lindsey a condensação do pirrol com o aldeído desejado é efectuada em solventes clorados, na presença de ácidos de Lewis como catalisadores, usando elevadas diluições e atmosfera inerte. Num passo separado, o porfirinogénio é oxidado à correspondente porfirina usando quinonas de elevado potencial, nomeadamente, cloranil ou dicloro-diciano-benzoquinona (DDQ). É de realçar que este método permite obter *meso*-arilporfirinas de estruturas variadas, mesmo contendo grupos volumosos nas posições *orto* dos grupos fenilo *meso*, assim como um elevado número de porfirinas assimétricas,<sup>82,89-91</sup> com rendimentos na ordem dos 30%. A relevância deste trabalho também pode ser avaliada pelo elevado número de citações do artigo original (cerca de 1000 citações no *Web of Knowledge*).

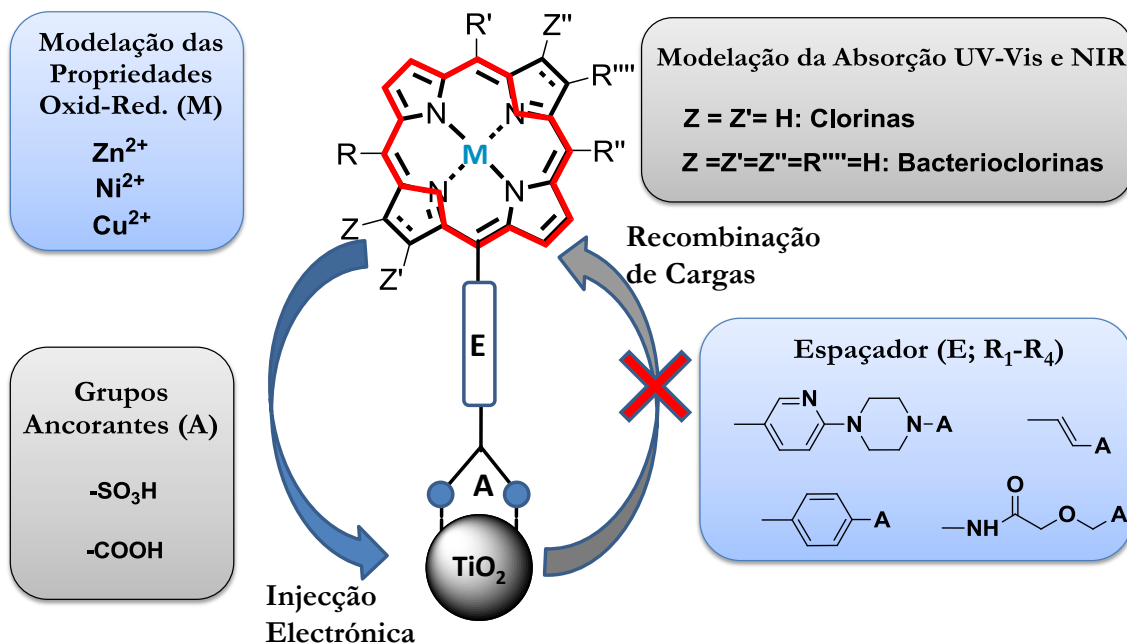
Apesar de, aparentemente, a metodologia de Lindsey, devido aos rendimentos mais elevados, parecer a mais indicada, o método do nitrobenzeno desenvolvido em Coimbra possui vantagens significativas em relação ao primeiro, quando o objectivo é preparar macrociclos simétricos para potencial aplicação em grande escala, nomeadamente na preparação de corantes para células solares sensibilizadas. Como já foi referido, este método, num só passo, requer quantidades de solventes muito menores, evita a utilização de quinonas de alto potencial (DDQ ou cloranil) e não requer o trabalho e custos associados ao posterior isolamento das porfirinas por cromatografia, uma vez que, em geral, cristalizam directamente do meio reaccional, com elevada pureza e com uma contaminação vestigial ou ausência completa da correspondente clorina.

Pelos motivos referidos e porque tínhamos como objectivo preparar macrociclos tetrapirrólicos para aplicação em DSSCs, cuja síntese fosse transponível para larga escala, decidimos recorrer ao método do nitrobenzeno (um passo) para sintetizar as *meso*-arilporfirinas simétricas, *orto*-halogenadas descritas nesta Dissertação. Por outro lado, na síntese de 5,15-difenilporfirinas utilizou-se a estratégia 2+2 descrita inicialmente por MacDonald,<sup>124</sup> que consiste na síntese de dipirrilmetanos seguida de condensação/ciclização com arilaldeídos, agora seguindo a metodologia descrita por Lindsey para a síntese de *meso*-arilporfirinas simétricas, anteriormente apresentada.

### 1.3. *Design* molecular dos macrociclos tetrapirrólicos

No Esquema 1.1 apresenta-se o *design* molecular dos macrociclos tetrapirrólicos que foram objecto dos estudos que conduziram à escrita desta Dissertação. Como referido anteriormente na revisão da literatura apresentada, num corante para DSSC, é importante otimizar o tipo e estrutura do grupo ancorante, a gama de absorção espectral, a energia e tempo de vida do estado singuleto e o potencial de oxidação no estado excitado do sensibilizador. No que diz respeito ao grupo ancorante, além de permitir a fixação do corante ao semiconductor, também tem a função de proporcionar um bom acoplamento entre o corante e o semiconductor para que a injeção electrónica seja eficiente. Assim, neste trabalho pretende-se sintetizar macrociclos tetrapirrólicos, contendo na sua estrutura os grupos ancorantes -COOH e -SO<sub>3</sub>H, atrás referenciados como promissores. Relativamente aos espaçadores, cuja função é vectorizar a injeção do electrão no semiconductor e evitar a

recombinação de cargas, neste trabalho selecionaram-se os grupos arilo, vinilo e alquil-amida, ligados às posições *meso* ou  $\beta$  pirrólicas do macrociclo.



Esquema 1.1.

A grande vantagem de utilização de porfirinas como corantes, relativamente a outros tipos de sensibilizadores descritos na literatura, reside na sua relativa facilidade de modelação da gama de absorção espectral por simples redução de uma ou mais das suas posições  $\beta$ -pirrólicas. A redução de uma ou duas das duplas ligações  $\beta$  pirrólicas permite obter as correspondentes clorinas e/ou bacterioclorinas, que são compostos que apresentam, em geral, um desvio batocrómico para o vermelho e infra-vermelho próximo (NIR), com um concomitante aumento do coeficiente de absorptividade molar. Neste trabalho pretendemos também desenvolver métodos de síntese versáteis de clorinas e bacterioclorinas contendo grupos ancorantes apropriados.

Finalmente, pretende-se ainda proceder à modelação das propriedades redox de alguns sensibilizadores sintetizando um conjunto de complexos metálicos, nomeadamente metaloporfirinas de zinco, níquel e cobre.

Finalmente, da avaliação das propriedades fotofísicas e electroquímicas dos compostos sintetizados será possível inferir sobre a estrutura ideal de um corante, do tipo macrociclo tetrapirrólico, para aplicação em DSCCs.

## 1.4. Referências

1. Clifford, J. N.; Martinez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635-1646.
2. Grätzel, M. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2007**, *365*, 993-1005.
3. Morgano, M.; Perez-Wurfl, I.; Binetti, S. *Sci. Adv. Mater.* **2011**, *3*, 388-400.
4. Peter, L. M. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2011**, *369*, 1840-1856.
5. Avrutin, V.; Izyumskaya, N.; Morkoc, H. *Superlattices Microstruct.* **2011**, *49*, 337-364.
6. Han, L. T.; Fukui, A.; Chiba, Y.; Islam, A.; Komiya, R.; Fuke, N.; Koide, N.; Yamanaka, R.; Shimizu, M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 1-3.
7. Oregan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
8. Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 145-153.
9. Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.
10. Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
11. Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. *Sol. Energy* **2011**, *85*, 1172-1178.
12. Cao, Y.; Bai, Y.; Yu, Q.; Cheng, Y.; Liu, S.; Shi, D.; Gao, F.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290-6297.
13. Yu, Q. J.; Wang, Y. H.; Yi, Z. H.; Zu, N. N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032-6038.
14. Mario Pagliaro, G. P., Rosaria Ciriminna *Flexible Solar Cells*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2008**.
15. Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Hinsch, A.; Hore, S.; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 1-18.
16. Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613-4619.
17. Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011-2075.
18. Spath, M.; Sommeling, P. M.; van Roosmalen, J. A. M.; Smit, H. J. P.; van der Burg, N. P. G.; Mahieu, D. R.; Bakker, N. J.; Kroon, J. M. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2003**, *11*, 207-220.
19. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2011**, *19*, 565-572.
20. Hagberg, D. P.; Yum, J.-H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259-6266.
21. Listorti, A.; Creager, C.; Sommeling, P.; Kroon, J.; Palomares, E.; Fornelli, A.; Breen, B.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R.; Law, C.; O'Regan, B. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3494-3501.
22. O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.
23. Serpa, C.; Schabauer, J.; Piedade, A. P.; Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Douglas, P.; Burrows, H. D.; Arnaut, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8876-8877.
24. Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2903-2934.
25. Bakke, J. R.; Pickrahn, K. L.; Brennan, T. P.; Bent, S. F. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3482-3508.
26. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347-414.
27. Ardo, S.; Meyer, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115-164.
28. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
29. Lee, J. K.; Yang, M. J. *Mater. Sci. Eng., B* **2011**, *176*, 1142-1160.
30. Grätzel, M.; Durrant, J. R. In *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*; Archer, M. D.; Nozik, A. J. Eds.; Imperial College Press: London, **2008**.
31. Listorti, A.; O'Regan, B.; Durrant, J. R. *Chem. Mat.* **2011**, *23*, 3381-3399.
32. Jose, R.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S. J. *Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 289-301.
33. Pagliaro, M.; Palmisano, G.; Ciriminna, R.; Loddo, V. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 838-844.
34. Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087-4108.

35. Martsinovich, N.; Troisi, A. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4473-4495.
36. Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2602-2621.
37. Hamann, T. W.; Ondersma, J. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370-381.
38. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.
39. Yanagida, S.; Yu, Y. H.; Manseki, K. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827-1838.
40. Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063-1071.
41. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629-634.
42. Reynal, A.; Palomares, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4509-4526.
43. Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283-1297.
44. Martinez-Diaz, M. V.; de la Torrea, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090-7108.
45. Robertson, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338-2345.
46. Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sunt, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023-11033.
47. Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
48. Victoria Martinez-Diaz, M.; Ince, M.; Torres, T. *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 699-707.
49. Forneli, A.; Planells, M.; Sarmentero, M. A.; Martinez-Ferrero, E.; O'Regan, B. C.; Ballester, P.; Palomares, E. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1652.
50. Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Pechy, P.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Viscardi, G.; Grätzel, M. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2002**, *18*, 952-954.
51. Pineiro, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *138*, 147-157.
52. Pineiro, M.; Gonsalves, A.; Pereira, M. M.; Formosinho, S. J.; Arnaut, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3787-3795.
53. Duarte, A.; Pu, K. Y.; Liu, B.; Bazan, G. C. *Chem. Mat.* **2011**, *23*, 501-515.
54. Zhang, W.; Cheng, Y. M.; Yin, X. O.; Liu, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 15-23.
55. Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 3-14.
56. Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759.
57. Armel, V.; Pringle, J. M.; Forsyth, M.; Macfarlane, D. R.; Officer, D. L.; Wagner, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3146-8.
58. Yum, J. H.; Chen, P.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699-707.
59. Li, D. M.; Qin, D.; Deng, M. H.; Luo, Y. H.; Meng, Q. B. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 283-291.
60. Zhang, W.; Cheng, Y.; Yin, X.; Liu, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 15-23.
61. Liu, X.; Zhang, W.; Uchida, S.; Cai, L.; Liu, B.; Ramakrishna, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E150-E155.
62. Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Bessho, T.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.
63. Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Y. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2006**, *45*, L638-L640.
64. Yum, J.-H.; Jung, I.; Baik, C.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 100-102.
65. Zhang, G.; Bala, H.; Cheng, Y.; Shi, D.; Lv, X.; Yu, Q.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2198-2200.
66. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schoeneboom, J.; Muellen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
67. Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **2008**, 5194-5196.
68. Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272-6277.
69. Wang, Q.; Carnpbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397-15409.

70. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760-11762.
71. Ishida, M.; Park, S. W.; Hwang, D.; Koo, Y. B.; Sessler, J. L.; Kim, D. Y.; Kim, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19343-19354.
72. Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646-6649.
73. Chang, Y. C.; Wang, C. L.; Pan, T. Y.; Hong, S. H.; Lan, C. M.; Kuo, H. H.; Lo, C. F.; Hsu, H. Y.; Lin, C. Y.; Diau, E. W. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910-8912.
74. Wang, X. F.; Kitao, O.; Zhou, H.; Tamiaki, H.; Sasaki, S. *Chem. Commun.* **2009**, 1523-1525.
75. Wang, X. F.; Tamiaki, H.; Wang, L.; Tamai, N.; Kitao, O.; Zhou, H.; Sasaki, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 6320-6327.
76. Wang, X.-F.; Kitao, O.; Zhou, H.; Tamiaki, H.; Sasaki, S.-I. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7954-7961.
77. Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wohrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 230-237.
78. Yum, J. H.; Jang, S. R.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; Cid, J. J.; Torres, T.; Nazeeruddin, M. K. *Langmuir* **2008**, *24*, 5636-5640.
79. Cid, J.-J.; Yum, J.-H.; Jang, S.-R.; Nazeeruddin, M. K.; Ferrero, E. M.; Palomares, E.; Ko, J.; Grätzel, M.; Torres, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358-8362.
80. Reddy, P. Y.; Giribabu, L.; Lyness, C.; Snaith, H. J.; Vijaykumar, C.; Chandrasekharam, M.; Lakshmikantam, M.; Yum, J. H.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 373-376.
81. Mori, S.; Nagata, M.; Nakahata, Y.; Yasuta, K.; Goto, R.; Kimura, M.; Taya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4054-4055.
82. Lindsey, J. S. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 45-118.
83. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Peixoto, A. F. In *Targets in Heterocyclic Systems-Chemistry and Properties*; Attanasi, O. A.; Spinelli, D. Eds.; Italian Society of Chemistry: Rome, **2009**; pp. 258-278.
84. Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010-2011.
85. Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625-627.
86. Adler, A. D.; Sklar, L.; Longo, F. R.; Finarell.Jd; Finarell.Mg. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 669-&.
87. Adler, A. D.; Shergali.W; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149.
88. Johnstone, R. A. W.; Nunes, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Serra, A. C. *Heterocycles* **1996**, *43*, 1423-1437.
89. Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969-4970.
90. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
91. Wagner, R. W.; Lawrence, D. S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069-3070.
92. Vandermade, A. W.; Hoppenbrouwer, E. J. H.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 15-16.
93. Vicente, M. G. H. *Curr. Org. Chem.* **2000**, *4*, 139-174.
94. Vicente, M. G. H. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 149-199.
95. Jaquinod, L. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 201-237.
96. Setsune, J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 93-102.
97. Sharman, W. M.; Van Lier, J. E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441-453.
98. Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2009**, 1011-1021.
99. Sergeeva, N. N.; Senge, M. O.; Ryan, A. In *Handbook of Porphyrin Science - With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd: Singapore, **2010**.

100. Liu, C.; Dobhal, M. P.; Ethirajan, M.; Missert, J. R.; Pandey, R. K.; Balasubramanian, S.; Sukumaran, D. K.; Zhang, M.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14311-14323.
101. Chen, Y. H.; Li, G. L.; Pandey, R. K. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1105-1134.
102. Montforts, F. P.; Gerlach, B.; Hoper, F. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327-347.
103. Pereira, N. A. M.; Fonseca, S. M.; Serra, A. C.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Burrows, H. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3970-3979.
104. Moura, N. M. M.; Giuntini, F.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Rakib, E. M.; Hannioui, A.; Abouricha, S.; Roder, B.; Cavaleiro, J. A. S. *Arxivoc* **2010**, 24-33.
105. Tome, A. C.; Neves, M.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 408-414.
106. Silva, A. M. G.; Tome, A. C.; Neves, M.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2306-2314.
107. Galezowski, M.; Gryko, D. T. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1310-1338.
108. Krayner, M.; Ptaszek, M.; Kim, H. J.; Meneely, K. R.; Fan, D. Z.; Secor, K.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1016-1039.
109. Krayner, M.; Yang, E.; Kim, H.-J.; Kee, H. L.; Deans, R. M.; Sluder, C. E.; Diers, J. R.; Kirmaier, C.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4607-4618.
110. Whitlock, H. W.; Hanauer, R.; Oester, M. Y.; Bower, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485-7489.
111. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simões, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Abreu, A. R.; Sá, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Dabrowski, J. M.; Formosinho, S. J.; Simões, S.; Arnaut, L. G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9545-9551.
112. Bonnett, R.; White, R. D.; Winfield, U. J.; Berenbaum, M. C. *Biochem. J.* **1989**, *261*, 277-280.
113. Aronoff, S.; Calvin, M. *J. Org. Chem.* **1942**, *8*, 205-223.
114. Ball, R. H.; Dorough, G. D.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2278-2281.
115. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
116. Gonsalves, A. M. A. R.; Varejão, J. M. T. B.; Pereira, M. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 635-640.
117. Azenha, E. G.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Pereira, M. M.; de Melo, J. S.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Gonsalves, A. *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 177-190.
118. Pineiro, M.; Carvalho, A. L.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2299-2307.
119. 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*, 5132-5138.
120. Grancho, J. C. P.; Pereira, M. M.; Miguel, M. D.; Gonsalves, A. M. R.; Burrows, H. D. *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 249-256.
121. Pereira, M. M., *Estudos de ativação de peróxido de hidrogénio como oxidante – catálise por metaloporfirinas e preparação de ácidos peroxocarbóxicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra **1991**.
122. Varejão, J. M. T. V., *Desenvolvimentos na síntese de porfirinas meso-substituídas para preparação de catalisadores oxidativos*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra **1990**.
123. Gonsalves, A.; Pereira, M. M. *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 931-933.
124. Arsenault, G. P.; Bullock, E.; Macdonald, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.





## 2. Síntese de Corantes

### 2.1. Introdução

Tal como foi referido no Capítulo 1 desta Dissertação, para que uma nova molécula seja um bom candidato para aplicação como potencial corante para DSSCs, deve possuir as seguintes características:<sup>1-11</sup> i) ser de fácil síntese, com recurso a matérias-primas acessíveis e com possibilidade de transposição da síntese da escala laboratorial para a de larga escala; ii) facilidade de modelação das suas propriedades ópticas, fotofísicas e electroquímicas através de funcionalizações/substituições periféricas ou através da complexação com metais de baixo custo; iii) boa sobreposição entre o espectro de absorção do corante e o espectro solar (visível e infravermelho próximo); iv) deve conter grupos ancorantes que estabeleçam uma ligação forte entre o corante e a superfície do semiconductor e, simultaneamente, possuir funcionalizações que evitem a agregação do corante na superfície do semiconductor; v) o estado singuleto excitado deve ter um tempo de vida suficientemente longo ( $\tau_s > 1\text{ ns}$ ) associado a uma orbital LUMO com energia suficientemente elevada que permita uma injeção eficiente do electrão para a banda de condução (BC) do semiconductor, vi) a orbital HOMO deve ter energia superior ao potencial redox do electrólito, de forma a permitir a regeneração do corante oxidado, vii) deve possuir um espaçador que preferencialmente aumente a conjugação do sistema  $\pi$  do macrociclo, desviando assim o espectro de absorção para o vermelho e infravermelho próximo e que, simultaneamente, tenha a função de evitar

a recombinação electrónica; viii) devem ser estáveis quando expostos ao oxigénio, luz e calor.

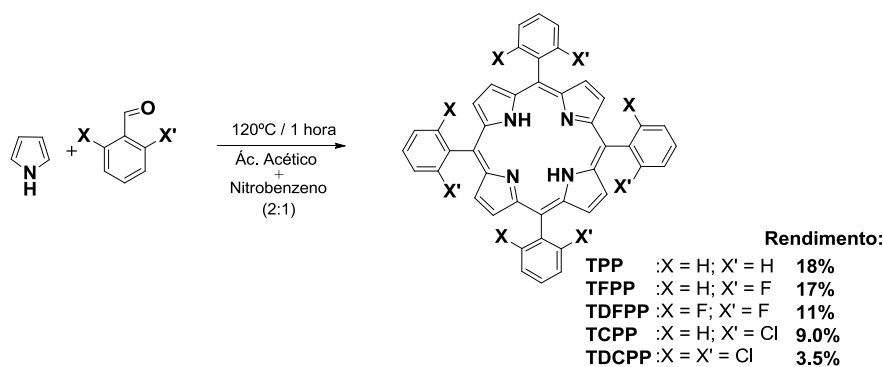
De entre os vários tipos de moléculas que podem reunir essas propriedades, destacamos os macrociclos tetrapirrólicos. Estes compostos são bons candidatos para aplicação como corantes para desenvolvimento de DSSCs devido, não só às suas excelentes propriedades fotofísicas, mas também à sua fácil síntese e funcionalização. Dos tipos de porfirinas disponíveis, as *meso*-tetrarilporfirinas e/ou correspondentes hidroporfirinas são as que mais se adequam aos nossos objectivos, uma vez que podem ser obtidas a partir de matérias-primas acessíveis, existindo ainda a possibilidade de facilidade de transposição de síntese à escala laboratorial para uma síntese em larga escala.

## 2.2. Síntese de *meso*-tetrarilporfirinas e derivados clorossulfonados

Para poder avaliar qual o efeito da presença de diferentes átomos e número de halogénios nas posições *orto* dos grupos fenilo das posições *meso* de macrociclos tetrapirrólicos, decidimos iniciar estes estudos com a síntese de porfirinas com um átomo de flúor, dois átomos de flúor, um átomo de cloro, dois átomos de cloro nas posições *orto* dos anéis fenílicos, para posteriormente efectuarmos as modificações estruturais necessárias para modelar as suas características, de forma a obtermos compostos candidatos a corantes para DSSCs.

Na síntese destes compostos seguimos directamente a metodologia optimizada na Dissertação de Mestrado de Carlos Monteiro<sup>12</sup> e por essa razão não vamos descrever detalhadamente o processo.

Numa experiência tipo colocaram-se quantidades equimolares de pirrol e do aldeído pretendido numa mistura de ácido acético/nitrobenzeno (2:1), previamente aquecida a 120°C (1 hora) e após condensação e ciclização do pirrol e aldeído, a porfirina precipitou do meio reaccional após adição de metanol e arrefecimento até à temperatura ambiente. No Esquema 2.1 apresentam-se os rendimentos obtidos que estão de acordo com os previamente descritos por nós.<sup>12,13</sup>



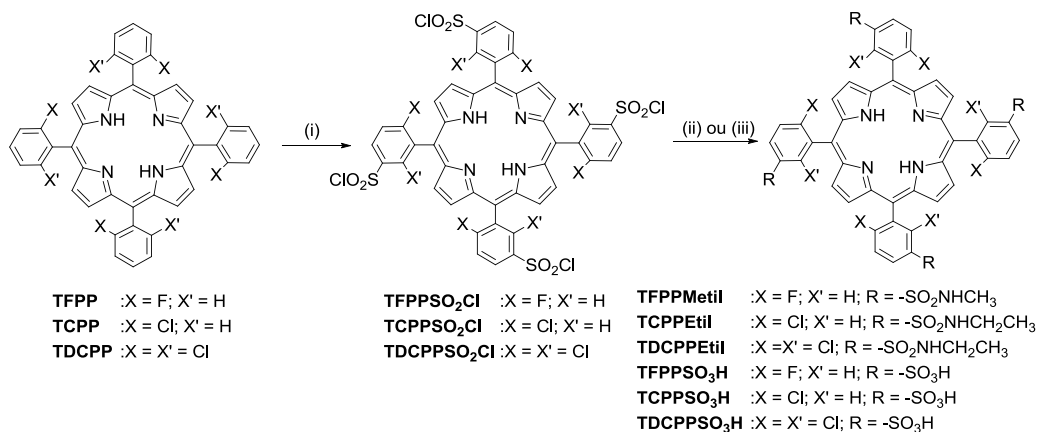
Esquema 2.1.

Apesar de este método ter originado uma série de porfirinas com diferentes halogénios, estruturalmente estes macrociclos tetrapirrólicos não serviam os nossos propósitos, uma vez que não continham grupos funcionais capazes de estabelecer uma ligação com a superfície dos semicondutores das células de DSSCs. Como já foi referido, um dos requisitos fundamentais para um corante ter aplicação em DSSCs reside no facto de este conter na sua estrutura um grupo ancorante que estabeleça uma ligação efectiva entre o dador (corante) e o aceitador (semicondutor, tipicamente  $\text{TiO}_2$ ). Tal como foi descrito no Capítulo 1 desta Dissertação, encontra-se também bem estabelecido e reportado na literatura que os grupos ancorantes mais utilizados são do tipo carboxilato, fosfonato, sulfonato e anidrido.<sup>1,14-21</sup> A introdução de grupos sulfonatos em compostos aromáticos é uma das reacções mais utilizadas na síntese de corantes industriais.<sup>22</sup> Contudo, um dos problemas neste tipo de reacção reside no facto de se obter, em geral, grupos sulfónicos muito polares, cuja purificação se torna bastante laboriosa e morosa.<sup>23,24</sup> A reacção de clorossulfonação é por isso, uma alternativa bastante viável para a funcionalização periférica de porfirinas, uma vez que os clorossulfonatos formados, além de poderem ser facilmente purificados através de cromatografia em coluna de gel de sílica, possuem também elevada reactividade na presença de um grande número de nucleófilos, nomeadamente água,<sup>13,25,26</sup> aminas<sup>13,27,28</sup> ou álcoois,<sup>29</sup> originando assim grupos sulfónicos ou sulfonamidas que podem funcionar como grupos ancorantes de ligação ao dióxido de titânio.<sup>15,30</sup>

Assim, as porfirinas halogenadas **TFPP**, **TDFPP**, **TCPP** e **TDCPP**, anteriormente descritas foram colocadas na presença de um excesso de ácido clorossulfónico a diferentes temperaturas, dependentes da sua reactividade. Tal como observado anteriormente por nós,<sup>12,13,25,26</sup> as condições de reacção dependem do substituinte halogenado presente nas posições *orto* do anel fenílico da posição *meso* da porfirina, sendo extremamente importante

o controlo do tempo de reacção e da temperatura, que pode ir de uma hora até três horas e de 50 °C até aos 100 °C. Na Tabela 2.1 apresentam-se as condições de reacção e os rendimentos de produto isolado para cada uma das porfirinas clorossulfonadas. Os rendimentos encontram-se de acordo com os valores previamente descritos por nós noutros trabalhos.<sup>12,13,25,26</sup>

**Tabela 2.1.** Condições reaccionais e rendimentos de produto isolado para as reacções de clorossulfonação e respectivas sulfonamidas.



Entrada	Porfirina	Condições de reacção (i) (Rendimento %)	Condições de reacção (ii) (Rendimento %)	Condições de reacção (iii) (Rendimento %)
1	TCPPEtil	HSO <sub>3</sub> Cl, 50°C, 1h (94%)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , T.A., 3h (96%)	---
2	TFPPMetil	HSO <sub>3</sub> Cl, 60°C, 1.5h (97%)	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , T.A., 3h (78%)	---
3	TFPPEtil	HSO <sub>3</sub> Cl, 60°C, 1.5h (97%)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , T.A., 3h (85%)	---
4	TDCPPEtil	HSO <sub>3</sub> Cl, 100°C, 3h (92%)	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , T.A., 3h (96%)	---
5	TCPPSO <sub>3</sub> H	HSO <sub>3</sub> Cl, 50°C, 1h (94%)	---	H <sub>2</sub> O 100°C., 12h (100%)
6	TFPPSO <sub>3</sub> H	HSO <sub>3</sub> Cl, 60°C, 1.5h (97%)	---	H <sub>2</sub> O 100°C., 12h (100%)
7	TDCPPSO <sub>3</sub> H	HSO <sub>3</sub> Cl, 100°C, 3h (92%)	---	H <sub>2</sub> O 100°C., 12h (100%)

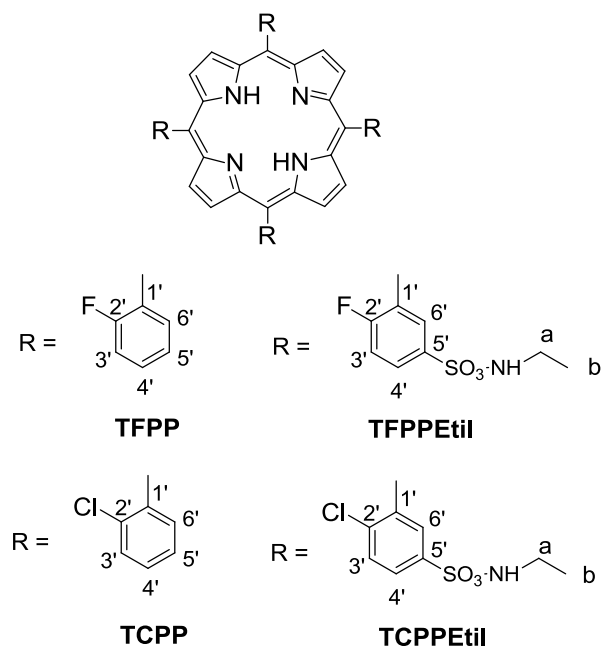
Neste trabalho, para além das porfirinas com grupos sulfónico, potenciais candidatos para aplicação como corantes, repetimos os estudos iniciados na Dissertação de Mestrado de Carlos Monteiro<sup>12</sup> para preparar as sulfonamidas **TFPPEtil** e **TCPPEtil**, que

serão os compostos utilizados na completa atribuição dos sinais de RMN dos compostos mono-halogenados, que considerámos incompleta aquando da escrita da Dissertação de Mestrado e cujos resultados se apresentam na secção seguinte.

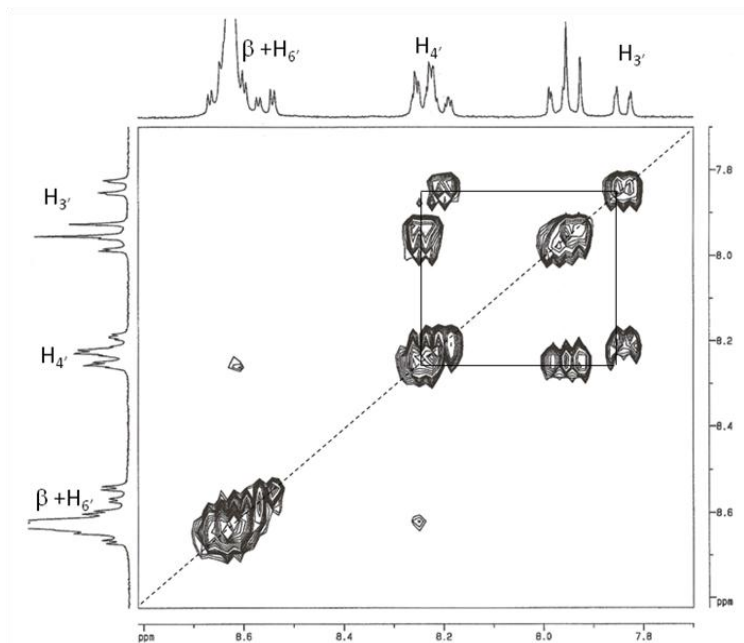
### 2.2.1. Caracterização das sulfonamidas por espectroscopia de RMN bidimensional

Tal como se pode observar na Tabela 2.1, as condições de reacção de clorossulfonação variam com a natureza do substrato, temperatura e solvente. Se o substrato for um anel aromático com grupos dadores de electrões, a substituição electrofílica aromática ocorre facilmente a baixas temperaturas, com os produtos obtidos substituídos nas posições *orto* e *para*. Quando os aromáticos a clorossulfonar possuem substituintes desactivadores, tais como halogénios, a reacção de clorossulfonação, ocorre preferencialmente nas posições *orto* e *para*, requerendo, neste caso uma temperatura mais elevada e um maior intervalo de tempo.

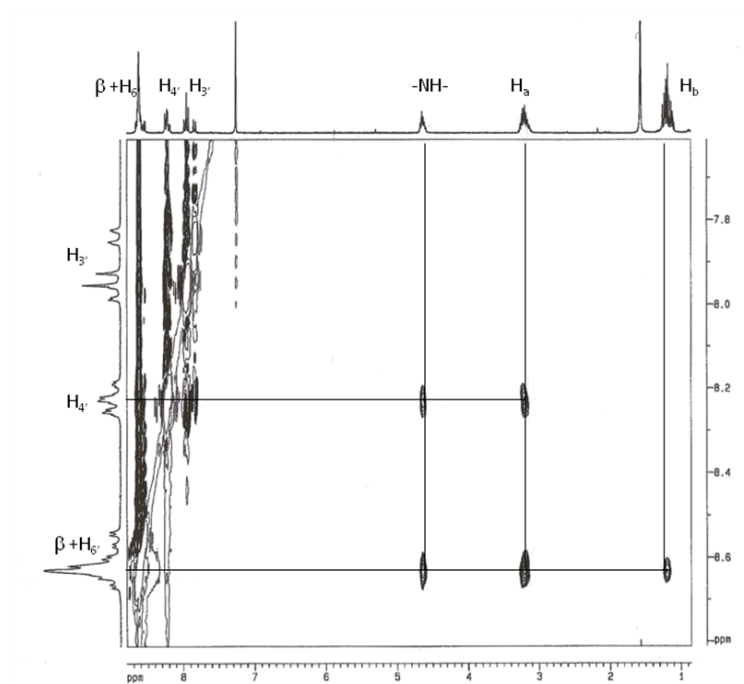
Na reacção de clorossulfonação da **TDCPP** não existem dúvidas em relação à posição substituída, uma vez que os átomos de cloro são orientadores *orto* e *para* e, portanto a substituição ocorre na posição 3' do anel fenílico. No entanto, nas *meso*-tetraarilporfirinas mono-halogenadas (**TFPP**, **TCPP**), existem duas posições possíveis para substituição electrofílica aromática, que são as posições 3' e 5' (Esquema 2.2). As evidências obtidas por RMN monodimensional, descritas na Dissertação de Mestrado<sup>12</sup> apontavam no sentido da substituição ocorrer na posição 5', uma vez que a posição 3' se encontrava com algum impedimento estereoquímico, no entanto, a complexidade do espectro de RMN <sup>1</sup>H, devido à presença de atropisómeros na molécula, não permitiu concluir inequivocamente qual a orientação da reacção de substituição, e portanto recorreu-se, nos estudos desta Dissertação, a técnicas de RMN bidimensional (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) para complementar as atribuições de todos os protões e carbonos. Para o efeito, fizemos estudos de RMN nas sulfonamidas **TFPPEtil** e **TCPPEtil**, e não nas porfirinas com grupos sulfónicos **TFPPSO<sub>3</sub>H**, **TCPPSO<sub>3</sub>H**, pois os protões alquílicos da sulfonamida podem ser úteis para verificar a presença ou ausência de interacção espacial entre estes e os protões do anel fenílico.



Os compostos **TCPP**, **TFPP**, **TCPPEtil** e **TFPPEtil**, apresentam no seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Tabela 2.2) ressonâncias bem características dos compostos porfirínicos, tais como as ressonâncias típicas dos prótons internos NH no intervalo de desvios químicos de  $\delta$  -2.67 a -2.88 ppm e também os prótons H- $\beta$  entre  $\delta$  8.62 a 8.88 ppm. A ressonância dos prótons dos grupos *meso*-fenil das porfirinas **TCPP** e **TFPP** surgem como multipletos entre  $\delta$  7.49-8.19 ppm, por outro lado os prótons dos grupos *meso*-fenil das sulfonamidas **TCPPEtil** e **TFPPEtil** surgem para valores de desvios químicos mais altos ( $\delta$  7.50-8.67 ppm) devido ao efeito de desblindagem causado pelo grupo sulfamoilo. De forma a inferir se a clorossulfonação ocorre na posição 3' ou na posição 5' dos grupos *meso*-fenilícos das porfirinas **TCPP** e **TFPP**, as sulfonamidas **TCPPEtil** e **TFPPEtil**, foram estudadas por espectroscopia de RMN bidimensional. No espectro COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) (Figura 2.1), observa-se uma correlação forte entre o sinal do próton H-4' (m,  $\delta$  8.18-8.25 ppm) e o sinal do próton H-3' (m,  $\delta$  7.95-8.00 ppm), no entanto, não se verifica correlação entre os prótons H-4' e H-6' (m,  $\delta$  8.54-8.67 ppm). No espectro NOESY (Figura 2.2), encontra-se um pico cruzado NOE entre os sinais H-4' e H-6' com os prótons H-a (m,  $\delta$  3.12-3.26 ppm) e NH (m,  $\delta$  4.60-4.73 ppm) dos grupos sulfonamida.



**Figura 2.1.** Espectro COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) da 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-*N*-etilsulfamoilfenil)porfirina **TCPPEtil**.



**Figura 2.2.** Espectro RMN bidimensional NOESY da 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-*N*-etilsulfamoilfenil)porfirina, **TCPPEtil**.



**Tabela 2.2.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das porfirinas **TFPP** e **TFPPEtil** (a) <sup>31</sup>

Numeração do Carbono ( $\text{C}_n$ )	TFPP			TFPPEtil		
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	HMBC	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	HMBC
<i>meso</i>	----	113.0, s	<b><math>\beta, 6'</math></b> <i>5'</i>	----	111.6, s	<b>6'</b>
$\beta$	8.84 s	130.9, sl	----	8.77, sl	130.54-131.75	$\beta$
NH (porfírina)	-2.77 s	----	----	-2.88, s	----	----
1'	----	129.4, d (16.5)	<b>3', 5'</b>	----	*130.07, d (10.1) 130.09, d (13.8) 130.15, d (16.4)	<b>3'</b>
2'	----	162.0, d (246.3)	<b>3', 4'</b> <i>5', 6'</i>	----	162.78, d (255.7) 164.73, d (255.3)	<b>3', 4', 6'</b>
3'	7.49-7.57 m	115.2, dl (22.3)	<b>4', 5'</b>	7.50-7.54, m <i>e</i> 7.55-7.64, m	116.35, d (22.8) 116.37, d (23.2) 116.38, d (25.1) 116.41, d (25.9)	-----
4'	7.75-7.83 m	130.5, d (7.8)	<b>6'</b>	8.27-8.32, m	*130.07, d (10.1) 130.09, d (13.8) 130.15, d (16.4)	<b>6'</b>
5'	7.49-7.57 m	122.9, sl	<b>3'</b>	-----	135.55, dl (2.5)	<b>3'</b>
6'	8.09-8.15 m	136.2, s	<b>4'</b>	8.58-8.66, m	134.61, 134.67, 134.70, 134.72, 134.76	<b>4'</b>
NH (amida)	----	----	----	4.64-4.73, m	----	----
a	----	----	----	3.14-3.25, m	38.42, 38.44, 38.48, 38.50	b
b	----	----	----	1.12-1.25, m	15.26, 15.30, 15.32, 15.35, 15.37	a

<sup>(a)</sup> As constantes de acoplamento,  $J$  encontram-se entre parênteses e apresentam-se em Hz; os desvios químicos estão descritos ( $\delta_{\text{H}}$  ou  $\delta_{\text{C}}$ ) em partes por milhão (ppm); As interações HMBC encontram-se a negrito quando as interações são fortes e itálico quando são fracas. As atribuições foram confirmadas pelas técnicas de HSQC e HMBC. \* Os sinais relativos aos carbonos  $\text{C}_4'$  e  $\text{C}_1'$  encontram-se num só sinal.

**Tabela 2.3.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das porfirinas **TCPP** e **TCPPEtil** (a) <sup>31</sup>

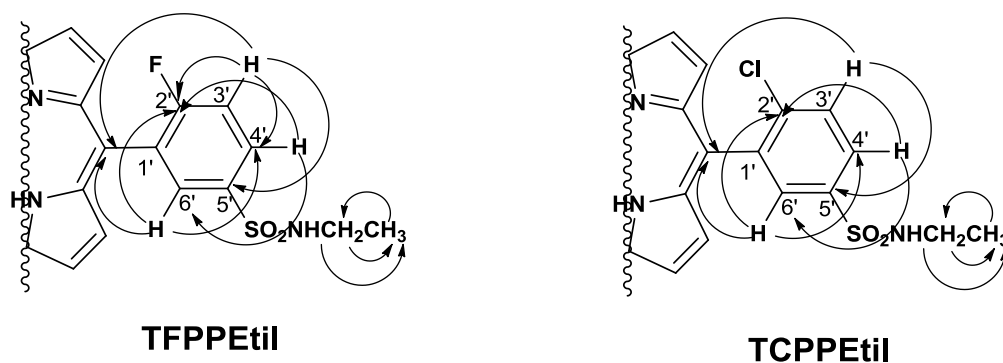
Numeração do Carbono ( $\text{C}_n$ )	TCPP			TCPPEtil		
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	HMBC	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	HMBC
<i>meso</i>	----	116.7	<b><math>\beta, 6'</math></b>	----	115.43, 115.45, 115.48	<b><math>\beta, 6'</math></b>
$\beta$	8.69, s	130.7 sl	$\beta$	8.62-8.63, m	131.35, sl	$\beta$
NH (porfírina)	-2.67, s		----	-2.74, s	----	----
1'	----	140.5	<b><math>3', 5'</math></b> <i>4'</i>	----	----	----
2'	----	136.85, 136.90, 136.95, 137.06, 137.12	<b><math>3', 6'</math></b> <i>4', 5'</i>	----	141.19, m e 141.41, m	<b><math>3', 4', 6'</math></b>
3'	7.81-7.84, m	128.89, 128.96, 128.99, 129.03	<b>5'</b>	7.82-7.99, m	129.97	<i>4'</i>
4'	7.71-7.76, m	129.9	<b>6'</b>	8.18-8.25, m	128.59	<i>3'</i> <b>6'</b>
5'	7.61-7.66, m	125.2 e 125.3	<b>3'</b>	----	137.92	<b>3'</b>
6'	8.05-8.19, m	135.29, 135.35, 135.44, 135.47, 135.50	<b>4'</b>	8.54-8.67, m	132.92, 133.04, 133.11, 133.22	<b>4'</b>
NH (amida)	----	----	----	4.60-4.67, m	----	----
a	----	----	----	3.12-3.26, m	38.51	<b>b</b>
b	----	----	----	1.09-1.25, m	15.40, 15.32	<b>a</b>

<sup>(a)</sup> As constantes de acoplamento,  $J$  encontram-se entre parênteses e apresentam-se em Hz; os desvios químicos estão descritos ( $\delta_{\text{H}}$  ou  $\delta_{\text{C}}$ ) em partes por milhão (ppm); As interações HMBC encontram-se a negrito quando as interações são fortes e itálico quando são fracas. As atribuições foram confirmadas pelas técnicas de HSQC e HMBC.

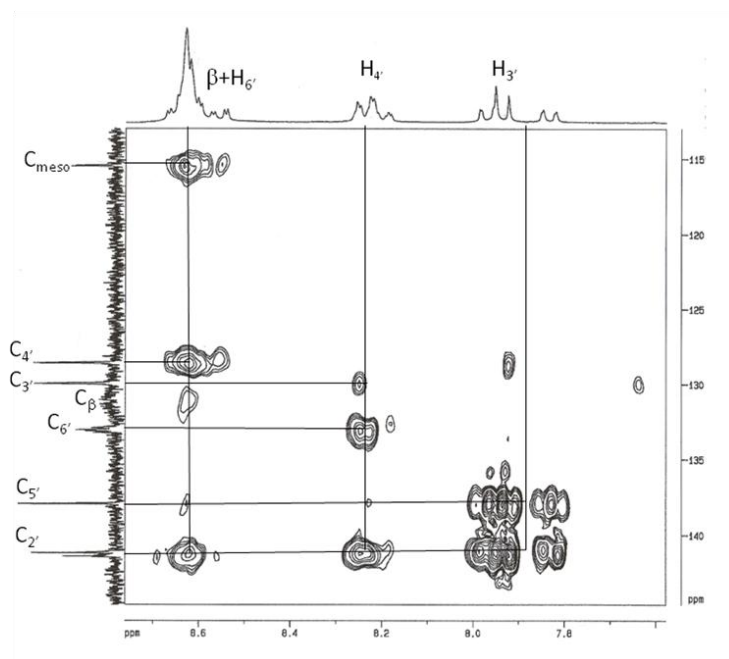
Os dados obtidos por RMN bidimensional, acima referidos, vêm confirmar a presença do grupo sulfonamida na posição 5' e não na posição 3' do grupo *meso*-fenilo, uma vez que para se verificar a clorossulfonação no grupo 3', só se deveria observar um pico cruzado NOE entre H-4' e os prótons H-a e NH. É ainda importante esclarecer que a complexidade dos sinais relativos aos vários prótons das sulfonamidas se deve à co-existência de uma mistura de atropoisómeros.

Por combinação dos espectros de RMN monodimensional  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e RMN bidimensional, COSY, HSQC, HMBC, NOESY, foi possível efectuar uma atribuição completa de todos prótons das porfirinas monofluoradas **TFPP** e **TFPPEtil** (Tabela 2.2) assim como das porfirinas monocloradas **TCPP** e **TCPPEtil** (Tabela 2.3).

Analisando os dados relativos aos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das porfirinas **TCPP**, **TFPP**, e das sulfonamidas **TCPPEtil**, e **TFPPEtil** (Tabelas 2.2 e 2.3), encontramos as ressonâncias típicas dos carbonos *meso* com valores de desvios químicos compreendidos entre  $\delta$  111.6 -116.7 ppm e dos carbonos  $\beta$  entre  $\delta$  130.5-131.8 ppm. As ressonâncias dos carbonos dos grupos *meso*-fenilo das sulfonamidas **TCPPEtil** e **TFPPEtil**, surgem para frequências mais altas do que o das respectivas porfirinas halogenadas precursoras, **TCPP** e **TFPP** devido ao efeito de descudagem causado pela presença das sulfonamidas que se observa-se com maior intensidade no C-5' ( $\delta$  12.7-15.7 ppm). Todas as ressonâncias de RMN  $^{13}\text{C}$  foram atribuídas e confirmadas através de correlações encontradas nos espectros bidimensionais de HSQC e HMBC dos compostos **TCPP**, **TFPP**, **TCPPEtil** e **TFPPEtil**. As interações observadas entre os átomos de carbono e os prótons dos grupos *meso*-fenilo, vêm reforçar a presença do grupo sulfamoiil na posição 5' uma vez que existe no espectro HMBC de **TCPPEtil** uma correlação entre o C-6' e o H-4'. (Esquema 2.3 e Figura 2.3)

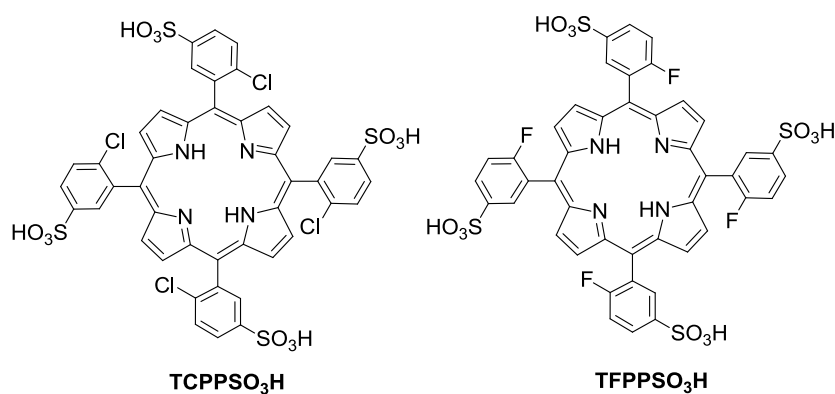


Esquema 2.3.



**Figura 2.3.** Espectro RMN bidimensional HMBC de 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-*N*-etilsulfamoilfenil)porfirina **TCPPEtil**.

Estes estudos de RMN bidimensional permitiram efectuar a caracterização estrutural inequívoca dos potenciais corantes **TCPPSO<sub>3</sub>H** e **TFPPSO<sub>3</sub>H** contendo um grupo sulfónico como ancorante (Esquema 2.4).



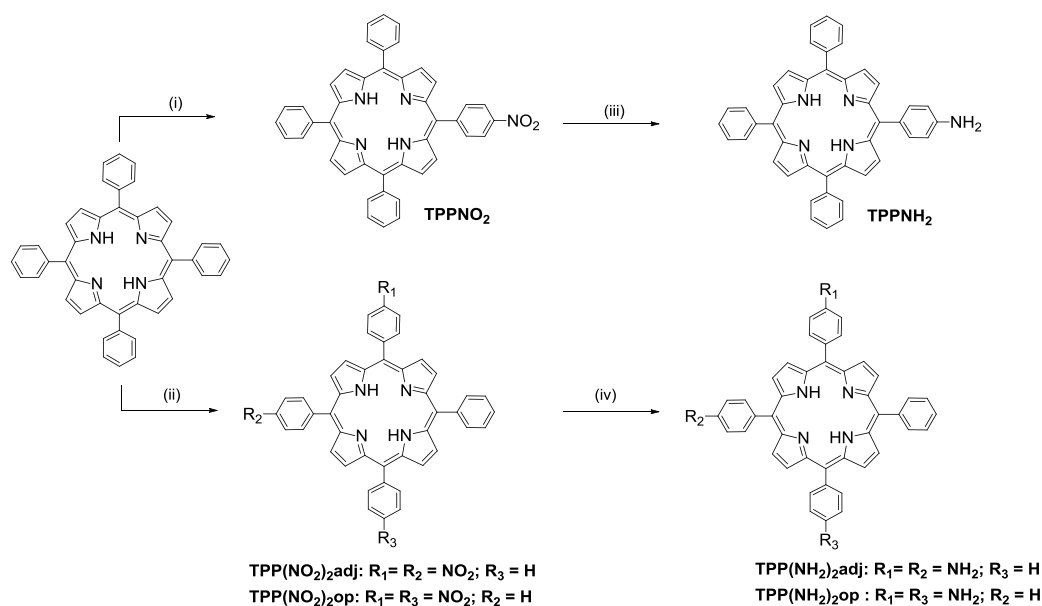
**Esquema 2.4.**

### 2.3. Síntese de *N*-amidoglicol porfirinas e metaloporfirinas

Como foi descrito no Capítulo 1 desta Dissertação, os grupos carboxilato são sem dúvida os mais utilizados em DSSCs, uma vez que conduziram a uma melhor ancoragem à superfície do TiO<sub>2</sub> e conseqüentemente a melhores eficiências globais das células.<sup>1,10,20,32-34</sup> Assim, os nossos estudos prosseguiram com a síntese de uma série de porfirinas não simétricas contendo um espaçador alquílico e um ou mais grupos carboxilato nas posições *meso* ou  $\beta$  pirrólicas.

A nossa estratégia para obter estas *meso*-arilporfirinas funcionalizadas com espaçadores alquílicos e grupos ancorantes carboxilados, baseou-se em trabalhos publicados por Vicente.<sup>35-37</sup> A estratégia seguida visava inicialmente a obtenção de porfirinas nitradas nos grupos *meso*-fenílicos, posterior redução a aminas e subsequente reacção com um anidrido para obter a função carboxilato terminal. Existem duas abordagens possíveis para a obtenção de porfirinas funcionalizadas com grupos nitrados nas posições *meso*-fenílicas: i) condensação estatística de pirrol, benzaldeído e nitrobenzaldeído, obtendo-se uma mistura muito difícil de separar e com baixos rendimentos; ii) método de nitração directa das posições *para* dos fenilos da **TPP**. A escolha recaiu sobre o segundo método, uma vez que iria permitir obter compostos nitrados com maiores rendimentos e sem misturas de porfirinas isoméricas difíceis de separar.

Assim, usando **TPP** como material de partida, e seguindo o procedimento de Vicente e colaboradores,<sup>35</sup> adicionou-se a uma solução de **TPP** em TFA, nitrito de sódio (1.8 eq) que reagiu durante 3 minutos e após isolamento e purificação, obteve-se **TPPNO<sub>2</sub>** com um rendimento de 77%, Tabela 2.4. Quando se aumentou a quantidade de nitrito de sódio (8.1 eq) relativamente à **TPP**, e a reacção ocorreu durante 1.5 minutos, obteve-se a mistura de dois regioisómeros das nitroporfirinas dissubstituídas nas quais os grupos nitro se encontram em anéis fenilo adjacentes, **TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** ou em anéis opostos **TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**, com um rendimento de 63 % para a mistura dos dois isómeros, Tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Condições reaccionais e rendimentos de produto isolado para as reacções de nitração e redução da *meso*-tetrafenilporfirina.


Porfirina	Cond. de reacção	Rend. Prod. isolado%
TPPNO <sub>2</sub>	(i) NaNO <sub>3</sub> , TFA, TA, 3 min	77
TPP(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> adj + TPP(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> op	(ii) NaNO <sub>3</sub> , TFA, TA, 1.5 min	63 <sup>(a)</sup>
TPPNH <sub>2</sub>	(iii) SnCl <sub>2</sub> , HCl, 1 hora	84
TPP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> adj	(iv) SnCl <sub>2</sub> , HCl, 1 hora	53
TPP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> op	(iv) SnCl <sub>2</sub> , HCl, 1 hora	17

a) Rendimento obtido para a mistura de isómeros

As porfirinas nitradas anteriormente sintetizadas foram de seguida transformadas nas correspondentes aminoporfirinas *via* redução com SnCl<sub>2</sub> e HCl (37%). A aminoporfirina **TPPNH<sub>2</sub>** foi obtida com um rendimento de cerca de 80 %, ao passo que as aminoporfirinas obtidas por redução da mistura de porfirinas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj + TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**, foram separadas por coluna cromatográfica em gel de sílica, tendo-se obtido o isómero **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** (53 %) com maior rendimento que o isómero **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** (17%). Estes isómeros não são separados na forma de nitroporfirinas, uma vez que têm polaridades muito semelhantes, no entanto foram facilmente separados na fase de aminoporfirinas, originando os produtos de redução,

**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**. Salientamos que os nossos rendimentos de produtos isolados são semelhantes aos descritos na literatura.<sup>35</sup>

As aminoporfirinas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** encontram-se descritas na literatura por vários autores,<sup>35,38-40</sup> no entanto um estudo completo de elucidação estrutural destes compostos nunca foi publicado até à data. Por este motivo e pelo facto destas aminoporfirinas serem precursores dos compostos que pretendíamos obter no próximo passo de síntese, considerámos importante realizar também um estudo de RMN bidimensional que permitisse a atribuição de todos os protões e carbonos destes régioisómeros. Esse estudo foi realizado recorrendo a técnicas de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C, tendo sido as identificações e atribuições realizadas com o auxílio a técnicas bidimensionais HSQC, HMBC, e NOESY.

O espectro RMN <sup>1</sup>H das aminoporfirinas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** (Figuras 2.4 e 2.5) apresentam um espectro onde se podem atribuir facilmente os sinais relativos às ressonâncias dos protões característicos para estes compostos. Na zona de baixas frequências surge um sinal na forma de singuleto relativo aos NH do macrociclo a  $\delta$  -2,75 ppm para ambas as porfirinas. Para frequências mais altas encontra-se um singuleto largo que integra quatro protões, devido às duas aminas que se encontram nas posições *para* dos anéis fenílicos ( $\delta$  4,02-4,03 ppm).

Os protões das posições *orto* (5<sup>2</sup>, 5<sup>6</sup>, 10<sup>2</sup>, 10<sup>6</sup>) e *meta* (5<sup>3</sup>, 5<sup>5</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>5</sup>) dos aromáticos substituídos com aminas da porfirina **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** apresentam dois dupletos a  $\delta$  7.99 e 7.06 ppm, respectivamente com constantes de acoplamento de 8.3 Hz. O conjunto de protões *orto* (5<sup>2</sup>, 5<sup>6</sup>, 15<sup>2</sup>, 15<sup>6</sup>) e *meta* (5<sup>3</sup>, 5<sup>5</sup>, 15<sup>3</sup>, 15<sup>5</sup>) no composto **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** também se apresentam na forma de dois dupletos, com os desvios químicos a  $\delta$  7.98 e 7.07 ppm e com  $J = 8.2$  Hz. Relativamente aos protões *meta* e *para* dos anéis fenílicos, o espectro de RMN apresenta, para ambos os compostos, multipletos com desvios químicos compreendidos entre  $\delta$  7.73-7.78 ppm. Os protões *orto* dos fenilos não substituídos da porfirina **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** surgem no espectro com um sinal na forma de duplo duplete a  $\delta$  8.22, ( $J = 1.5$  Hz e 7.6 Hz), enquanto a **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**, menos simétrica, o sinal atribuído aos protões *orto* dos fenilos surge como multiplete a  $\delta$  8.20-8.23 ppm.

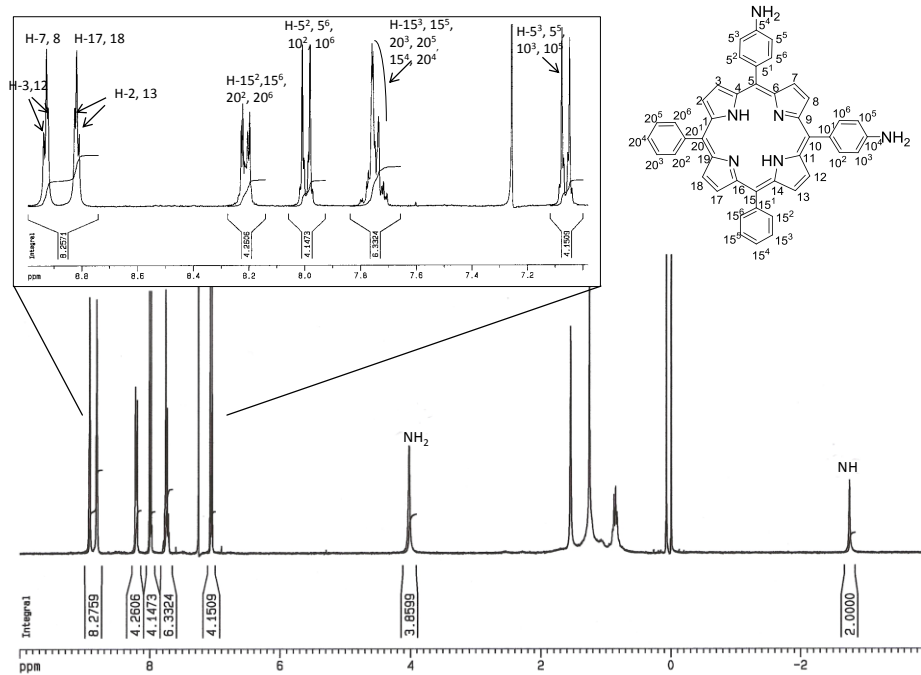


Figura 2.4. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{adj}$ .

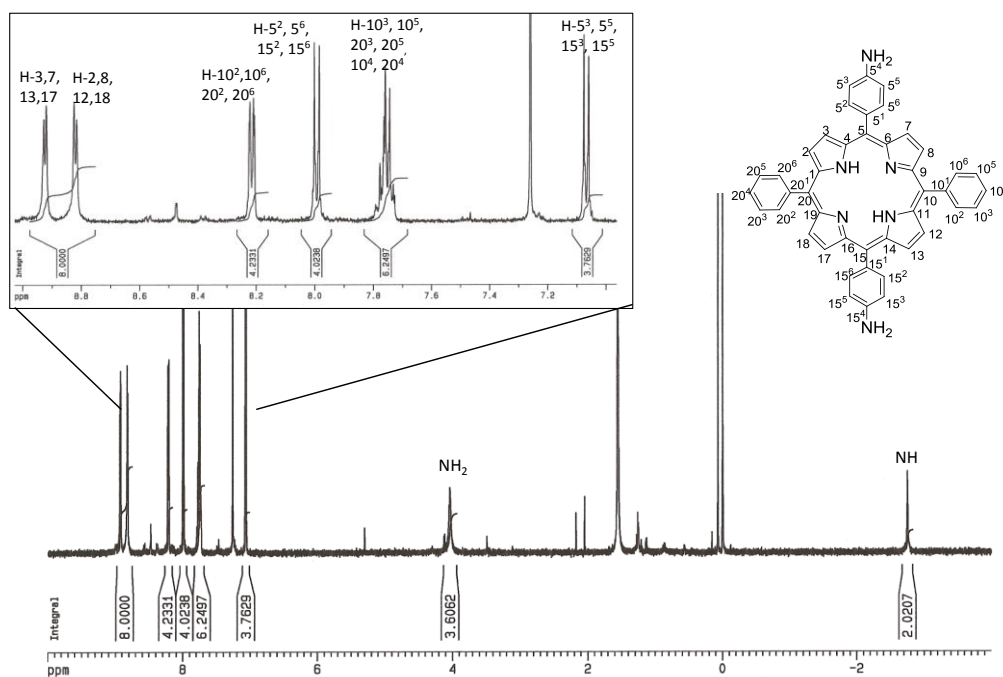


Figura 2.5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{op}$ .



Relativamente aos protões  $\beta$ -pirrólicos, estes surgem como dois dupletos centrados a  $\delta$  8.69 e 8.62 com uma constante de acoplamento 4.6 Hz, integrando cada um quatro protões, para a porfirina de maior simetria, **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**. No caso da porfirina **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**, as ressonâncias dos sinais atribuídos aos oito protões  $\beta$  surgem como dois singuletos ( $\delta$  8.927 e 8.8185 ppm) que integram dois protões cada um e como dois dupletos ( $\delta$  8.929 e 8.8178 ppm;  $J = 4.7$  Hz), onde cada sinal, também integra dois protões. A atribuição dos protões  $\beta$  para cada um dos sinais de ambas as aminoporfirinas foi efectuada recorrendo ao auxílio de espectros bidimensionais NOESY. Apresentam-se os espectros NOESY para ambos os isómeros **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** nas Figura 2.6 e 2.8, respectivamente. Do espectro NOESY do composto **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** observou-se um efeito NOE inequívoco entre o sinal dos protões 3, 7, 13, 17 ( $\delta$  8.69 ppm) e o sinal dos protões fenílicos 5<sup>2</sup>, 5<sup>6</sup>, 15<sup>2</sup>, 15<sup>6</sup> ( $\delta$  7.98 ppm), permitindo assim fazer a atribuição do duplete a  $\delta$  8.69 ppm aos protões 3, 7, 13, 17. Ainda analisando o espectro bidimensional NOESY, confirma-se um efeito NOE entre o sinal de ressonância dos protões 2, 8, 12, 18 ( $\delta$  8.82 ppm) com o sinal relativo aos protões nas posições 10<sup>2</sup>, 10<sup>6</sup>, 20<sup>2</sup>, 20<sup>6</sup> ( $\delta$  8.22 ppm) dos fenilos não substituídos, o que vem corroborar a atribuição efectuada para o duplete a  $\delta$  8.82 ppm aos protões 2, 8, 12, 18. Para o isómero adjacente, utilizou-se o mesmo raciocínio, com o auxílio do espectro NOESY, que se encontra na Figura 2.8. Assim, o sinal que surge na forma de singuleto a  $\delta$  8.927 ppm atribui-se aos protões 7,8 e o sinal na forma de duplete a  $\delta$  8.929 ppm ( $J = 4.7$  Hz), atribuí-se aos protões 3, 12. Os sinais relativos ao segundo conjunto de protões  $\beta$ -pirrólicos, surgem também na forma de um singuleto para os protões 17, 18 ( $\delta$  8.8185 ppm) e duplete ( $\delta$  8.8178 ppm;  $J = 4.7$  Hz) relativos à ressonância dos protões 2, 13. A atribuição e identificação completa dos protões e carbonos, para as aminoporfirinas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** foi efectuada, recorrendo, à técnica bidimensional de NOESY, anteriormente referida e discutida, e às técnicas de HSQC (Figuras 2.8 e 2.9) e HMBC. As atribuições completas para as aminoporfirinas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** encontram-se nas Tabelas 2.5 e 2.6 e no Capítulo 4.

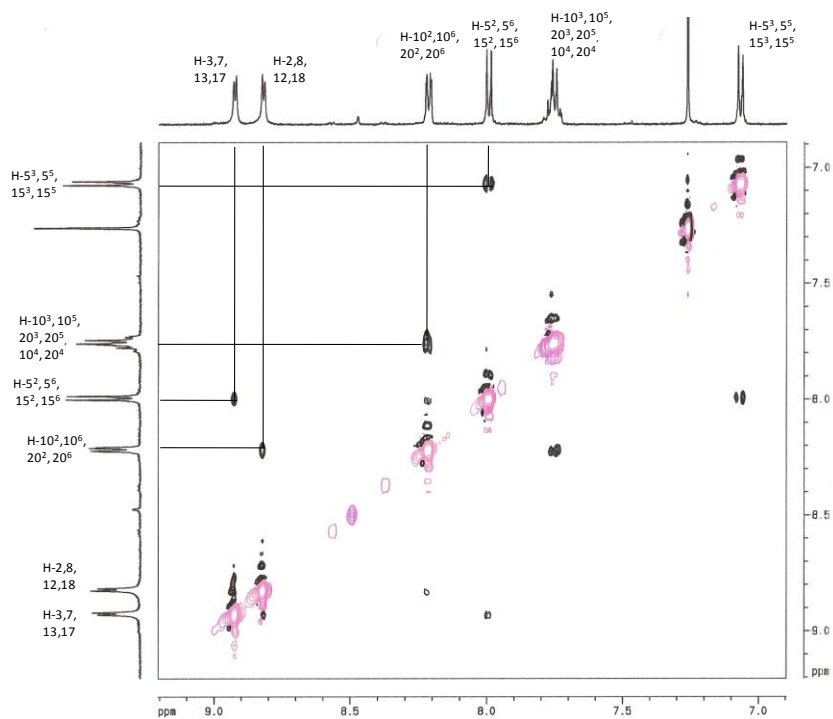


Figura 2.6. Espectro RMN bidimensional NOESY de  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{op}$ .

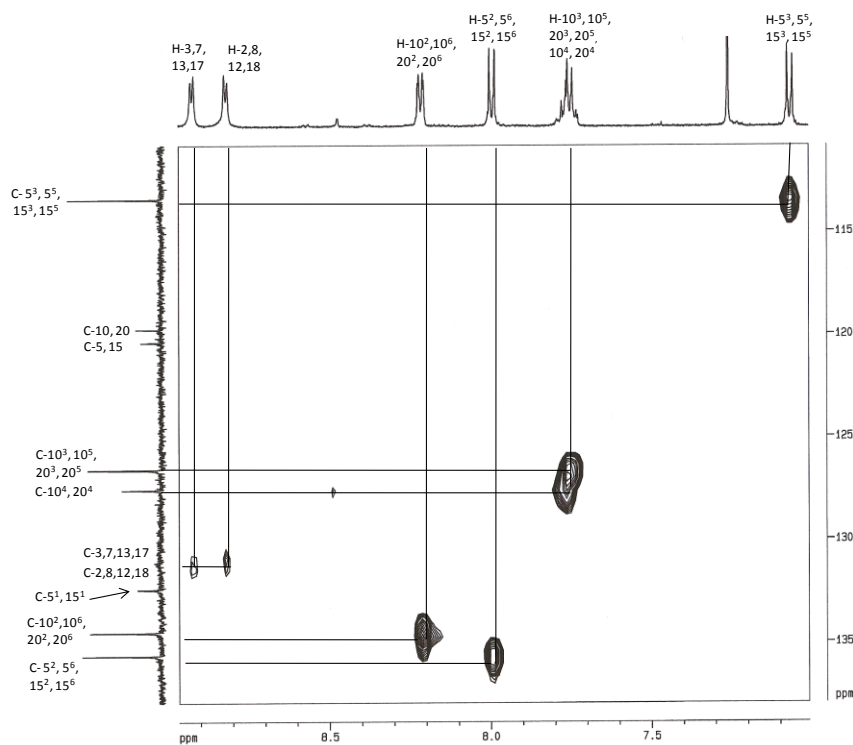


Figura 2.7. Espectro RMN bidimensional HSQC de  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{op}$ .

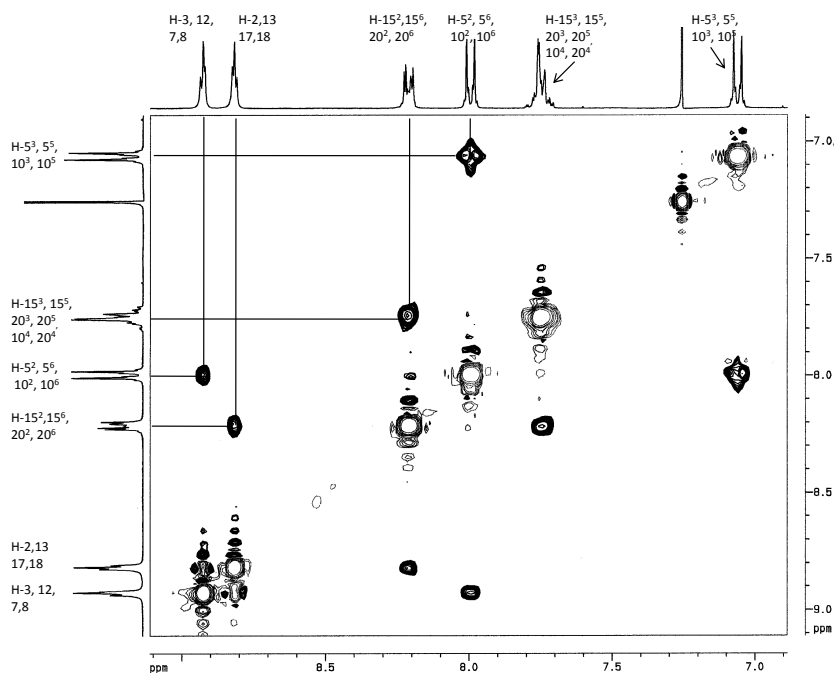


Figura 2.8. Espectro RMN bidimensional NOESY de  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{adj}$ .

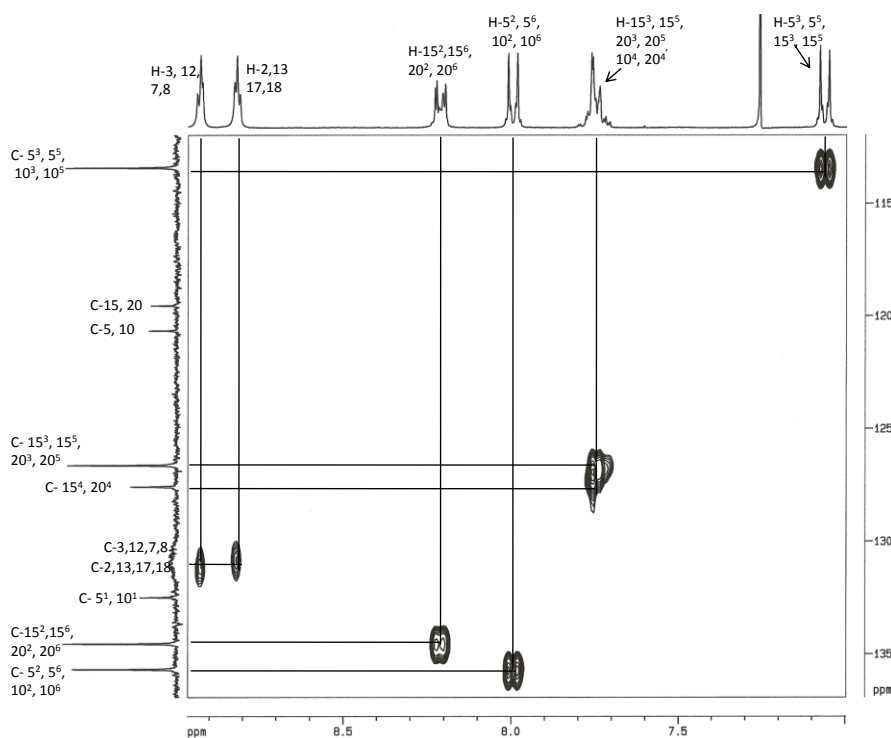


Figura 2.9. Espectro RMN bidimensional HSQC de  $\text{TPP}(\text{NH}_2)_2\text{adj}$ .

**Tabela 2.5.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da porfirina **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**.

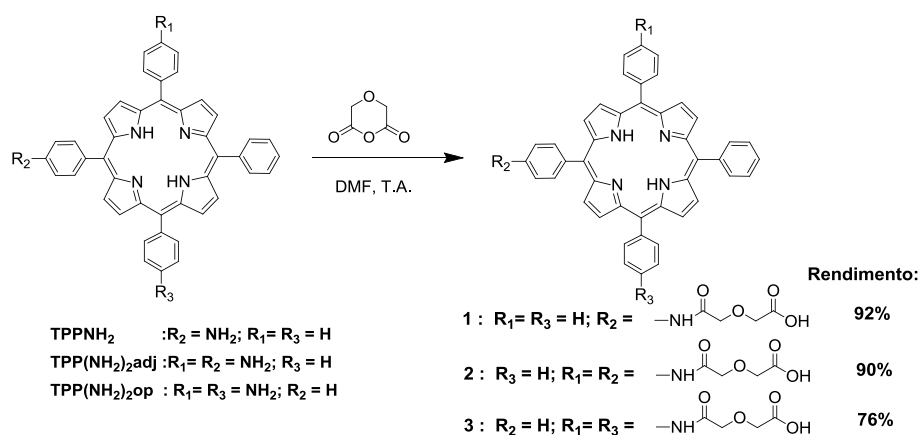
Carbono (C <sub>n</sub> )	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
5,10	---	120.7
15,20	---	119.5
3,12	8.929 d (4.7)	
7,8	8.927, s	131.0
17,18	8.8185, s	
2,13	8.8178 d (4.7)	
15 <sup>2</sup> ,15 <sup>6</sup> , 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>6</sup>	8.20-8.23, m	134.6
5 <sup>2</sup> , 5 <sup>6</sup> , 10 <sup>2</sup> , 10 <sup>6</sup>	7.99, d (8.3)	135.7
15 <sup>3</sup> , 15 <sup>5</sup> , 20 <sup>3</sup> , 20 <sup>5</sup>	7.73-7.77, m	126.6
15 <sup>4</sup> , 20 <sup>4</sup>		127.6
5 <sup>3</sup> , 5 <sup>5</sup> , 10 <sup>3</sup> , 10 <sup>5</sup>	7.06, d (8.3)	113.4
5 <sup>1</sup> , 10 <sup>1</sup>	---	132.5
15 <sup>1</sup> , 20 <sup>1</sup>	---	142.3
5 <sup>4</sup> , 10 <sup>4</sup>	---	146.0
2NH <sub>2</sub>	4.02, sl	----
N-21, N-23	-2.75, s	-----

**Tabela 2.6.** Dados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  da porfirina **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**.

Carbono (C <sub>n</sub> )	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
5,15	---	120.4
10,20	---	119.8
3,7,13,17	8.93, d (4.6)	131.1
2,8,12,18	8.82, d (4.6)	131.3
10 <sup>2</sup> ,10 <sup>6</sup> , 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>6</sup>	8.22, dd (1.5; 7.6)	134.6
5 <sup>2</sup> , 5 <sup>6</sup> , 15 <sup>2</sup> , 15 <sup>6</sup>	7.98, d (8.2)	135.7
10 <sup>3</sup> , 10 <sup>5</sup> , 20 <sup>3</sup> , 20 <sup>5</sup>	7.73-7.78, m	126.6
10 <sup>4</sup> , 20 <sup>4</sup>		127.6
5 <sup>3</sup> , 5 <sup>5</sup> , 15 <sup>3</sup> , 15 <sup>5</sup>	7.07, d (8.2)	113.5
5 <sup>1</sup> , 15 <sup>1</sup>	---	132.4
10 <sup>1</sup> , 20 <sup>1</sup>	---	142.4
5 <sup>4</sup> , 15 <sup>4</sup>	---	146.0
2NH <sub>2</sub>	4.03, sl	----
N-21, N-23	-2.75, s	-----

Depois de efectuadas as atribuições que permitiram definir a estrutura das porfirinas aminadas **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**, prosseguimos com a nossa estratégia de funcionalização de porfirinas com espaçador e grupo ancorante adequados para poder ser utilizadas como corantes em DSSCs. As porfirinas aminadas podem reagir com vários electrófilos, permitindo obter desta forma uma família de corantes com diferentes funcionalidades. Assim, decidimos prosseguir com o método descrito por Vicente e

colaboradores,<sup>36,37</sup> com o objectivo de sintetizar compostos com grupos ancorantes do tipo carboxilato e com um espaçador alquílico para ancorar ao dióxido de titânio. As porfirinas aminadas descritas anteriormente, **TPPNH<sub>2</sub>**, **TPP(NH<sub>2</sub>)adj** e **TPP(NH<sub>2</sub>)op**, quando dissolvidas em DMF e colocadas na presença de anidrido diglicólico, à temperatura ambiente, originaram os compostos **1**, **2** e **3** (Esquema 2.5). Estes compostos foram precipitados com clorofórmio/hexano a partir do meio reaccional. Os rendimentos e caracterização por RMN <sup>1</sup>H e espectrometria de massa MALDI-TOF dos compostos **1** e **2**, encontram-se de acordo com os dados da literatura.<sup>36,37</sup> O composto **3** não está descrito na literatura e apresenta-se pela primeira vez a sua caracterização, cujos dados espectroscópicos se encontram na secção experimental, Capítulo 4.

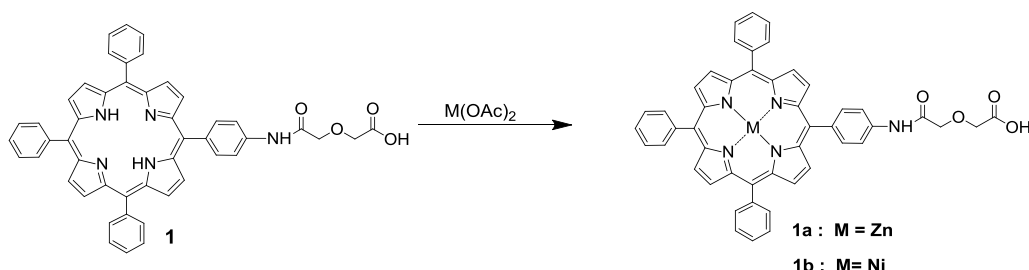


Esquema 2.5.

Uma vez que também era nosso objectivo modular as propriedades redox dos corantes seleccionados, utilizámos a porfirina **1** como modelo e efectuámos a reacção de complexação com sais de zinco e níquel. Para tal, utilizámos dois métodos de síntese, o método de Adler e colaboradores,<sup>41</sup> que utiliza DMF como solvente e o método do acetato,<sup>42</sup> que utiliza clorofórmio/metanol (CHCl<sub>3</sub>/MeOH) como solvente. Os sais de acetato dos respectivos metais foram adicionados em excesso a uma solução de porfirina e aquecidos à temperatura de 150 °C para o método de Adler e 50°C para o método do acetato. As reacções foram seguidas por espectroscopia de UV-Vis. Quando se utilizou o método de Adler, no final da reacção foi adicionada água para promover a precipitação das metaloporfirinas sintetizadas, e para o método do acetato, evaporou-se o solvente e redissolveu-se o crude em diclorometano, lavando-se a fase orgânica com água. Comparando os dois métodos, (Tabela 2.7) a obtenção da metaloporfirina de zinco **1a** pelo método do DMF levou a menores rendimentos (76 %), tendo sido necessário um maior

tempo de reacção (3h) para que a complexação ocorresse, ao passo que com o método do acetato, ao fim de uma hora de reacção obteve-se a metaloporfirina **1a** quantitativamente. A porfirina **1b** foi obtida com um rendimento de 89% em 3.5 horas pelo método de DMF, enquanto foram necessárias 10 horas para se obter a metaloporfirina de níquel **1b** quantitativamente pelo método CHCl<sub>3</sub>/MeOH. Salienta-se que a diferença de rendimento entre os dois métodos se deve exclusivamente a processamento experimental.

**Tabela 2.7.** Condições reaccionais e rendimentos de produto isolado para a obtenção das metaloporfirinas **1a** e **1b**.

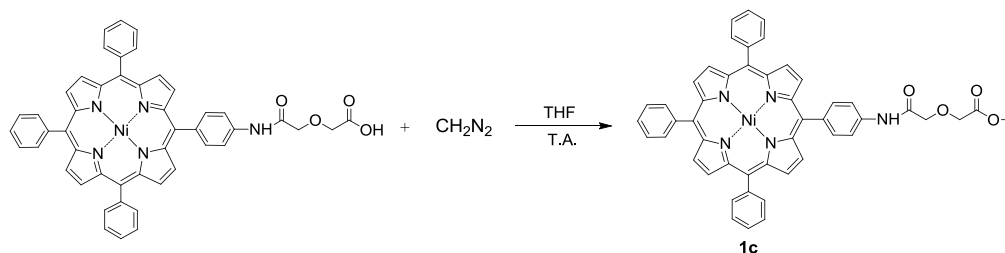


Metalo-porfirina	M(OAc) <sub>2</sub> ; (equiv.)	Solvente	Temp.	Tempo	Rend. Prod. Isolado%
<b>1a</b>	M = Zn; (10equiv.)	DMF	150°C	3h	76
	M = Zn; (10equiv.)	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	50°C	1h	100
<b>1b</b>	M = Ni; (10equiv.)	DMF	150°C	3.5h	89
	M = Ni; (10equiv.)	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	50°C	10	100

As metaloporfirinas obtidas foram caracterizadas por espectrometria de massa, MALDI-TOF ou ESI-TOF. Quando tentámos a sua caracterização por RMN <sup>1</sup>H, conseguimos obter um espectro em DMSO-d<sub>6</sub> para a metaloporfirina de zinco **1a**, porém a metaloporfirina complexada com níquel, **1b** apresentava uma solubilidade muito baixa e, por conseguinte, os espectro de RMN <sup>1</sup>H obtidos não foram suficientemente elucidativos para que deles se pudesse retirar a informação necessária à caracterização do complexo metálico em questão. No sentido de ultrapassarmos este problema, resolvemos sintetizar o éster metílico do complexo metálico **1b**. Assim, seguimos um procedimento publicado na literatura<sup>43</sup> para a transformação de ácidos carboxílicos em ésteres metílicos usando diazometano.

Seguindo esta metodologia, dissolvemos a porfirina **1** em THF ao qual foi adicionado gota a gota uma solução de diazometano em éter etílico (preparado de acordo com o procedimento apresentado na secção experimental). O evoluir da reacção foi controlado por TLC. Após 10 minutos, lavagem e purificação por cromatografia em gel de sílica

utilizando diclorometano como eluente, obteve-se o respectivo éster metílico **1c** (Esquema 2.6) com um rendimento de produto isolado de 70%.



Esquema 2.6.

Na forma de éster, o composto foi facilmente dissolvido em clorofórmio deuterado e o seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi registado e apresenta-se na Figura 2.10.

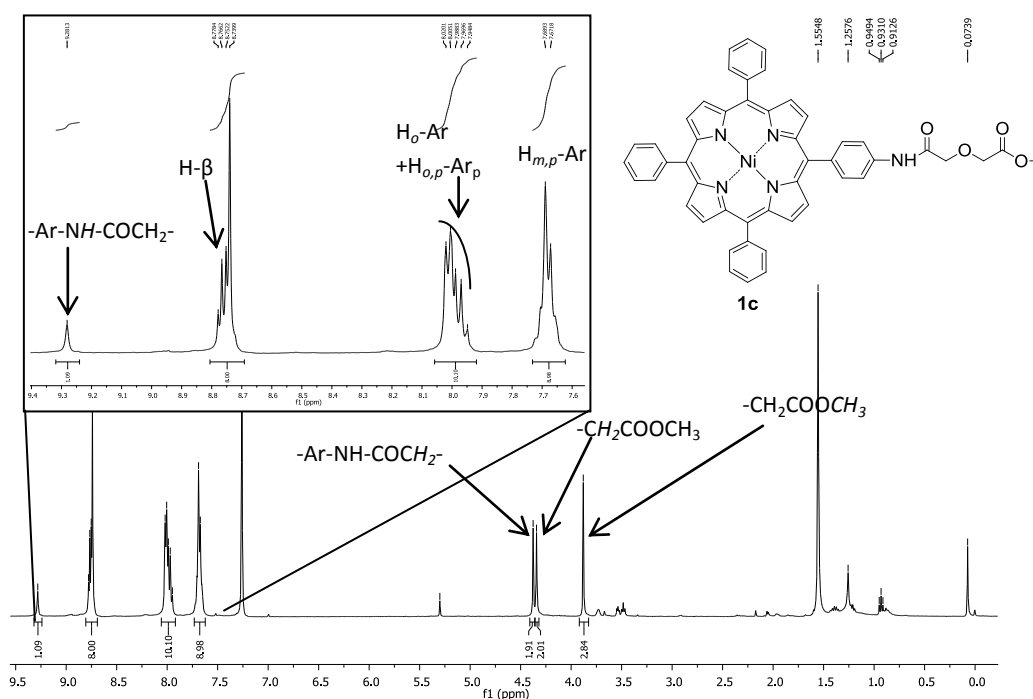


Figura 2.10. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **1c**.

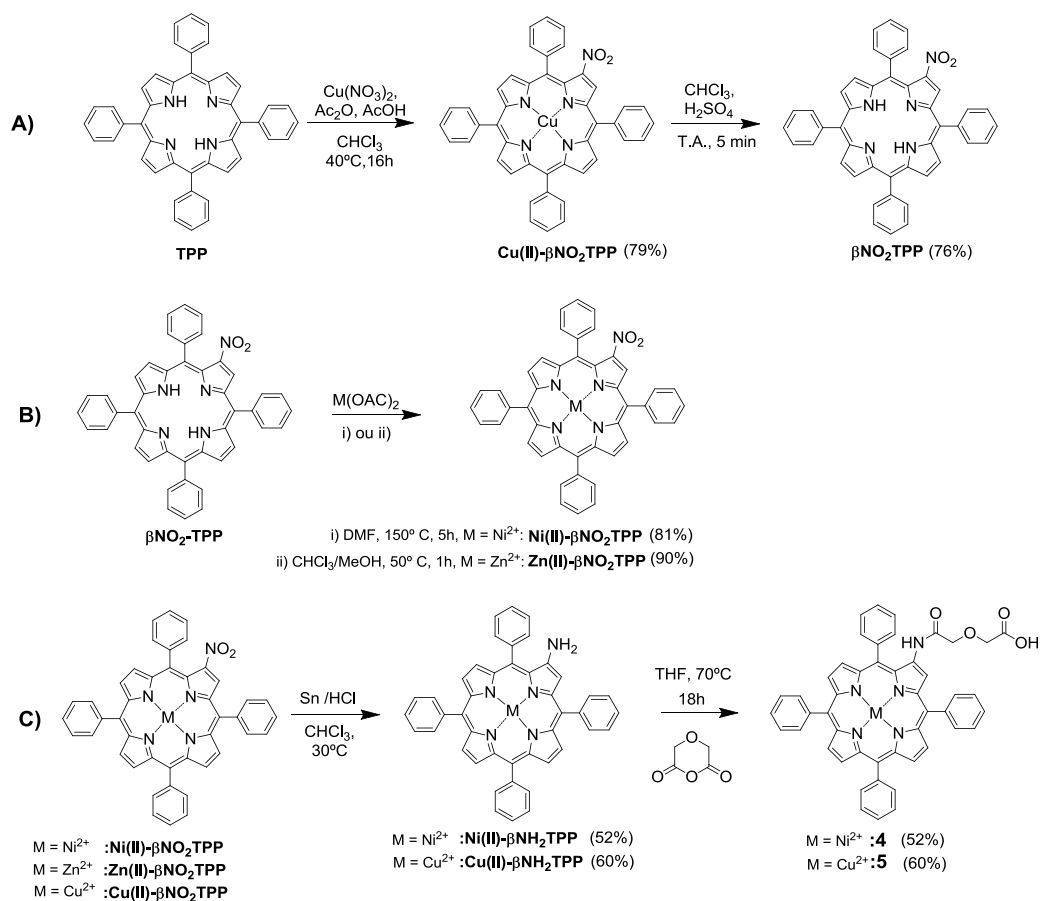
Da análise do espectro pode observar-se o singlete típico devido à ressonância dos 3 prótons do éster metílico a  $\delta$  3.88 ppm. No intervalo de frequências entre  $\delta$  4.38-4.34, observam-se dois singletos que são atribuídos aos dois grupos  $\text{CH}_2$  do espaçador. Para frequências mais altas, na zona aromática encontramos dois multipletos centrados a  $\delta$  7.97 e 7.68 ppm relativos a 19 prótons dos anéis fenílicos. Os 8 prótons  $\beta$  pirrólicos surgem na forma de um multipletos com ressonância a  $\delta$  7.76 ppm. Por fim, o singlete relativo ao próton da amida do espaçador entra em ressonância para  $\delta$  9.28 ppm.

Tal como havia sido referido no Capítulo 1 desta Dissertação e reforçado no início deste capítulo, pretendíamos compostos com as funcionalidades adequadas para serem utilizados como corantes em DSSCs. A estratégia sintética utilizada na secção anterior permitiu-nos a obtenção de um conjunto de compostos mono ou di-funcionalizados com espaçadores e grupos ancorantes carboxilados, permitindo-nos, estas estruturas, mais tarde inferir sobre a influência de um ou dois grupos espaçadores e a influência da posição relativa dos espaçadores (substituídos em fenilos opostos ou em fenilos adjacentes). Também escolhemos um dos compostos sintetizados que complexamos com zinco e níquel, de forma a obtermos metaloporfirinas, uma vez que nestes estudos, era do nosso interesse variar o potencial redox dos macrociclos. Com esta estratégia tínhamos em mãos uma série de porfirinas com diferentes funcionalidades que nos iria permitir estudar de uma forma sistemática as suas propriedades espectroscópicas, fotofísicas e electroquímicas e no futuro, já para além do âmbito deste trabalho, medir a eficiência. Apesar dos compostos anteriormente referidos, possuírem propriedades interessantes como corantes em DSSCs, existiam estudos na literatura<sup>32,44-46</sup> que reportavam eficiências de células solares bastante promissoras (5.2-7.5 %) que possuíam como corante orgânico porfirinas  $\beta$ -substituídas não-simétricas. Uma das razões apontadas para este sucesso reside no facto de possuírem baixa simetria e, por isso, terem uma separação de cargas mais eficiente quando sujeitas a iluminação. Adicionalmente, quando o substituinte da posição  $\beta$  do macrociclo contém um espaçador com conjugação, poderá existir um aumento de conjugação do macrociclo havendo um alargamento das bandas Q podendo também haver uma deslocalização dos electrões  $\pi$  do macrociclo, podendo provocar um desvio do espectro de absorção para o vermelho ou infravermelho próximo. Motivados por estes resultados e pelo facto de, no decorrer temporal destes estudos, a porfirina que apresentou melhor eficiência em DSSCs (7.1%) se basear numa porfirina substituída na posição  $\beta$  pirrólica, ácido (2-carboxi-5-(2-(5', 10', 15', 20'-tetra(4"-etilfenil)porfirinato de zinco(II))il)penta-2,4-dienóico),<sup>45</sup> (Tabela 1.1, entrada 11) decidimos também explorar a síntese de novas porfirinas funcionalizadas nas posições  $\beta$  -pirrólicas seguindo a metodologia anterior.

Assim, começámos por mono-funcionalizar a **TPP** com nitrato de cobre na presença de anidrido acético e ácido acético, segundo a metodologia de Callot<sup>46</sup> e Cavaleiro<sup>47,48</sup> obtendo-se a **Cu(II)- $\beta$ NO<sub>2</sub>TPP** (Esquema 2.7, A) com um rendimento de 79 %. Em seguida, efectou-se a reacção de descomplexação do Cu(II) por tratamento da porfirina **Cu(II)- $\beta$ NO<sub>2</sub>TPP** com ácido sulfúrico/clorofómio e, após isolamento, obtivemos a porfirina  $\beta$ - nitrada na forma de base livre  **$\beta$ NO<sub>2</sub>TPP** com um rendimento de



76% (Esquema 2.7, A). Para efectuar a reacção de acoplamento com o anidrido glicólico era imperioso efectuar a reacção de redução do grupo nitro a amino. Numa primeira aproximação utilizámos as condições experimentais anteriormente descritas, que consistiam na suspensão da porfirina em cloreto de HCl concentrado na presença de cloreto de estanho. No entanto, com estas condições de reacção não se observou o evoluir da reacção por TLC, tendo-se isolado o material de partida. Decidimos então seguir de perto as condições descritas por Cavaleiro *et al.*<sup>48</sup> e posteriormente por Chen<sup>49</sup> onde o cloreto de estanho foi substituído por estanho metálico em pó (< 45 micron). É de salientar que nestas condições já observámos transformação do material de partida, mas não foi possível isolar e caracterizar o produto final devido, provavelmente, à elevada instabilidade de porfirinas na forma de base livre  $\beta$ -aminadas.<sup>48</sup>



Esquema 2.7.

Uma vez que estava descrito na literatura por Cavaleiro<sup>48</sup> que grupos nitro de porfirinas complexadas com metais activadores da periferia seriam reduzidas a amins com uma maior facilidade e o derivado aminado seria mais estável, encetámos estudos exploratórios da redução dos grupos nitro de diferentes complexos metálicos.

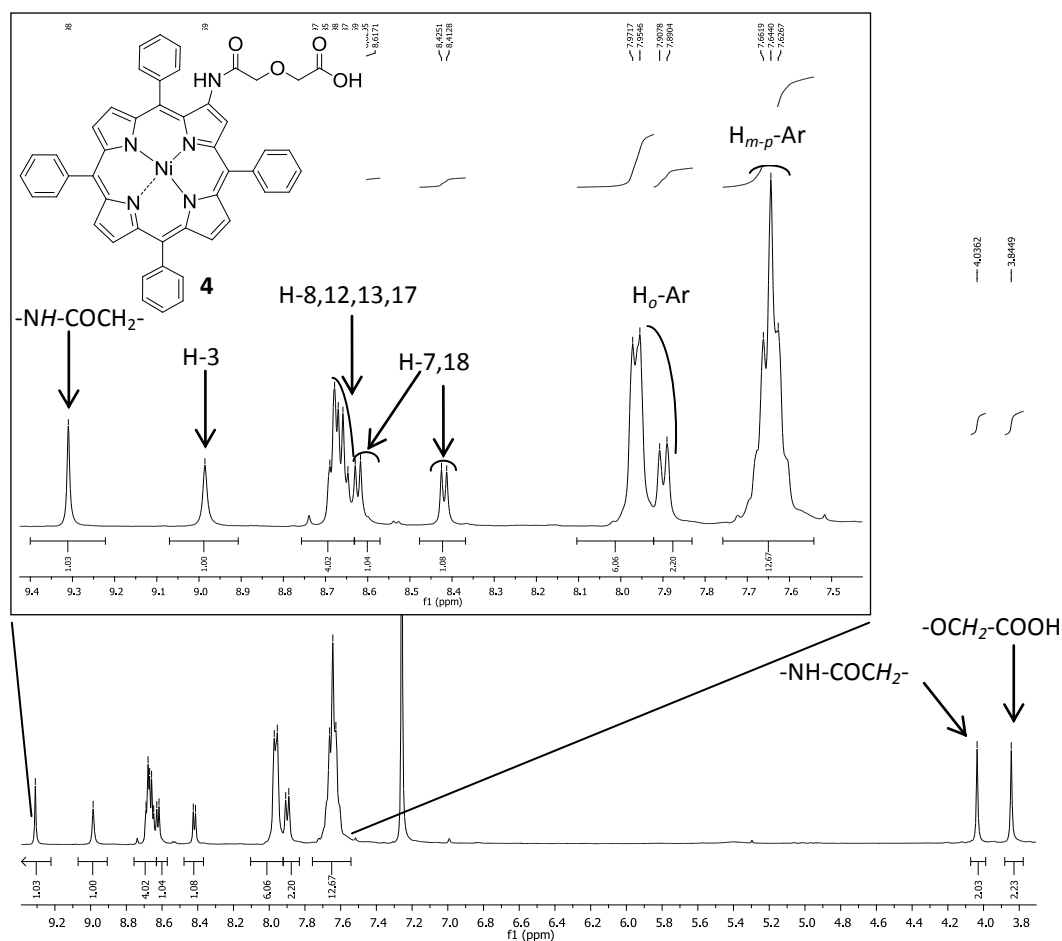
Assim, decidimos avaliar a possibilidade de preparar porfirinas com grupos amido-glicólicos numa posição  $\beta$ -pirrólica utilizando os complexos de cobre(II), níquel(II) e zinco(II) da  $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$  como material de partida.

Em primeiro lugar, prepararam-se os complexos de níquel(II) e zinco(II) pelo método de Adler<sup>41</sup> e do método do acetato, respectivamente, <sup>42</sup> na presença de um excesso dos referidos acetatos metálicos. Após isolamento obtivemos os complexos de **Zn(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  e de **Ni(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  com rendimentos de 90% e 82% (Esquema 2.7, B).

Numa experiência tipo, começámos por dissolver os complexos **Zn(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$** , **Ni(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  ou **Cu(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  em clorofórmio ao qual adicionámos HCl e Sn em pó (Esquema 2.7, C). A reacção foi acompanhada por TLC e ao longo de três horas não se observava nenhum material de partida. Após isolamento por cromatografia, verificámos que na experiência de redução da **Zn(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  se obtiveram dois compostos com UV-Visível típicos de porfirinas na forma de base livre, mas com espectros de RMN de <sup>1</sup>H complexos. Estes resultados podem estar relacionados com o facto dos complexos de zinco de porfirinas serem lábeis em presença de ácidos e, conseqüentemente, a redução do grupo nitro, se ocorreu, dar origem a produtos de degradação. Pelo contrário, após redução e cromatografia, dos complexos **Ni(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  e **Cu(II)- $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  foi possível isolar o complexo **Ni(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  e **Cu(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  com rendimento de 52 % e 60%, respectivamente, (Esquema 2.7, C).

Assim, prosseguimos os estudos no sentido de explorar a reactividade dos compostos **Ni(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  e **Cu(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  com anidrido diglicólico empregando condições semelhantes às anteriormente descritas.

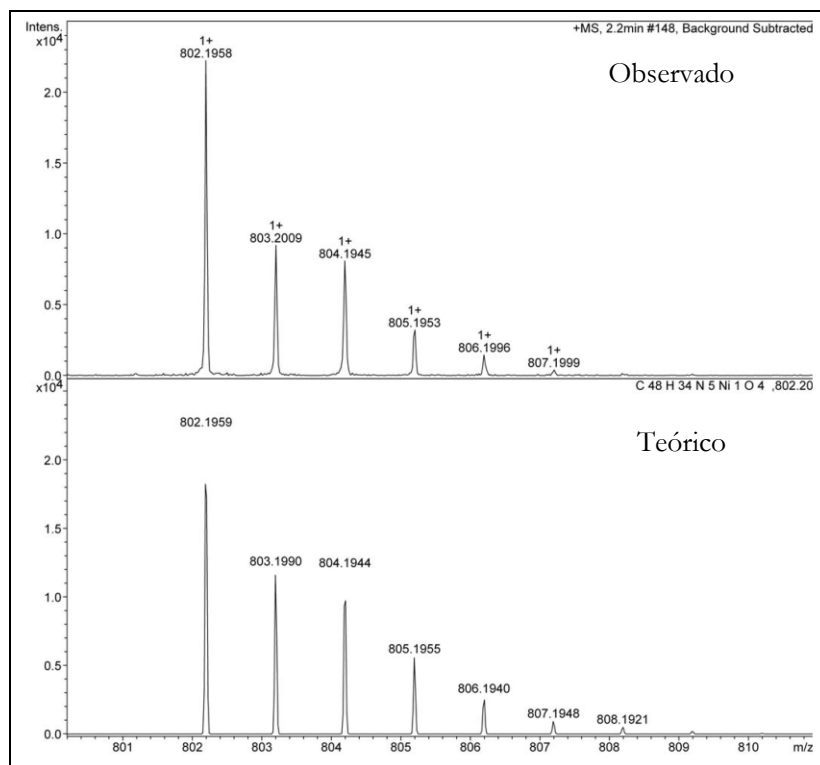
Por facilidade de manipulação experimental, decidimos substituir o DMF por THF como solvente, uma vez que este dissolvia tanto os complexos como o anidrido diglicólico. Deste modo, a **Ni(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  ou a **Cu(II)- $\beta\text{NH}_2\text{TPP}$**  e um excesso de anidrido diglicólico foram dissolvidos em THF e colocados a uma temperatura de 70°C durante 18 horas. Após este tempo, todo o material de partida foi consumido. O THF foi evaporado e o sólido obtido foi redissolvido em diclorometano e o crude purificado através de uma cromatografia em coluna de gel de sílica, tendo-se obtido os compostos **4** e **5** com um rendimento de 81% e 72%, respectivamente (Esquema 2.7, C), cuja caracterização se apresenta na secção experimental. Por esta via foi possível obter dois complexos metálicos contendo um espaçador alquílico e um grupo ancorante do tipo carboxilo, directamente ligado às posições  $\beta$  pirrólicas.



**Figura 2.11.-** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4.

A caracterização dos compostos sintetizados foi efectuada recorrendo a espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e espectrometria de massa e encontra-se na secção experimental, Capítulo 4. Como exemplo, apresenta-se na Figura 2.11 o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 4 e na figura 2.12, o espectro de massa de alta resolução ESI-TOF para o mesmo composto. Da análise do espectro pode observar-se, no intervalo de frequências entre  $\delta$  4.38-4.34, dois singletos que se atribuem aos dois grupos  $\text{CH}_2$  do espaçador. Na zona aromática surgem dois multipletos centrados a  $\delta$  7.93 e 7.65 ppm que integram 20 prótons, relativos aos anéis fenílicos. Os prótons  $\beta$  pirrólicos H-7 e H-18 surgem na forma de dois dupletos a  $\delta$  8.62 e 8.42 ppm ( $J = 4.9$  Hz) integrando um próton por cada sinal. O sinal relativo aos prótons H-8,12,13,17 surge como um multipletto entre  $\delta$  8.64-8.65 ppm. O próton  $\beta$  pirrólico, H-3 surge com um singletto a  $\delta$  8.99 ppm e, por fim, o sinal relativo à ressonância do próton da amida surge como um singletto  $\delta$  9,31 ppm. Relativamente ao

espectro de massa ESI-TOF, (Figura 2.12) pode observar-se o pico do íão molecular  $[M+H]^+$  a 802.1858 m/z que está de acordo com o pico calculado teóricamente,  $[M+H]^+$  de 802.1859 m/z. Observa-se também uma boa concordância entre a distribuição isotópica encontrada no espectro obtido experimentalmente e a distribuição obtida na simulação teórica.



**Figura 2.12.** Íão molecular  $[M+H]^+$  observado e teórico, obtido por ESI-TOF de alta resolução do composto **4**.

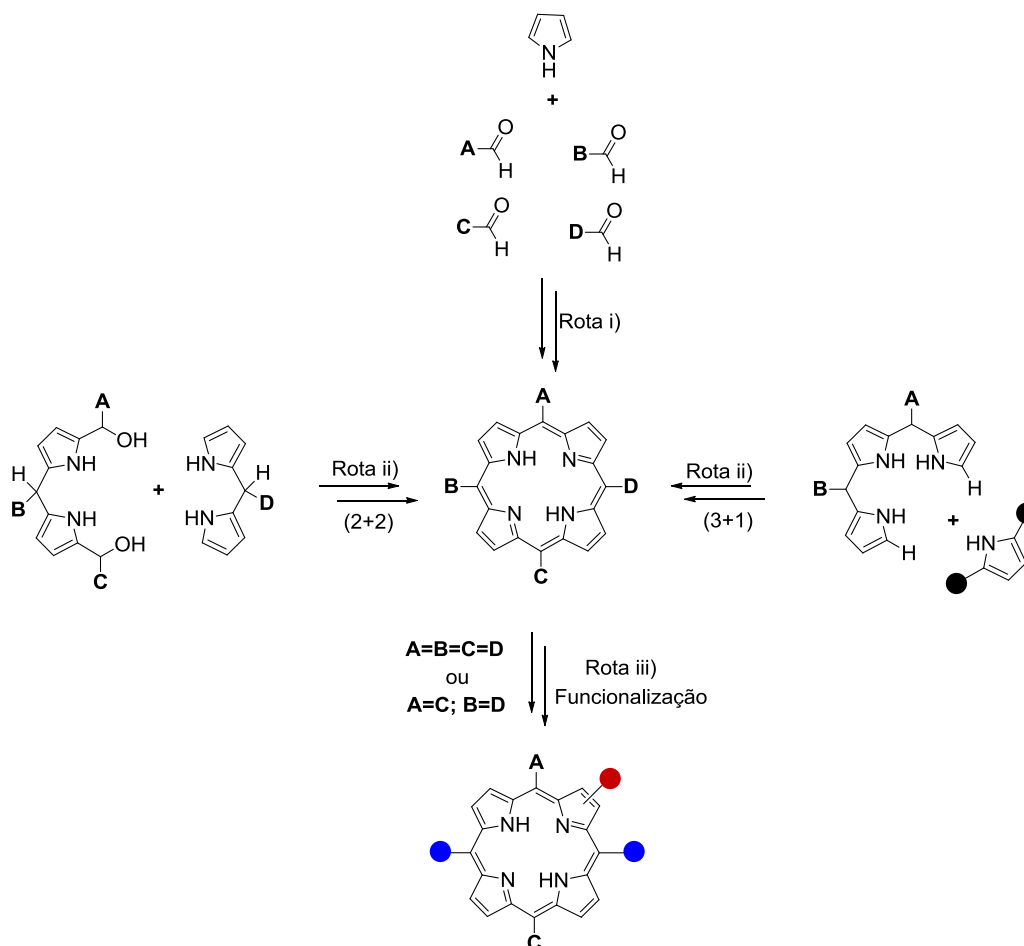
## 2.4. Síntese de *meso*-aril porfirinas *via* acoplamento de Suzuki

### 2.4.1. Introdução

No sub-capítulo anterior foi explorada a reactividade de porfirinas aminadas nas posições *meso*-fenílicas e  $\beta$  pirrólicas com anidrido diglicólico, permitindo-nos obter compostos com funcionalidades e características adequadas para corantes em DSSCs, contendo funcionalizações carboxilato como grupos ancorantes. No entanto, como já foi referido no Capítulo 1 desta Dissertação, estudos recentes evidenciaram que corantes porfirínicos com funcionalizações nas posições *meso* do macrociclo do tipo dador- $\pi$ -aceitador (D- $\pi$ -A) revelaram-se bastante promissores.<sup>50</sup> No corante YD2 (Tabela 1.1, entrada 13), um grupo diarilamina ligado na posição *meso* da porfirina funciona como um doador de electrões para o anel porfirínico, ao qual se encontra ligado um grupo ácido etinilbenzóico, que funciona como aceitador. Os bons resultados desta porfirina como corante devem-se a um bom compromisso entre os seguintes factores: i) alongação do sistema  $\pi$  que leva a um maior aumento da absorção de luz, ii) aumento na direccionalidade da transferência de carga no estado excitado; iii) a presença de grupos volumosos, *tert*-butilo na posição *meta* dos anéis fenílico, que para além de aumentar a solubilidade do corante também evita a recombinação de cargas entre os iões  $I_3^-$  do electrólito na superfície do  $TiO_2$ . Mais tarde, os mesmos autores,<sup>33</sup> verificaram que a substituição dos grupos *tert*-butilo por grupos octil-oxo (composto YD2-O-C8, Tabela 1.1, entrada 15) na posição *orto* dos grupos arilo e a substituição do par dedox  $I_3^-/3I^-$  por um electrólito contendo Co(II/III) tris(bipiridil) permitiu obter o maior valor de eficiência de sempre para uma DSSC, 12.3%.

Motivados pelos recentes resultados promissores obtidos com este tipo de porfirinas e atendendo ao nosso interesse em obter compostos com estruturas optimizadas para potencial utilização como corantes para DSSCs, os nossos estudos de *design* e síntese centraram-se também no desenvolvimento de moléculas do tipo D- $\pi$ -A. Assim, decidimos sintetizar porfirinas *meso*-substituídas não-simétricas contendo diferentes espaçadores nas posições *meso*. O desenvolvimento de porfirinas *meso*-substituídas não-simétricas tem sido alvo de elevado interesse,<sup>51</sup> uma vez que, devido às suas funcionalidades, este tipo de porfirinas possuem aplicações em vários domínios que vão desde os processos catalíticos,<sup>52,53</sup> ciências de materiais<sup>54,55</sup> a aplicações biomédicas.<sup>56-58</sup> Em geral, a preparação de porfirinas não-simétricas pode efectuar-se seguindo três metodologias principais: i) método de um só passo onde ocorrem a condensação /ciclização mista de aldeídos e

pirrol;<sup>59,60</sup> ii) síntese total em vários passos através de condensação/ciclização 2+2<sup>61</sup> ou 3+1;<sup>62</sup> iii) introdução de grupos funcionais em porfirinas simétricas previamente sintetizadas<sup>63-65</sup> (Esquema 2.8).



Esquema 2.8.

A primeira via sintética, (i) apresenta desvantagens evidentes devido à obtenção de baixos rendimentos associados a um laborioso trabalho de cromatografia para separação e purificação dos compostos. A segunda abordagem (ii), condensação 2+2, está limitada à preparação de porfirinas 5,15-dissubstituídas e a abordagem 3+1 pressupõe a preparação de um tripirrilmetano que frequentemente se obtém com baixos rendimentos. Finalmente, a via sintética (iii) é a que se revela mais atractiva para introduzir grupos funcionais nas posições *meso* do macrociclo porfirínico. As funcionalizações podem ser introduzidas directamente via reagentes organolítio ou por via indirecta, onde deverá primeiro ocorrer a halogenação da posição *meso* a funcionalizar e posteriormente, efectuar a funcionalização, com recurso a acoplamento C-C catalisado por complexos de metais de transição. No que concerne à funcionalização de porfirinas via reagentes organolítios, Senge,<sup>66</sup> foi pioneiro

nessa abordagem, quando utilizou reagentes alquil-lítio para a funcionalização da 5,15-difenilporfirina. Este autor descreveu a síntese de várias porfirinas não-simétricas com diferentes funcionalizações, no entanto, apesar dos bons rendimentos de produto isolado, esta metodologia é limitada para um pequeno número de grupos funcionais,<sup>67,68</sup> não permitindo a obtenção de estruturas adequadas aos nossos propósitos.

Tendo em conta as limitações do método anterior e por estar bem estabelecido que complexos de metais de transição podem dar origem a catalisadores eficientes de reacções de acoplamento C-C,<sup>51,69-76</sup> decidimos recorrer a esta metodologia sintética para promover a funcionalização de *meso*-porfirinas. Pode mesmo considerar-se que, sempre que possível, a utilização de metais de transição possui enormes vantagens sobre as reacções de síntese clássica, nomeadamente, condições de reacção mais suaves, maior selectividade, elevados rendimentos e formação de menos resíduos.<sup>77</sup> Além destas vantagens, este tipo de acoplamentos não se restringe somente à construção de ligações C-C, existindo a possibilidade de alargamento deste tipo de reacções a acoplamento carbono-heteroátomo. Neste domínio, Zhang e colaboradores reportaram com sucesso acoplamentos entre porfirinas bromadas e aminas (C-N),<sup>78</sup> porfirinas e álcoois (C-O),<sup>79</sup> porfirinas e tióis (C-S),<sup>80</sup> obtendo porfirinas *meso*-substituídas com elevados rendimentos. Podemos enumerar vários complexos organometálicos com metais de transição que foram explorados até à data na funcionalização de porfirinas, tais como cobre,<sup>69</sup> lítio,<sup>69</sup> níquel,<sup>69</sup> ródio<sup>70</sup> e paládio.<sup>71,77,81</sup> Dos metais referidos anteriormente, o paládio<sup>74</sup> ganha um lugar de destaque, uma vez que tem sido utilizado com sucesso como catalisador em reacções de Buchwald-Hartwing, Negishi, Stille, Sonogashira, Heck e Suzuki.

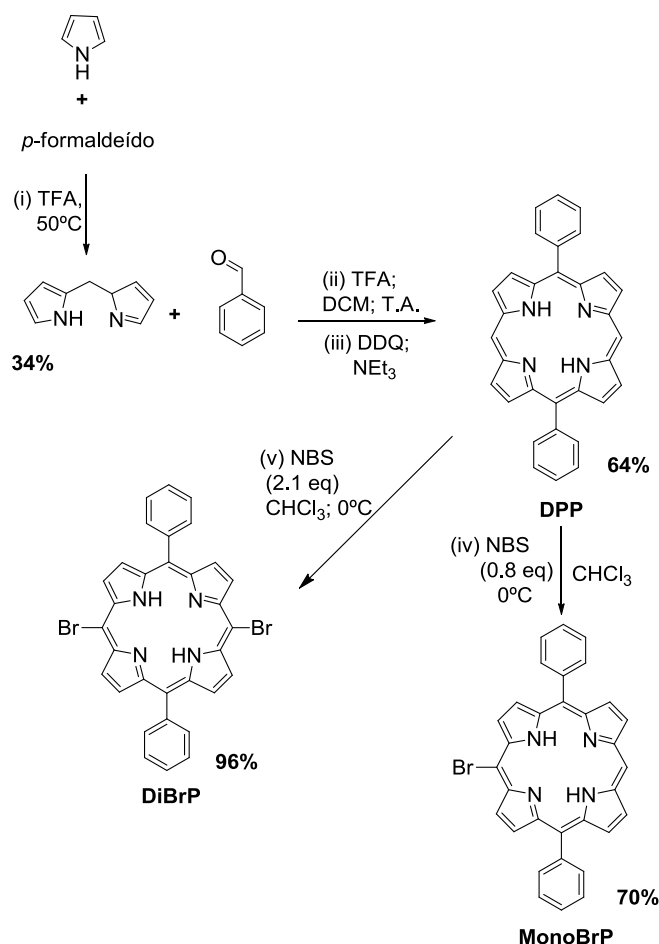
#### 2.4.2. Estratégias sintéticas

Das reacções de acoplamento disponíveis, escolhemos utilizar neste trabalho as condições desenvolvidas por Suzuki para obtermos as funcionalidades apropriadas na obtenção de porfirinas *meso*-substituídas, não simétricas. A reacção de Suzuki,<sup>72,73,82</sup> assim designada por homenagem ao autor, consiste numa reacção de acoplamento entre um reagente organoborano e um organo-halogenado. Na nossa estratégia sintética poderíamos ter seguido duas rotas diferentes: a) a porfirina ser o reagente organoborano que posteriormente poderia reagir com um reagente organo-halogenado<sup>71</sup> ou b) a *meso*-porfirina conter uma funcionalização com um átomo de halogénio (Br ou I) e posteriormente reagir com um reagente organoborano,<sup>77,81</sup> Esquema 2.9.





a obtenção de dipirrometano com um rendimento de 34 %.<sup>87</sup> O dipirrometano foi posteriormente condensado com benzaldeído para a preparação de 5,15-difenilporfirina, **DPP** que foi obtida com um rendimento de 64 %<sup>88</sup> (Esquema 2.10). Finalmente, as porfirinas precursoras halogenadas foram obtidas por bromação da **DPP** com *N*-bromosuccinimida (NBS). Assim, quando se adicionaram 2.1 equivalentes de NBS a **DPP**<sup>88</sup> e se manteve a mistura reaccional a uma temperatura de 0°C, durante 10 minutos, obteve-se a porfirina di-bromada 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina (**DiBrP**) com um rendimento de 96% (Esquema 2.10). 30 minutos de reacção de **DPP** com 0.8 equivalentes de NBS, e posterior separação da mistura reccional, através de coluna cromatográfica em gel de sílica (hexano/tolueno como eluente) forneceu a porfirina 5-bromo-10,20-difenilporfirina (**MonoBrP**) com 70 % de rendimento (Esquema 2.10).



Esquema 2.10.

Uma vez preparadas as *meso*-porfirinas **DiBrP** e **MonoBrP**, seguimos com a nossa estratégia de funcionalização, promovendo o acoplamento das porfirinas anteriores com os derivados borónicos escolhidos segundo optimizações das condições descritas por Boyle<sup>85</sup>

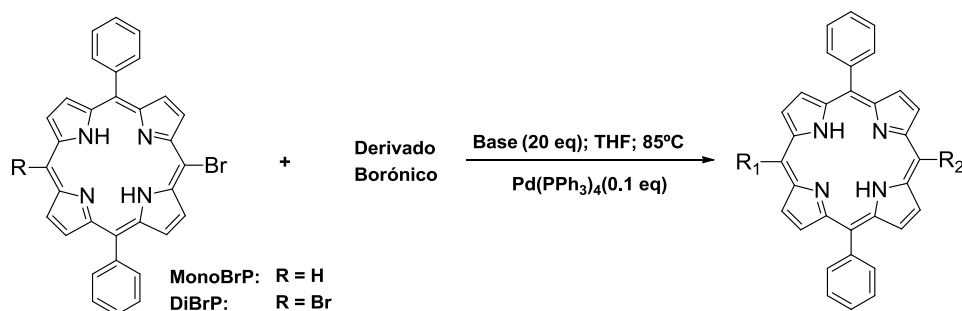
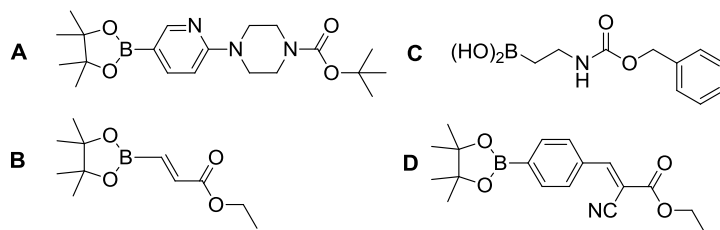
para o acoplamento entre *meso*-porfirinas dibromadas e derivados de ácidos arilborónicos. Os derivados dos ácidos borónicos seleccionados nos nossos estudos, foram os seguintes: 6-[4-(*tert*-butoxicarbonil)piperazin-1-il]piridina-3-boronato de pinacolilo (**A**, esquema da Tabela 2.6), (etoxicarbonil)vinil boronato de pinacolilo (**B**, esquema da Tabela 2.6), ácido 2-(benziloxicarbonilamino) etil borónico (**C**, esquema da Tabela 2.6) e o éster [(*E*)-4-(2-ciano-2-etoxicarbonilvinil)fenil] boronato de pinacolilo (**D**, esquema da Tabela 2.6). Os derivados borónicos foram colocados na presença das porfirinas previamente bromadas nas posições *meso*, seguindo de perto as condições descritas no trabalho de Boyle.<sup>85</sup> Os estudos tiveram início com a reacção do derivado borónico **A** com a porfirina **MonoBrP**. Numa experiência tipo, misturou-se a **MonoBrP** com Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.1 equivalentes), o éster borónico **A** (5 equivalentes) e a base K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (20 equivalentes). Em seguida adicionou-se THF saturado com argón e colocou-se a mistura a refluxo (85°C), protegida da luz, sob atmosfera de argón. A reacção foi controlada por TLC e verificou-se que, após 7 horas, já não existia evidência de material de partida. Após isolamento e purificação por coluna cromatográfica de gel de sílica, obteve-se a porfirina **6** (tabela 2.6) com um rendimento de 91 %. Seguindo as condições anteriores, utilizando-se **MonoBr** e éster borónico **B**, obteve-se, após 3 horas de reacção, purificação em cromatografia de gel de sílica e recristalização com diclorometano/*n*-hexano, a porfirina **7** com um rendimento de 78%. Uma vez que as condições de reacção eram adequadas para obter as porfirinas pretendidas com bons rendimentos, decidimos estendê-las ao acoplamento da **MonoBrP** com os ácidos borónicos de estruturas diferentes, do tipo **C** e **D**. Começámos por reagir o borónico **C** com a **MonoBrP** nas condições acima descritas. A reacção foi controlada por TLC e, após 48 horas, ainda se observava a presença de muita porfirina de partida conseguindo-se identificar, no entanto, uma mancha muito ténue no TLC. Isolámos essa mancha por coluna cromatográfica de gel de sílica, mas o espectro de massa e RMN <sup>1</sup>H do sólido obtido foram inconclusivos, não se tendo identificado o produto pretendido. Decidimos então mudar a base para Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e manter os restantes reagentes e condições de reacção, seguindo o evoluir da reacção por TLC. Ao final de 20 horas ainda existia muita porfirina de partida e mais quatro manchas no TLC, uma no ponto de aplicação e três que se situavam entre o ponto de aplicação e o material de partida. Retirou-se uma amostra da mistura reaccional e submeteu-se a análise de espectrometria de massa MALDI-TOF. O espectro de massa evidenciava um pico de maior intensidade com o valor de 463.248 m/z atribuído à **DPP**, ou seja produto de desalogenação de **MonoBrP** e mostrava também um pico com uma intensidade relativa muito pequena a 640.314 m/z que foi atribuído ao

produto pretendido. Existiam outros picos de menor intensidade que foram indentificados como produtos de degradação do produto formado, levando a concluir que este não era estável no meio reaccional em que se encontrava. Deve salientar-se que, quando se utilizou o éster borónico **D**, independentemente da base utilizada ( $K_3PO_4 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2CO_3$  ou *t*-BuOK), nunca se obteve qualquer evidência de ter ocorrido acoplamento.

Nos estudos seguintes, no sentido de preparar porfirinas di-substituídas nas posições *meso* opostas, colocámos o éster borónico **A** a reagir com a **DiBrP** seguindo as mesmas condições de reacção para a obtenção da porfirina **6**, com excepção da quantidade de éster borónico que, neste caso, foi 10 vezes superior ao número de moles de **DiBrP** utilizada. A reacção foi controlada por TLC e após 14 horas, todo o material de partida tinha sido consumido. Após purificação por cromatografia em coluna cromatográfica de gel de sílica isolaram-se três fracções. A fracção minoritária de baixa polaridade que saiu na frente do solvente e foi identificada como **DPP**. Uma das duas fracções mais polares foi identificada como sendo o produto de monossubstituição, **6**. A última fracção, mais polar, correspondia ao produto maioritário que foi identificado como o composto de di-substituição, **8** (rendimento de 52%). O rendimento para o composto de monossubstituição não é, no entanto, negligenciável, tendo sido obtido com um rendimento de 19%. Boyle<sup>85</sup> também reportou no seu trabalho a obtenção de produtos de monossubstituição quando usava condições de reacção semelhantes para obter porfirinas do tipo  $A_2B_2$ .

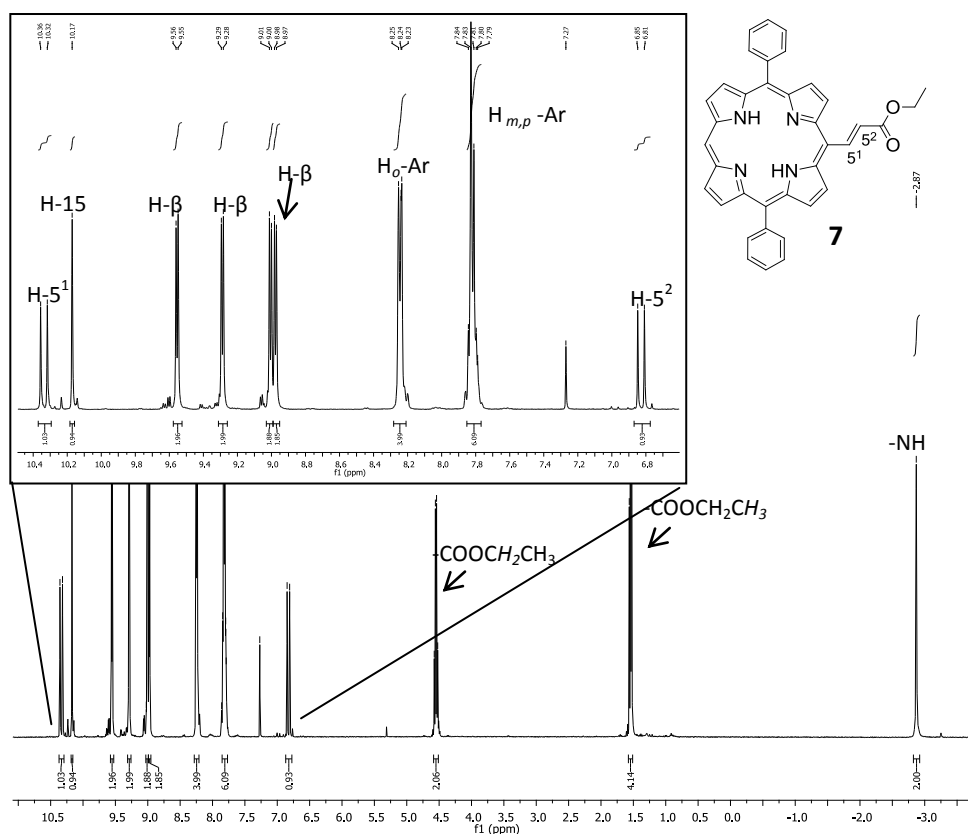
A reacção entre o éster borónico **B** e a **DiBrP** foi sujeita às mesmas condições de reacção anteriormente descritas e, após 9 horas, já todo o material de partida tinha sido consumido. A porfirina disubstituída, **9** foi obtida com 54 % de rendimento e o sub-produto de monossubstituição, **7** foi isolado com um rendimento de 20 %.

Destes resultados, pode concluir-se que os ésteres borónicos são mais reactivos do que os correspondentes ácidos e que os ésteres borónicos ligados a hetero-áromáticos também são mais reactivos do que os ésteres borónicos directamente ligados a uma ligação dupla. A caracterização completa dos compostos **6**, **7**, **8** e **9** encontra-se na secção experimental e aqui apresentam-se apenas uma atribuição dos picos de RMN  $^1H$  dos compostos **7** (Figura 2.13) e **8** (Figura 2.14).

**Tabela 2.6.** Condições de reacção e rendimentos de produto isolado para o acoplamento de Suzuki com derivados borónicos.

**Derivados borónicos:**


Porfirina	Derivado Borónico (equiv.)	Base	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Tempo (h)	Rend. (%)
6	A (5 eq.)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H		6	91
7	B (5eq.)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H		3	78
8	A (10 eq.)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			14	52
9	B (10 eq.)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			9	54
---	C	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H		48	0
---	(5 eq.)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H		20	a)
---		<i>t</i> -BuOK	H		9	0
---	D	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H		16	0
---	(5 eq.)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H		5	0
---		<i>t</i> -BuOK	H		12	0

a) Identificaram-se vestígios do composto pretendido através de espectrometria de massa MALDI-TOF.

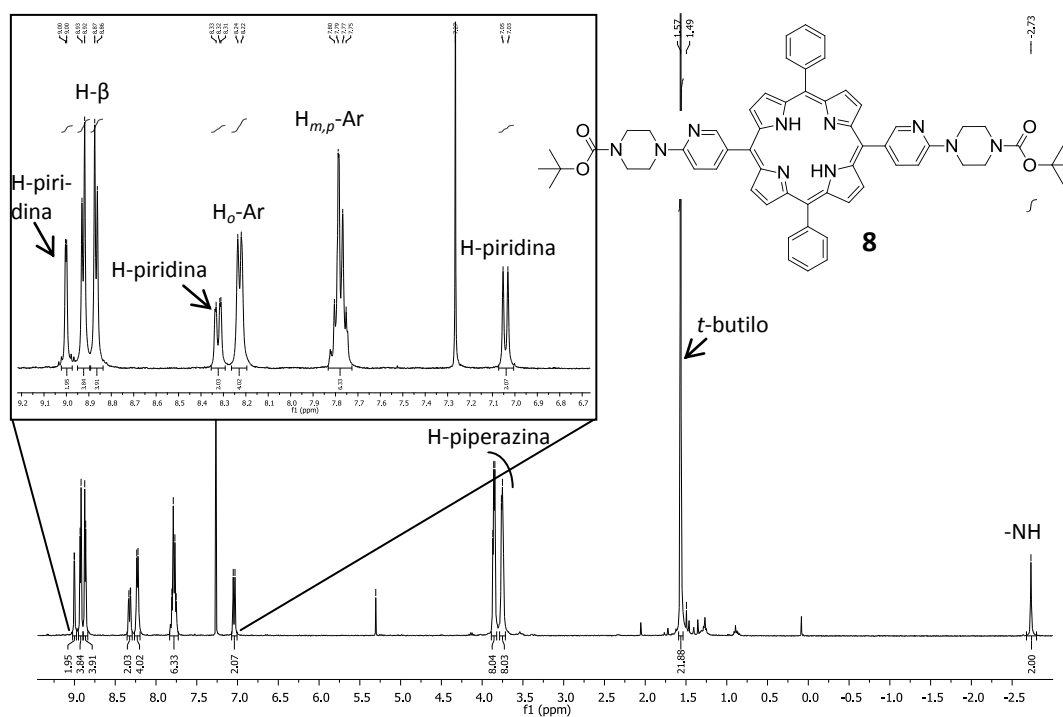


**Figura 2.13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **7**.

Da análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **7** (Figura 2.13) pode observar-se o singlete típico dos dois prótons NH no interior do macrociclo a  $\delta$  -2.86 ppm. Seguindo para desvios químicos mais altos, encontra-se a  $\delta$  1.54 ppm ( $J = 7.1$  Hz) o triplo relativo ao -CH<sub>3</sub> do éster etílico e a  $\delta$  4.55 ppm ( $J = 7.1$  Hz) surge o quarteto, devido aos dois prótons CH<sub>2</sub>, também do éster etílico. Na zona aromática, encontramos a  $\delta$  6.83 ppm ( $J = 15.7$  Hz) um duplete que integra um próton relativo ao próton vinílico H-5<sup>2</sup>. As ressonâncias dos prótons dos anéis fenílico podem encontrar-se como dois conjuntos de multipletos, onde a ressonância dos seis prótons das posições *meta* e *para* originaram um multiplete entre  $\delta$  7.86-7.79, enquanto os quatro prótons *orto* fenílicos se encontram para frequências mais altas e se encontram entre  $\delta$  8.26-8.23 ppm. Os oito prótons  $\beta$  pirrólicos surgem na zona compreendida entre  $\delta$  9.56-8.98 ppm na forma de quatro dupletos, cada um integrando dois prótons com constantes de acoplamento de 4.6 e 4.8 Hz. A  $\delta$  10.20 ppm, encontra-se o sinal em forma de singuleto, resultante da ressonância do próton na posição *meso* do macrociclo, H-15. O sinal a  $\delta$  10.35 ppm ( $J = 15.7$  Hz), atribui-se à ressonância do próton H-5<sup>1</sup>. Este duplete é devido ao acoplamento

vicinal *trans* com o próton H-5<sup>2</sup> e o acentuado desvio químico justifica-se pela forte desproteção causada pela anisotropia do anel do macrociclo.

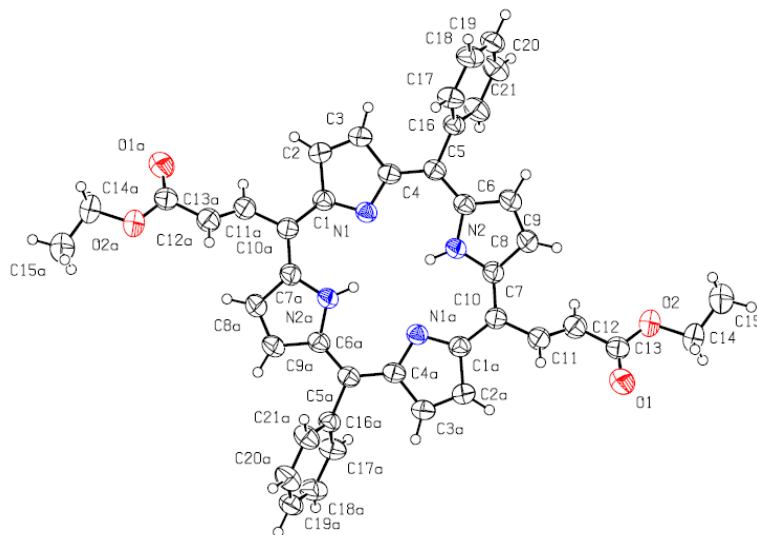
No espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **8** (Figura 2.14), surge um singuleto a  $\delta$  -2.86 ppm correspondente à ressonância dos dois prótons NH, do interior do macrociclo. O sinal na forma de singuleto que surge a  $\delta$  1.57 ppm foi atribuído à ressonância dos prótons dos grupos *tert*-butilo. No intervalo entre  $\delta$  3.87-3.75 ppm, surgem na forma de dois multipletos os sinais devidos às ressonâncias dos prótons das unidades piperazina. Os prótons das unidades piridínicas surgem como três sinais, o primeiro na forma de duplete a  $\delta$  7.04 ppm ( $J = 8.6$  Hz) que integram dois prótons, o segundo como um multiplete a  $\delta$  8.32 ppm relativo a dois prótons e o terceiro, surge como um duplete a  $\delta$  9.00 ppm ( $J = 2.0$  Hz) correspondente a dois prótons.



**Figura 2.14.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do composto **8**.

Na zona aromática, as ressonâncias dos prótons dos anéis fenílico podem encontrar-se como dois conjuntos de sinais. A ressonância dos seis prótons das posições *meta* e *para* originam um multiplete entre  $\delta$  8.80-7.75 ppm, enquanto o sinal devido às ressonâncias dos quatro prótons *orto* fenílicos sofrem um desvio para frequências mais elevadas, surgindo na forma de um duplete a  $\delta$  8.23 ppm ( $J = 6.2$  Hz). Os oito prótons  $\beta$  pirrólicos surgem como dois dupletos a  $\delta$  8.92 e 8.87 ppm ( $J = 4.7$  Hz) cada um integrando quatro prótons.

Por recristalização lenta com diclorometano/hexano, foi possível isolar monocristais da porfirina **9**, cuja estrutura obtida por difracção de raios-X se apresenta na Figura 2.15 e cujos ângulos e distâncias de ligação se encontram na Tabela 2.7.



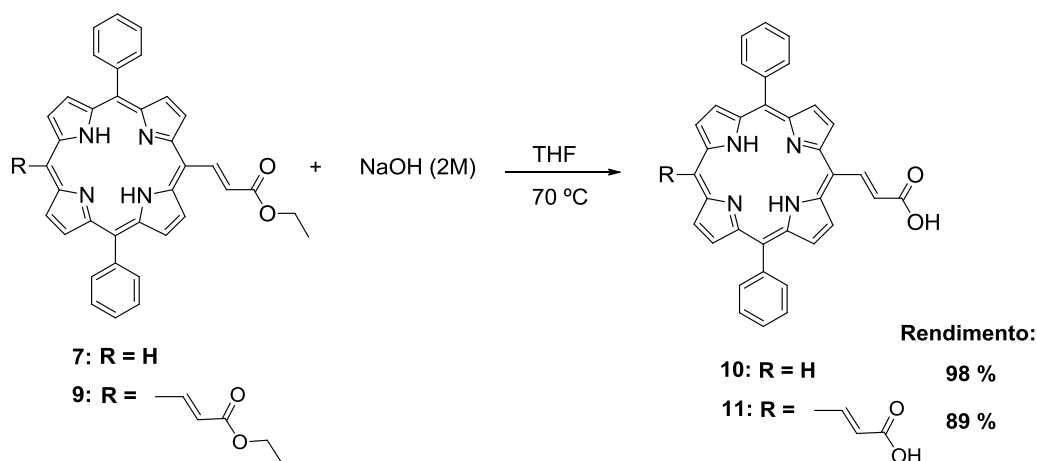
**Figura 2.15.** Estrutura do composto **9** obtido por difracção de raio-X.

Da análise da Tabela 2.7, observa-se que o valor para o comprimento das ligações C7-C10; C10-C11 e C11-C12 é inferior ao valor esperado para uma ligação simples carbono-carbono. O diedro C8-C7-C10-C11 com um valor de  $-3^\circ$ , indicam a existência de uma deslocalização electrónica entre o anel da porfirina e o substituinte das posições *meso*, que é uma característica estrutural adequada para a modelação das propriedades optoelectrónicas estudadas no Capítulo 3.

**Tabela 2.7.** Dados seleccionados de ângulos e distâncias de ligação obtidos a partir da estrutura de raio-X de **9**.

Átomos	Ângulos/ $^\circ$	Ligação	Distâncias/Å
C3-C4-C5	123.5	C10-C11	1.46
C4-C5-C16	118.2	C11-C12	1.30
C16-C5-C6	115.6	C12-C13	1.50
C5-C6-C9	126.3	C13-O1	1.20
C9-C8-C7	128.3	C13-O2	1.31
C7-C10-C11	118.4	O2-C14	1.44
C10-C11-C12	127.3	C14-C15	1.46
C8-C7-C10-C11	-3.1	---	---
C7-C10-C11-C12	-42.0	---	---
C17-C16-C5-C6	-107.0	---	---
C16-C5-C6-C9	6.2	---	---

As *meso*-porfirinas obtidas anteriormente (**6**, **7**, **8** e **9**) possuíam já algumas funcionalidades adequadas para servir como corantes para DSSCs. No entanto, não continham ainda na sua estrutura um grupo ancorante para estabelecer uma forte ligação entre o corante e o semiconductor. A escolha que fizemos dos derivados borónicos para a funcionalização de porfirinas já antevia essa característica, uma vez que todos os derivados borónicos continham ésteres com grupos etilo, benzilo ou *tert*-butilo, que poderiam ser hidrolisados para fornecer os correspondentes ácidos carboxílicos livres, que, como referido é um grupo funcional adequado para promover a ligação ao dióxido de titânio. Assim, os compostos sintetizados foram submetidos a hidrólise. Os ésteres **7** e **9** foram hidrolisados recorrendo a catálise básica em meio aquoso. A porfirina foi dissolvida em THF e foi adicionada uma solução de NaOH (2M) que foi aquecida até 70° C durante 16 a 20 horas. Após evaporação dos solventes adicionou-se água, formando-se uma suspensão coloidal, à qual foi adicionada uma solução HCl (1M) até se obter um precipitado, que foi extraído com clorofórmio, e que após evaporação dos solventes, forneceu a porfirina **10** com um rendimento de 98%. A porfirina **11** foi obtida seguindo o mesmo método mas, o precipitado obtido não permitiu a extracção com clorofórmio, tendo sido filtrado e lavado com diclorometano para retirar algum éster de partida. O derivado diácido **11** foi isolado com um rendimento de 89% (Esquema 2.11).



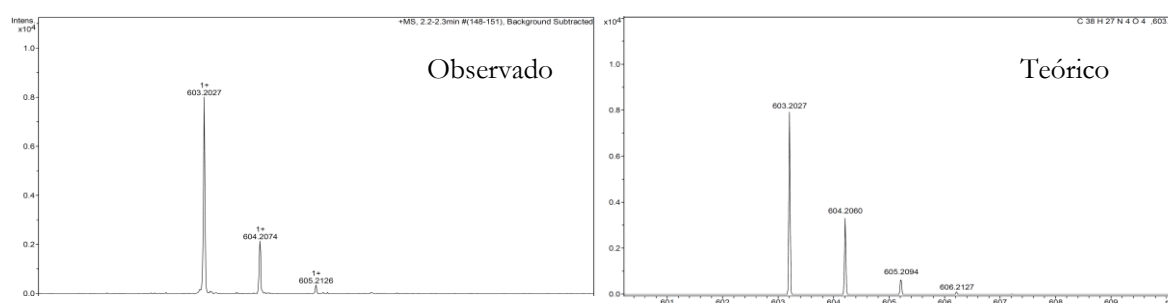
Esquema 2.11.

As condições de hidrólise ácida anteriormente descritas, foram também utilizadas para promover a hidrólise dos compostos **6** e **8**. A reacção foi seguida por TLC, mas não se verificou a presença de produtos de desprotecção. A não ocorrência de reacção deve-se à estabilidade dos grupos *tert*-butilo na presença de bases. Normalmente, a clivagem deste tipo de grupos é mais favorável quando são colocados na presença de ácidos moderados



para promover uma hidrólise ácida.<sup>89</sup> No entanto, sabíamos em antemão que as porfirinas a desproteger, continham um grupo *N-tert*-butoxicarbonil (*t*-Boc) e esses grupos são também facilmente cliváveis em condições ácidas. Necessitávamos, assim, de ter em mãos um método suave selectivo para a desprotecção dos grupos *tert*-butilo sem remoção do grupo *t*-Boc. Na literatura existia um trabalho que descrevia um método selectivo, suave e eficaz para remoção selectiva de *t*-butil ésteres.<sup>90</sup> O autor reportou a desprotecção de vários ésteres com bons rendimentos, numa solução de tolueno em refluxo, na presença de sílica como fonte de prótons. Seguimos a mesma estratégia para a desprotecção das porfirinas **6** e **8**. A reacção foi seguida por TLC e a porfirina inicial foi consumida ao longo do tempo, formando-se um produto polar que permanecia no ponto de aplicação, quando eluído com diclorometano/acetato de etilo. Os compostos obtidos, apesar de apresentarem um espectro UV-Vis característico de porfirina, quando submetidos a RMN <sup>1</sup>H e espectrometria de massa MALDI-TOF, não foram encontradas evidências do produto pretendido.

As porfirinas carboxílicas obtidas (**10** e **11**) foram caracterizadas por RMN <sup>1</sup>H e por espectrometria de massa e alta resolução ESI-TOF. Na figura 2.16 pode encontrar-se o espectro de massa de alta resolução ESI-TOF do corante **11**, onde se observa o pico molecular [M+H]<sup>+</sup> a 603.2027 m/z com uma boa concordância com o pico teórico ([M+H]<sup>+</sup> de 603.2027 m/z). É ainda possível observar a mesma distribuição isotópica no espectro obtido experimentalmente e na simulação teórica.



**Figura 2.16.** Ião molecular [M+H]<sup>+</sup> observado e teórico, obtido por ESI-TOF de alta resolução do composto **11**.

Dos resultados apresentados, é possível concluir que a reacção de acoplamento de porfirinas bromadas nas posições *meso* com ésteres borónicos permite obter porfirinas não-simétricas com grupos vinilo e/ou heteroaromáticos como espaçadores e grupos carboxilo como grupo ancorante, com rendimentos superiores a 78% para as mono-substituídas e 54% para as porfirinas di-substituídas.

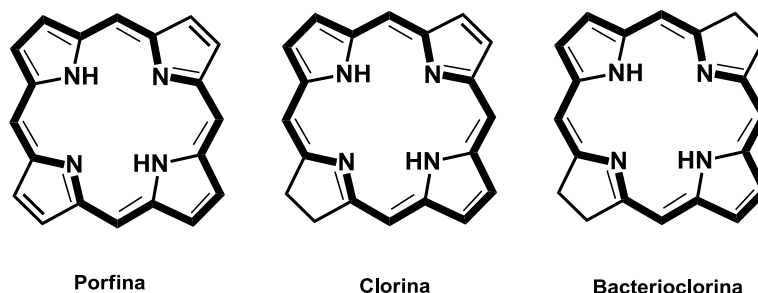
Pelos exemplos apresentados, consideramos que a estratégia sintética aqui apresentada abre horizontes para a possibilidade de síntese de uma vasta família de corantes com espaçadores e grupos ancorantes variados. A avaliação da sua eficiência em DSSCs está a decorrer, mas estava fora do âmbito temporal deste trabalho.

## 2.5. Síntese de hidroporfirinas halogenadas

### 2.5.1. Introdução

Moléculas com forte absorção electrónica na região do vermelho e infravermelho, e quase transparentes na região visível (380-720 nm) do espectro electromagnético<sup>91,92</sup> têm recentemente atraído interesse para aplicações em fotomedicina<sup>93-96</sup> e conversão de energia solar.<sup>97-99</sup> Em fotomedicina, a absorção intensa no vermelho e infravermelho é desejável para a terapia fotodinâmica de cancro (PDT) e imagiologia, uma vez que o desvio do comprimento de onda da região do visível para o vermelho e infravermelho próximo (NIR) aumenta a penetração dos fotões através dos tecidos cancerígenos, permitindo tratar e obter imagens de tumores com maior volume.<sup>56,58,93,100</sup>

Corantes com estas propriedades são também interessantes para aplicação na conversão luz solar em energia eléctrica.<sup>1,7,99</sup> Na natureza existem corantes que são bastante eficientes na absorção de luz. Macrociclos tetrapirrólicos reduzidos, do tipo clorina são utilizados pelo reino vegetal para absorver fotões de luz solar necessários aos processos de fotossíntese.<sup>101,102</sup> Bacterioclorofilas e bacteriofeofitinas são entidades naturais moleculares do tipo bacterioclorina que têm bandas de absorção intensa na zona do espectro UV-Vis (inferior a 400nm) e no NIR (superior a 720 nm), e somente uma banda estreita na parte verde do espectro.<sup>103,104</sup> Estruturalmente, clorinas e bacterioclorinas são bastante semelhantes entre si e muito próximas das porfirinas. O macrociclo da porfirina é completamente insaturado, enquanto a clorina, ou di-hidroporfirina possui uma unidade pirrólica saturada, a bacterioclorina ou tetra-hidroporfirina contém duas unidades pirrólicas saturadas em posições opostas (Esquema 2.12). Esta pequena alteração estrutural (redução do macrociclo) pode repercutir-se bastante nas suas propriedades fotofísicas.<sup>105,106</sup>



Esquema 2.12.

A progressiva saturação do macrociclo leva a um aumento do comprimento de onda e da intensidade da última banda de energia,  $Q_y(0,0)$  e consequentemente, as porfirinas possuem absorção relativamente fraca no vermelho, as clorinas possuem absorção forte no vermelho (o coeficiente de absorptividade molar da última banda de absorção da clorina,  $Q_y(0,0)$ , é em média uma ordem de grandeza superior à da respectiva porfirina) e as bacterioclorinas absorvem muito fortemente no NIR (o coeficiente de absorptividade molar da última banda de absorção da bacterioclorina,  $Q_y(0,0)$  é em média uma ordem de grandeza superior à da respectiva clorina).

Atendendo às propriedades fotofísicas referidas, podemos considerar que as hidroporfirinas são compostos com propriedades espectroscópicas bastante atractivas para utilização como corantes em DSSCs. Estas propriedades são muito relevantes, uma vez que, do somatório dos fotões VIS + NIR que atingem a superfície da Terra, 40% são fotões NIR e sendo assim, a absorção selectiva de luz na zona NIR pode levar, em princípio, à aplicação destes compostos em janelas fotovoltaicas incorporando DSSCs, uma vez que quase não absorvem na região do visível, (transparentes) no entanto, são muito eficazes na absorção de fotões UV e NIR. Hidroporfirinas sintéticas, tais como tetrafenilbacterioclorinas (TPB), são bastante transparentes no visível, mantendo absorções fortes no UV e NIR. Contudo, deve salientar-se que o principal factor limitante para o uso generalizado de clorinas e bacterioclorinas em células solares tem sido a sua baixa estabilidade quando expostas a meios oxidativos. Por esta razão, porfirinas e ftalocianinas que são macrociclos tetrapirrólicos bastante estáveis têm sido bastante mais estudados para aplicação em células solares, sendo o número de publicações que reportem clorinas e bacterioclorinas em DSSCs muito mais reduzido. No entanto, a última década testemunhou um esforço tremendo para sintetizar bacterioclorinas mais estáveis.<sup>107-109,106,110,96,111-119</sup> Está bem estabelecido na literatura<sup>105,96,120-122,110</sup> que uma das estratégias possíveis para aumentar o potencial de oxidação e consequente a estabilidade de porfirinas e hidroporfirinas, consiste em introduzir átomos de cloro ou flúor nas posições *orto* dos anéis fenílicos.

Motivados por estes resultados, no sentido de resolver o problema da estabilidade, decidimos sintetizar TPBs e TPCs com grupos volumosos e electro-atractores, introduzindo átomos de cloro ou flúor nas posições *orto* dos anéis fenílicos. Os métodos de síntese dos corantes do tipo clorina e bacterioclorina serão apresentados e discutidos nas secções seguintes.

### 2.5.2. Síntese de bacterioclorinas

Tal como já foi referido no Capítulo 1 desta Dissertação, relativamente à síntese de hidroporfirinas, podem encontrar-se na literatura quatro estratégias sintéticas principais, nomeadamente: i) extracção e derivatização posterior de porfirinas, clorinas ou bacterioclorinas de origem natural<sup>93,123,124</sup>; ii) derivatização de porfirinas  $\beta$ -substituídas<sup>64,110,114-116,125</sup>; iii) síntese total<sup>108,109,126</sup> e iv) redução com diimida.<sup>96,121,120,127,128</sup>

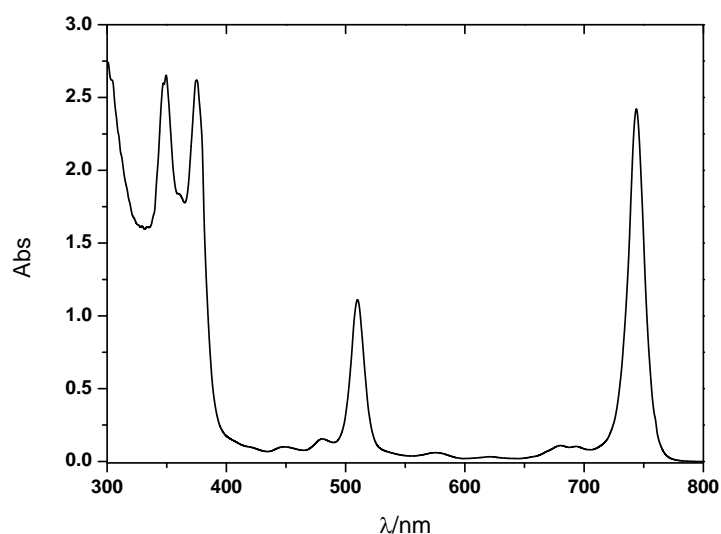
Entre os métodos acima referidos, destacamos o método de redução da diimida desenvolvido por Whitlock,<sup>127</sup> e que tem sido utilizado para a preparação industrial de hidroporfirinas, nomeadamente a *meso*-tetra-hidroxifenilclorina,<sup>128</sup> o princípio activo do fotossensibilizador aprovado para Terapia Fotodinâmica, Foscan®. No entanto, deve enfatizar-se que a síntese de hidroporfirinas *via* redução com *p*-toluenosulfonil-hidrazina, utiliza piridina ou picolina como solventes e grandes quantidades de carbonato de sódio ou potássio como base.<sup>121,128,129</sup> Do ponto vista ambiental, esta aproximação sintética possui muitos inconvenientes, como a produção de uma grande quantidade de resíduos e a utilização de larga quantidade de solventes orgânicos.

Atendendo ao anteriormente exposto e porque o trabalho apresentado nesta Dissertação foi desenvolvido no grupo de investigação que desenvolve métodos catalíticos, com vista a obter produtos de elevado valor acrescentado, com elevada eficiência e economia atómica, considerámos imperativo desenvolver uma abordagem mais verde para a obtenção de hidroporfirinas. Assim, foi desenvolvido um método sintético sem a utilização de solventes nem bases<sup>96,130</sup> para a preparação de *meso*-aril bacterioclorinas halogenadas fotoestáveis, *via* modificação do método clássico de Whitlock<sup>127</sup> de redução com diimida. Na literatura<sup>131</sup> podem ser encontradas três classificações diferentes para as chamadas *reações sem solvente*: i) síntese em fase sólida, (reação entre moléculas que se encontram numa fase líquida, com um substrato sólido que pode estar suportado num polímero, ii) síntese sólido-sólido (dois sólidos interagem directamente e formam um terceiro produto sólido sem a intervenção de uma fase líquida ou vapor), iii) síntese sem solvente (qualquer sistema em que os reagentes puros reagem em conjunto, na ausência de

qualquer solvente no qual um dos reagentes funde e dissolve o outro). O método desenvolvido por nós<sup>96</sup> é considerado do tipo iii), síntese sem solvente, uma vez que, quando a porfirina é colocada na presença de *p*-toluenosulfonilhidrazina (*p*-TSH) e os sólidos são aquecidos, a *p*-TSH funde dissolvendo a porfirina em questão.

Assim, numa experiência tipo, sem solvente, mistura-se a porfirina, com a estrutura desejada, com um grande excesso (*p*-TSH) num tubo de Schlenck, e o sólido é aquecido a uma temperatura de 140°C na total ausência de oxigénio (P= 0,1 Torr). Logo que se atinja a temperatura de fusão da hidrazina, o líquido obtido dissolve a porfirina e a reacção ocorre em apenas 15 minutos. Após o arrefecimento, o reactor foi aberto para o ar e retirou-se uma amostra do crude da qual se obteve um espectro de absorção UV-Visível, Figura 2.16.

A análise do espectro UV-Vis da mistura de reacção demonstra que esta metodologia sintética permite a preparação de bacterioclorinas com alta pureza. O resíduo sólido foi extraído com um solvente orgânico e após lavagem com água foi purificado por cromatografia em coluna de gel de sílica utilizando como eluente lactato de etilo:hexano (1:4) no caso de se tratar de composto com grupo sulfonamida (**12** e **15**).

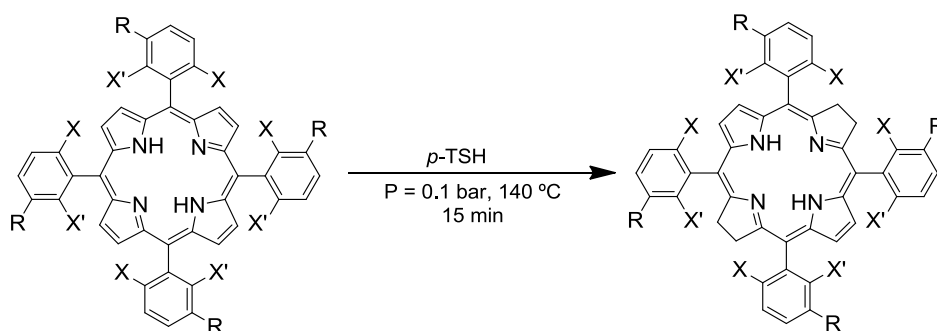


**Figura 2.17.** Espectro UV-Vis obtido a partir em metanol, de uma amostra da mistura de reacção de síntese da bacterioclorina **15**.

Após evaporação do solvente, obtiveram-se as correspondentes bacterioclorinas com rendimentos de produtos isolados de aproximadamente 80%, Tabela 2.8. No caso das bacterioclorinas sulfonadas **13** e **14**, a purificação foi também efectuada em coluna de gel de sílica utilizando como eluente uma mistura de acetona (55%), acetonitrilo (30%), metanol (7%) e trietilamina (8%). Após recolha da fracção rosa pálido e evaporação do solvente,

obtiveram-se as bactericlorinas mono (**13**) e diclorada (**14**) contendo grupos sulfônicos, como potenciais ancorantes, com um rendimento de 70% e 77%, respectivamente, Tabela 2.8. É de notar a estabilidade das bacterioclorinas, uma vez que a purificação por processos cromatográficos foi realizada sem atmosfera inerte, sendo negligenciável a oxidação dos produtos obtidos.

**Tabela 2.8.** Condições reaccionais e rendimentos de produto isolado para a síntese de bacterioclorinas halogenadas.



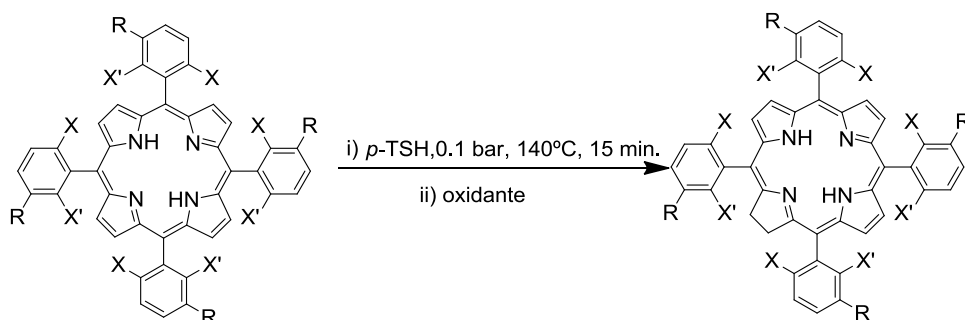
Composto	X	X'	R	Rend. (%)
<b>12</b>	F	--	SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	83
<b>13</b>	Cl	--	SO <sub>3</sub> H	70
<b>14</b>	Cl	Cl	SO <sub>3</sub> H	77
<b>15</b>	Cl	Cl	SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	85

O método de síntese desenvolvido permitiu obter compostos fotoestáveis, contendo grupos sulfônicos como grupo ancorante e com uma forte absorção na região do NIR. A caracterização destas bacterioclorinas encontra-se na secção experimental e a avaliação de algumas das suas propriedades fotofísicas e electroquímicas encontram-se descritas no Capítulo 3. A avaliação da eficiência em células solares está a decorrer no grupo de fotoquímica da Universidade de Coimbra mas, estava fora do âmbito temporal deste trabalho.

### 2.5.3. Síntese de clorinas

Uma vez desenvolvido o método de síntese ambientalmente sustentável de bacterioclorinas, estendemos os nossos estudos à preparação de clorinas. Como já foi referido no início deste sub-capítulo, um dos métodos mais utilizados para a preparação de

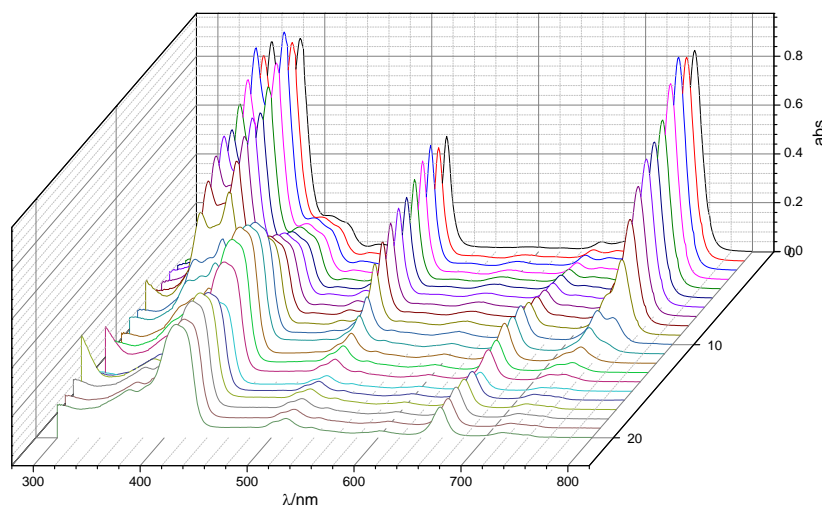
clorinas, é o método clássico de Withlock.<sup>127</sup> Segundo este método, vão-se adicionando quantidades sucessivas de *p*-TSH à reacção e o evoluir da reacção é controlado por espectrofotometria de UV-Vis. A reacção é considerada completa quando se começa a notar o crescimento da banda de absorção a 750 nm, característica da bacterioclorina. De seguida, adiciona-se um oxidante, tipicamente DDQ com o objectivo de oxidar a bacterioclorina formada para a correspondente clorina. Esta seria a abordagem mais óbvia a seguir, no entanto, uma vez que tínhamos desenvolvido um método de redução de porfirinas com o objectivo de obter bacterioclorinas, sem solvente, decidimos também explorar esta via para a obtenção de clorinas. Iniciámos os estudos, adicionando um excesso de dez equivalentes de *p*-TSH, utilizando as condições de reacção descritas para a síntese de bacterioclorinas. Através de análise de uma amostra do crude da reacção, verificámos por espectroscopia UV-Vis a evidência de um aumento relativo da banda de absorção a cerca de 650 nm e o aparecimento de uma banda a cerca de 750 nm. Estávamos a obter uma mistura de porfirina/clorina/bacterioclorina, muito difícil de separar. Prosseguimos os estudos, forçando as condições de reacção de forma a garantir que toda a porfirina fosse reduzida a clorina+bacterioclorina, pois seria mais fácil no final oxidar a bacterioclorina a clorina. Assim, adicionámos um excesso de 20 equivalentes de *p*-TSH relativamente à porfirina, que reagiram sem solvente, sob vácuo durante 15 minutos. O crude foi depois lavado com uma solução de NaOH e com água destilada (2x) e, de seguida, purificado por coluna de cromatografia em sílica gel usando-se como eluente lactato de etilo/hexano (1:4). A mistura obtida de clorina+bacterioclorina foi dissolvida numa mistura de clorofórmio/metanol (1:1) ou somente metanol e a solução foi aquecida (40°C). Foram adicionadas alíquotas de uma solução de DDQ em metanol (0.1M) até se detectar, por espectroscopia de absorção UV-Vis, o total desaparecimento da banda absorção característica da bacterioclorina ( $\approx$  750 nm). Este método foi utilizado para obter as clorinas **16** e **17** e **18** com rendimentos de 45 e 42 e 88 %, respectivamente. A clorina **18** foi obtida com 88 % de rendimento segundo pequenas alterações ao método acima descrito. Neste caso, a clorina foi purificada através de uma coluna cromatográfica em gel de sílica, com uma mistura de eluentes, acetona (55%), acetonitrilo (30%), metanol (7%) e trietilamina (8%).

**Tabela 2.9.** Condições reaccionais e rendimentos de produto isolado para a obtenção de clorinas.


Clorina	X	X'	R	Oxidante	Solvente	T (C°)	Tempo (min)	Rend. Prod. Isolado%
<b>16</b>	F	--	SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	DDQ	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / MeOH	25	360	45
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	DME	25	210	46
<b>17</b>	Cl	Cl	SO <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	DDQ	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / MeOH	50	60	42
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub>	DME	25	180	63
<b>18</b>	Cl	--	SO <sub>3</sub> H	DDQ	MeOH		120	88

No entanto salientamos que, apesar deste método permitir a obtenção de clorinas por oxidação selectiva com DDQ<sup>132</sup> ou cloranil<sup>128</sup> das respectivas bactericlorinas, apresenta como desvantagens alguma irreprodutibilidade, pois, utiliza oxidantes fortes que podem levar à oxidação da clorina a porfirina, que têm polaridades muito semelhantes e, portanto, muito difíceis de separar. Outra desvantagem associada a este método está relacionada com o facto de se utilizar quinonas em excesso que consequentemente geram muitos resíduos. Deste modo, e baseado nos nossos princípios de procura de métodos de síntese alternativos e ambientalmente mais sustentáveis, prosseguimos os estudos tentando promover a oxidação das bactericlorinas às respectivas clorinas utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisado por FeCl<sub>3</sub>. Numa experiência tipo, dissolve-se a mistura clorina contaminada com bactericlorina, obtida pelo método descrito atrás, em DME e adiciona-se uma quantidade catalítica de cloreto férrico. Em seguida, adiciona-se gota a gota uma solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) e o evoluir da reacção é controlado por espectroscopia de UV-Vis, com o desaparecimento da banda a cerca de 750 nm, típica da bactericlorina e o aparecimento da banda a cerca de 650 nm, típica da clorina, Figura 2.18.





**Figura 2.18.** Espectros UV-Vis de obtidos ao longo do tempo de oxidação do excesso de bacterioclorina a clorina com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ .

Após adição de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e água, a clorina é extraída para a fase orgânica e é submetida a uma purificação por cromatografia em coluna de gel de sílica, utilizando lactato de etilo:hexano (1:4). É recolhida a fração verde com rendimentos de 63% e 46% para as clorinas **14** e **15**, respectivamente.

Estes estudos permitiram desenvolver uma nova estratégia sintética, ambientalmente sustentável,<sup>96</sup> que abre horizontes para a preparação de uma vasta família de clorinas com recurso a hidrazina sem solvente, seguido de oxidação da bacterioclorina formada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ .

## 2.6. Conclusão

Sendo objectivo deste trabalho preparar compostos do tipo macrociclo tetrapirrólico, contendo funcionalidades apropriadas para imobilização à superfície de semicondutores do tipo dióxido de titânio, neste capítulo descreveu-se a síntese e caracterização de três famílias de compostos contendo grupos carboxílico e sulfónico como potenciais grupos ancorantes. No que diz respeito à primeira família de compostos, foram sintetizadas amido-glicolporfirinas resultantes da mono e dinitração selectiva de **TPP** com nitrato de sódio, tendo-se obtido dois compostos previamente descritos na literatura (**1**, **2**) e um composto descrito pela primeira vez neste trabalho (**3**) com rendimentos de 76 a 92%.

Atendendo a que não se encontrava na literatura uma atribuição inequívoca de todos os sinais de RMN, neste trabalho apresenta-se um estudo de RMN bidimensional que permitiu propor uma atribuição completa de todos os sinais.

Prosseguindo os nossos objectivos de modulação das propriedades redox, foram também sintetizados os novos complexos metálicos de Zn e Ni (**1a**, **1b**) com rendimentos quantitativos, assim como os complexos de Ni (**4**) e Cu (**5**) e derivados de  $\beta$  N-amido glicol porfirinas com rendimentos de 81% e 72%.

No que diz respeito à segunda família de porfirinas seleccionadas, salientamos o desenvolvimento de uma estratégia de síntese de porfirinas *meso*-substituídas não simétricas com recurso a reacções de acoplamento carbono-carbono tipo Suzuki. Assim, do acoplamento de *meso*- mono ou dibromo porfirinas com ésteres borónicos, catalisado por complexos de paládio, foi possível isolar e caracterizar 4 novos compostos (**6-9**) com rendimentos de 52 a 91% que, após desprotecção dos grupos éster terminais de **7** e **9**, permitiram obter duas porfirinas contendo grupos carboxílicos como potenciais ancorantes, **10** e **11** com rendimentos de 98 e 89 % respectivamente. Nesta família salientamos ainda o facto de ter sido possível preparar um composto (**9**) que na sua estrutura integra um grupo espaçador conjugado com o macrociclo, como é evidenciado pela estrutura obtida por raio-X.

No que diz respeito aos compostos contendo grupos sulfónico como grupo ancorante, foram sintetizadas e caracterizadas por RMN bidimensional um conjunto de *meso*-arilporfirinas com halogénios nas posições *orto* dos grupos fenilo, que serviram de precursores para a preparação de novas hidroporfirinas do tipo clorina e bacterioclorina.

A selecção destes compostos baseou-se nos nossos conhecimentos prévios da relevância da presença de átomos de halogénios posições *orto* dos grupos fenilo-*meso* e/o de sulfo grupos nos fenilos para aumentar a estabilidade destes compostos.

Assim, no que diz respeito às hidroporfirinas foi desenvolvido um método de síntese, ambientalmente sustentável, de redução de porfirinas, baseado no clássico método de Withlock, que não requer a utilização nem de solventes nem de bases para promover a hidrogenação de uma ou duas das duplas ligações do macrociclo. Quando a experiência foi realizada com um grande excesso de hidrazina foi possível obter as bacterioclorinas **12-15** com elevada pureza e rendimentos de produto isolado de 70 a 85%.

No que diz respeito às clorinas, o recurso à mesma estratégia de síntese sem solvente, mas utilizando um menor excesso de hidrazina, levou à formação de uma mistura de clorina e bacterioclorina. Neste trabalho foi então desenvolvido um método de oxidação

selectiva da bacterioclorina à clorina, também ambientalmente sustentável, recorrendo ao reagente de Fenton.

Em súpula, neste capítulo descrevemos a síntese de compostos com estrutura e propriedades optoelectrónicas potencialmente relevantes para a sua aplicação como corantes de DSSCs. Os estudos de algumas das suas propriedades fotofísicas e electroquímicas encontram-se descritos no Capítulo 3.

## 2.7. Referências

1. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L. C.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
2. Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788-1798.
3. O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799-1808.
4. Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. *Chem. Commun.* **2006**, 3279-3289.
5. Calogero, G.; Di Marco, G.; Caramori, S.; Cazzanti, S.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1162-1172.
6. Clifford, J. N.; Martinez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635-1646.
7. Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809-1818.
8. Martinez-Diaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7090-7108.
9. Wang, X.-F.; Tamiaki, H. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 94-106.
10. Vougioukalakis, G. C.; Philippopoulos, A. I.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2602-2621.
11. Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. *Chem. Comm.* **2006**, 3279-3289.
12. Monteiro, C. J. P., *Design e síntese de novos sensibilizadores. Avaliação da actividade em Terapia Fotodinâmica* Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, **2007**.
13. 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*, 5132-5138.
14. Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363-1379.
15. Ma, T. L.; Inoue, K.; Noma, H.; Yao, K.; Abe, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *152*, 207-212.
16. Ma, T. L.; Inoue, K.; Yao, K.; Noma, H.; Shuji, T.; Abe, E.; Yu, J. H.; Wang, X. S.; Zhang, B. W. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *537*, 31-38.
17. Edvinsson, T.; Li, C.; Pschirer, N.; Schoeneboom, J.; Eickemeyer, F.; Sens, R.; Boschloo, G.; Herrmann, A.; Muellen, K.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137-15140.
18. Li, C.; Yum, J.-H.; Moon, S.-J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schoeneboom, J.; Muellen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
19. Li, C.; Liu, Z.; Schoneboom, J.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Herrmann, A.; Mullen, K. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5405-5415.
20. Jiao, C.; Zu, N.; Huang, K.-W.; Wang, P.; Wu, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3652-3655.
21. Odobel, F.; Blart, E.; Lagrée, M.; Villieras, M.; Boujtita, H.; El Murr, N.; Caramori, S.; Alberto Bignozzi, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502-510.
22. Cremlyn, R. J. *Chlorosulfonic Acid-A Versatile Reagent*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2002**.
23. Dixon, D. W.; Gill, A. F.; Giribabu, L.; Vzorov, A. N.; Alam, A. B.; Compans, R. W. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 813-821.
24. Sutter, T. P. G.; Rahimi, R.; Hambright, P.; Bommer, J. C.; Kumar, M.; Neta, P. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1993**, *89*, 495-502.
25. Gonsalves, A.; Johnstone, R. A. W.; Pereira, M. M.; deSantAna, A. M. P.; Serra, A. C.; Sobral, A.; Stocks, P. A. *Heterocycles* **1996**, *43*, 829-838.
26. Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Azenha, M. E.; Burrows, H. D.; Serpa, C.; Arnaut, L. G.; Tapia, M. J.; Sarakha, M.; Wong-Wah-Chung, P.; Navaratnam, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 617-624.
27. Manono, J.; Marzilli, P. A.; Fronczek, F. R.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5626-5635.
28. Ressurreição, A. S. M.; Pineiro, M.; Arnaut, L. G.; Gonsalves, A. M. D. R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 50-57.
29. Sobral, A.; Eleouet, S.; Rousset, N.; Gonsalves, A. M. D.; Le Meur, O.; Bourre, L.; Patrice, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 456-462.
30. Kathiravan, A.; Renganathan, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 401-7.

31. Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Gonçalves, N.; Carvalho, C. G.; Neves, A.; Abreu, A. A.; Arnaut, L. G.; Silva, A. M. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *in press*.
32. Ishida, M.; Park, S. W.; Hwang, D.; Koo, Y. B.; Sessler, J. L.; Kim, D. Y.; Kim, D. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19343-19354.
33. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629-634.
34. Barea, E. M.; Ortiz, J.; Paya, F. J.; Fernandez-Lazaro, F.; Fabregat-Santiago, F.; Sastre-Santos, A.; Bisquert, J. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1985-1994.
35. Luguya, R.; Jaquinod, L.; Fronczek, F. R.; Vicente, A. G. H.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2757-2763.
36. Sibrian-Vazquez, M.; Jensen, T. J.; Hammer, R. P.; Vicente, M. G. H. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1364-1372.
37. Sibrian-Vazquez, M.; Jensen, T. J.; Vicente, M. G. H. *J. Photochem. Photobiol., B* **2007**, *86*, 9-21.
38. Imaoka, T.; Tanaka, R.; Yamamoto, K. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7328-7336.
39. Kruper, W. J.; Chamberlin, T. A.; Kochanny, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2753-2756.
40. Gunduz, N.; Gunduz, T.; Hayvali, M. *Talanta* **1999**, *48*, 71-79.
41. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-&.
42. Smith, K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 1<sup>st</sup> ed.; Elsevier: Amsterdam, 1975.
43. Peixoto, A. F.; de Melo, D. S.; Fernandes, T. F.; Fonseca, Y.; Gusevskaya, E. V.; Silva, A. M. S.; Contreras, R. R.; Reyes, M.; Usubillaga, A.; dos Santos, E. N.; Pereira, M. M.; Bayon, J. C. *Appl. Catal., A* **2008**, *340*, 212-219.
44. Eu, S.; Hayashi, S.; Urneyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4396-4405.
45. Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K. C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760-11762.
46. Kira, A.; Matsubara, Y.; Iijima, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Ito, S.; Niemi, M.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11293-11304.
47. Giraudeau, A.; Callot, H. J.; Jordan, J.; Ezhar, I.; Gross, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3857-3862.
48. Hombrecher, H. K.; Gherdan, V. M.; Ohm, S.; Cavaleiro, J. A. S.; Neves, M.; Condeso, M. D. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8569-8578.
49. Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, Q.-Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1419-1422.
50. Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, C. Y.; Diau, E. W. G.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646-6649.
51. Senge, M. O. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1943-1960.
52. Abu-Omar, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3435-3444.
53. Che, C.-M.; Lo, V. K.-Y.; Zhou, C.-Y.; Huang, J.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1950-1975.
54. Jurow, M.; Schuckman, A. E.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2297-2310.
55. Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 638-650.
56. Ethirajan, M.; Chen, Y. H.; Joshi, P.; Pandey, R. K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 340-362.
57. O'Connor, A. E.; Gallagher, W. M.; Byrne, A. T. *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 1053-1074.
58. Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. *J. Photochem. Photobiol., B* **2004**, *73*, 1-28.
59. Lindsey, J. S. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 45-118.
60. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Peixoto, A. F. In *Targets in Heterocyclic Systems-Chemistry and Properties*; Attanasi, O. A.; Spinelli, D. Eds.; Italian Society of Chemistry: Rome, **2009**; pp. 258-278.
61. Arsenault, G. P.; Bullock, E.; Macdonald, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
62. Lash, T. D. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1187-1200.
63. Jaquinod, L. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 201-237.
64. Vicente, M. G. H. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 149-199.

65. Sergeeva, N. N.; Senge, M. O.; Ryan, A. In *Handbook of Porphyrin Science - With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd: Singapore, **2010**.
66. Feng, X. D.; Senge, M. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1030-1038.
67. Senge, M. O. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 733-743.
68. Horn, S.; Cundell, B.; Senge, M. O. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2562-2565.
69. Ren, T. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4185-4207.
70. Baba, H.; Chen, J.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4256-62.
71. Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Commun.* **2009**, 1011-1021.
72. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
73. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83-90.
74. Li, J. J.; Gribble, G. W. *Palladium in Heterocyclic Chemistry: A Guide for the Synthetic Chemist*, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; Vol. 26.
75. Molander, G. A.; Ellis, N. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 275-286.
76. Molander, G. A.; Canturk, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240-9261.
77. Sharman, W. M.; Van Lier, J. E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441-453.
78. Chen, Y.; Zhang, X. P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4432-4438.
79. Gao, G. Y.; Colvin, A. J.; Chen, Y.; Zhang, X. P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3261-3264.
80. Gao, G. Y.; Colvin, A. J.; Chen, Y.; Zhang, X. P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8886-8892.
81. Senge, M. O.; Fazekas, M.; Pintea, M.; Zawadzka, M.; Blau, W. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5797-5816.
82. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168.
83. Hyslop, A. G.; Kellett, M. A.; Iovine, P. M.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12676-12677.
84. Hata, H.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8264-8265.
85. Shi, B. L.; Boyle, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1397-1400.
86. Tremblay-Morin, J. P.; Ali, H.; van Lier, J. E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3043-3046.
87. Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C. H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
88. Dimagno, S. G.; Lin, V. S. Y.; Therien, M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983-5993.
89. Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's protective groups in organic synthesis*, 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, **2007**.
90. Jackson, R. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5163-5165.
91. Qian, G.; Wang, Z. Y. *Chem. Asian J* **2010**, *5*, 1006-29.
92. Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197-1226.
93. Chen, Y. H.; Li, G. L.; Pandey, R. K. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1105-1134.
94. Luo, S. L.; Zhang, E. L.; Su, Y. P.; Cheng, T. M.; Shi, C. M. *Biomaterials* **2011**, *32*, 7127-7138.
95. Escobedo, J. O.; Rusin, O.; Lim, S.; Strongin, R. M. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 64-70.
96. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simões, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Abreu, A. R.; Sá, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Dabrowski, J. M.; Formosinho, S. J.; Simões, S.; Arnaut, L. G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9545-9551.
97. Jiao, C.; Huang, K. W.; Chi, C.; Wu, J. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 661-4.
98. Meiss, J.; Holzmueller, F.; Gresser, R.; Leo, K.; Riede, M. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*.
99. Wang, X.-F.; Kitao, O.; Zhou, H.; Tamiaki, H.; Sasaki, S.-I. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7954-7961.
100. Bashkatov, A. N.; Genina, E. A.; Kochubey, V. I.; Tuchin, V. V. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 2543-2555.
101. Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2010**, *21*, 298-310.
102. Barber, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 185-196.
103. Cogdell, R. J.; Gall, A.; Kohler, J. *Q. Rev. Biophys.* **2006**, *39*, 227-324.
104. Saga, Y.; Shibata, Y.; Tamiaki, H. *J. Photochem. Photobiol., C* **2010**, *11*, 15-24.
105. Arnaut, L. G. In *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 63: Inorganic Photochemistry*; VanEldik, R. S. G. Ed., **2011**; pp. 187-233.
106. Muthiah, C.; Taniguchi, M.; Kim, H. J.; Schmidt, I.; Kee, H. L.; Holten, D.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S. *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83*, 1513-28.

107. Mass, O.; Lindsey, J. S. **2011**, *76*, 9478-9487.
108. Krayner, M.; Yang, E.; Kim, H.-J.; Kee, H. L.; Deans, R. M.; Sluder, C. E.; Diers, J. R.; Kirmaier, C.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4607-4618.
109. Krayner, M.; Ptaszek, M.; Kim, H. J.; Meneely, K. R.; Fan, D. Z.; Secor, K.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1016-1039.
110. Pereira, N. A. M.; Fonseca, S. M.; Serra, A. C.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Burrows, H. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3970-3979.
111. Dabrowski, J. M.; Arnaut, L. G.; Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Urbanska, K.; Simoes, S.; Stochel, G. *ChemMedChem* **2010**, *5*, 1770-1780.
112. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simoes, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Arnaut, L. G.; Sa, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Simoes, S.; Formosinho, S. J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 567-573.
113. Carvalho, C. M. B.; Neves, M.; Tome, A. C.; Paz, F. A. A.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 130-133.
114. Moura, N. M. M.; Giuntini, F.; Faustino, M. A. F.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Rakib, E. M.; Hannioui, A.; Abouricha, S.; Roder, B.; Cavaleiro, J. A. S. *Arxivoc* **2010**, 24-33.
115. Tome, A. C.; Neves, M.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 408-414.
116. Cavaleiro, J. A. S.; Neves, M.; Tome, A. C. *Arxivoc* **2003**, 107-130.
117. Tome, A. C.; Lacerda, P. S. S.; Silva, A. M. G.; Neves, M.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 532-537.
118. Silva, A. M. G.; Tome, A. C.; Neves, M.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *Chem. Commun.* **1999**, 1767-1768.
119. Tome, A. C.; Lacerda, P. S. S.; Neves, M.; Cavaleiro, J. A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 1199-1200.
120. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simões, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Arnaut, L. G.; Sá, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Simões, S.; Formosinho, S. J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 567-573.
121. Pineiro, M.; Gonsalves, A.; Pereira, M. M.; Formosinho, S. J.; Arnaut, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3787-3795.
122. Azenha, E. G.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Pereira, M. M.; de Melo, J. S.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Gonsalves, A. *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 177-190.
123. Liu, C.; Dobhal, M. P.; Ethirajan, M.; Missert, J. R.; Pandey, R. K.; Balasubramanian, S.; Sukumaran, D. K.; Zhang, M.; Kadish, K. M.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14311-14323.
124. Montforts, F. P.; Gerlach, B.; Hoper, F. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327-347.
125. Silva, A. M. G.; Tome, A. C.; Neves, M.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2306-2314.
126. Galezowski, M.; Gryko, D. T. *Curr. Org. Chem.* **2007**, *11*, 1310-1338.
127. Whitlock, H. W.; Hanauer, R.; Oester, M. Y.; Bower, B. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7485-7489.
128. Bonnett, R.; White, R. D.; Winfield, U. J.; Berenbaum, M. C. *Biochem. J.* **1989**, *261*, 277-280.
129. Pineiro, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *138*, 147-157.
130. Da Silva Arnaut Moreira, L.; Formosinho Sanches Simões, S.; Magalhães Simões, S. P.; Miguéns Pereira, M.; Stochel, G.; Urbanska, K., *WO2010/047611-A1*, **2010**.
131. Rothenberg, G.; Downie, A. P.; Raston, C. L.; Scott, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8701-8708.
132. Dabrowski, J. M.; Krzykawska, M.; Arnaut, L. G.; Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simoes, S.; Urbanska, K.; Stochel, G. *ChemMedChem* **2011**, *6*, 1715-1726.

## 3. Estudos Fotofísicos e Electroquímicos

### 3.1. Introdução

#### 3.1.1. Espectroscopia de absorção UV-Visível

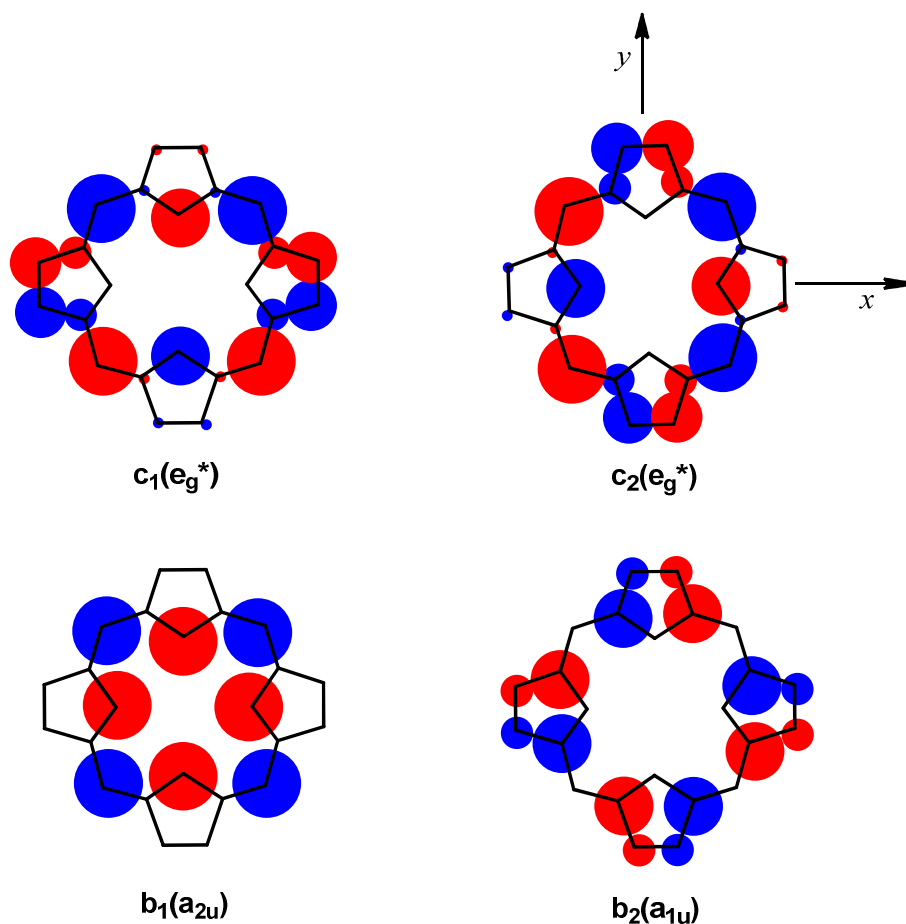
Uma das características físicas que distinguem os macrociclos tetrapirrólicos da maioria dos restantes compostos aromáticos reside na extraordinária cor que estes compostos exibem. Este fenómeno tem origem nas transições electrónicas que ocorrem em moléculas quando absorvem luz na região do visível do espectro electromagnético. O espectro de absorção UV-Vis característico da base livre de uma porfirina, destaca-se pela existência de uma banda com um coeficiente de absorptividade molar ( $\epsilon$ ) muito elevado e que se situa no intervalo dos 400-450 nm, seguida de quatro bandas de baixa intensidade na região compreendida entre os 500 e os 660 nm.<sup>1</sup> Entre as décadas de 40 e 50, foram publicados vários estudos no sentido de interpretar os espectros deste tipo de compostos, dos quais se destacam, os trabalhos de Longuett-Higgins<sup>2</sup> e Platt.<sup>3</sup> Estes autores utilizaram a teoria das orbitais moleculares no sentido de calcular a densidade electrónica de orbitais moleculares de porfinas e tetra-hidroporfinas. Platt interpretou as transições electrónicas de vários compostos aromáticos, incluindo macrociclos tetrapirrólicos simples, com base no conceito de momento dipolar de transição.<sup>3</sup> Mais tarde, entre o final da década de 50 e início dos anos 60, Gouterman,<sup>4,5</sup> racionalizou todos os trabalhos desenvolvidos anteriormente, recorrendo a um modelo simplificado designado por modelo das quatro orbitais.



A teoria de Gouterman interpreta os espectros de absorção de porfirinas com base em transições electrónicas entre duas orbitais ocupadas de maior energia (HOMO) e duas orbitais desocupadas de menor energia (LUMO), Figura 3.1. As duas orbitais HOMO são do tipo  $a_{1u}$  e  $a_{2u}$  para compostos com simetria  $D_{4h}$  (eg metaloporfirinas) e as correspondentes orbitais em compostos com simetria  $D_{2h}$  (eg porfirinas de base livre), tomam a designação de  $a_u$  e  $b_{1u}$ . Quando o grupo de simetria se altera de  $D_{4h}$  para  $D_{2h}$ , as orbitais LUMO transformam-se de  $e_{gx}^*$  e  $e_{gy}^*$  para  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$ . Nas porfirinas, as orbitais HOMO,  $a_u$  e  $b_{1u}$  são tão próximas em energia que se consideram na prática orbitais degeneradas. As orbitais LUMO  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  são ainda mais próximas em energia que as anteriores. Como resultado, as transições  $a_u \rightarrow b_{2g}$  e  $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$  têm uma energia muito próxima das transições  $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$  e  $a_u \rightarrow b_{3g}$  originando um par de transições de baixa energia e baixa intensidade ( $Q_x$  e  $Q_y$ ) e outro par de transições de maior energia ( $B_x$  e  $B_y$ ) e intensidade elevada. O par de transições  $B_x$  e  $B_y$ , normalmente manifesta-se como uma única banda bastante intensa também conhecida por banda Soret. A elevada intensidade de transição das bandas B deve-se ao resultado do somatório dos dipolos de transição, enquanto a fraca intensidade de transição apresentada pelas bandas Q deve-se ao quase cancelamento dos momentos dipolares de transição associados a estas bandas.

A substituição de dois átomos de hidrogénio centrais por um ião metálico leva a uma simetria  $D_{4h}$  e à degenerescência das orbitais  $b_{2g}$  e  $b_{3g}$  que tomam a designação de  $e_g$  para este grupo de simetria, observando-se apenas uma banda Q. A banda principal Q(0,0) pode ter associada ainda uma transição do tipo Q(1,0), ou ainda menos frequente, do tipo Q(2,0) que são atribuídas a sobretons vibrónicos que dependem da natureza da interacção do metal com o sistema  $\pi$  conjugado do anel porfirínico.<sup>5</sup>

Da observação experimental, verifica-se que os espectros de UV-Vis de porfirinas de base livre, podem apresentar diferentes intensidades relativas das bandas Q, devido à diferente sobreposição entre orbitais. Stern,<sup>6</sup> classificou os espectros UV-Vis de porfirinas em quatro tipos: *etio*, *rhodo*, *oxorhodo* e *filo*.



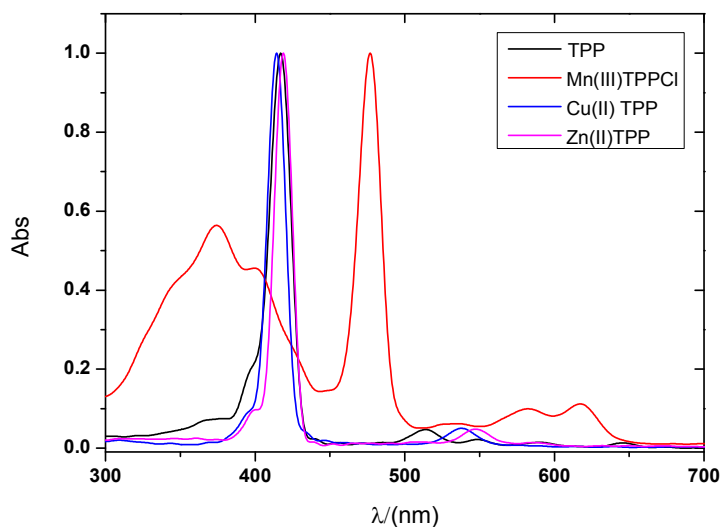
**Figura 3.1.** Representação das orbitais moleculares HOMO ( $b_1$  e  $b_2$ ) e LUMO ( $c_1$  e  $c_2$ ) para o grupo de simetria  $D_{4h}$  calculadas por Longuet-Higgins.<sup>2</sup>

Este fenómeno foi extensamente estudado e descrito por Gouterman,<sup>5</sup> tendo concluído que estas diferenças nos espectros se devem à natureza e posição dos substituintes no macrociclo porfirínico. A substituição de um grupo nas posições *meso* de uma porfirina, altera a energia e simetria do estado fundamental  $b_1$ , sem afectar  $b_2$  tal como previsto pelas orbitais moleculares calculadas por Longuet-Higgins<sup>2</sup> e representadas na Figura 3.1. Como a simetria do estado  $b_1$  se encontra directamente relacionada com a intensidade das bandas Q, uma perturbação das orbitais moleculares deste estado electrónico irá contribuir para uma significativa alteração da intensidade relativa destas bandas.

Os espectros UV-Vis de metaloporfirinas podem ser classificados segundo a interacção entre o metal e o sistema  $\pi$  do macrociclo tetrapirrólico. A influência do metal no espectro electrónico de absorção em relação à respectiva base livre, levou à divisão entre duas categorias de metaloporfirinas: *regulares* e *irregulares*.<sup>1,6</sup>

Orbitais atômicas de metais com a camada de valência completa ou vazia ( $d^0$  ou  $d^{10}$ ), quase não perturbam o sistema  $\pi$  do macrociclo e, portanto, o espectro de absorção da metaloporfirina não difere muito do espectro da respectiva base livre, à exceção do número de bandas Q que passa de quatro na base livre para duas no complexo metálico, devido ao aumento de simetria do último. Estas metaloporfirinas são classificadas como *regulares* uma vez que as suas bandas Soret e Q não são significativamente desviadas relativamente à base livre. A **Zn(II)TPP** pode apresentar-se como um exemplo de porfirina regular, pois o ião  $Zn^{2+}$  possui a orbital d completa ( $d^{10}$ ).

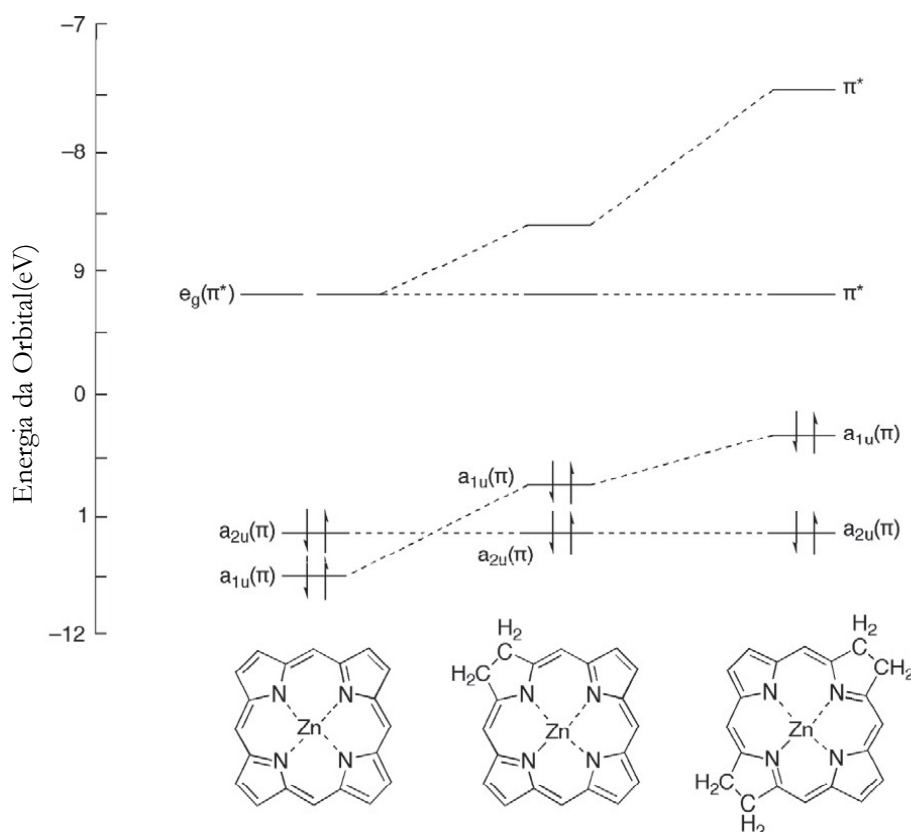
As metaloporfirinas *irregulares* são aquelas em que a interação entre a orbital d do metal e os electrões  $\pi$  da porfirina é bastante considerável e que têm um efeito pronunciado no espectro UV-Vis. Esta perturbação é provocada por iões metálicos com orbitais do tipo  $d^n$ ,  $1 \leq n \leq 9$ . Os espectros de absorção de porfirinas *irregulares* podem, de acordo com a influência do metal, ser classificados em três tipos: *normal*, *hipso* e *hiper*.<sup>6</sup> Um espectro *normal* é característico de metaloporfirinas cujos electrões da orbital d ou f do metal não perturbam significativamente com os electrões  $\pi$  de porfirina. Um espectro tipo *hipso* é caracterizado por um desvio das bandas para o azul. A razão para este desvio está relacionada com a retro-doação dos electrões das orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{yz}$  dos metais de transição para as orbitais  $\pi^*$  desocupadas do macrociclo tetrapirrólico. Os espectros tipo *hipso* observam-se em metaloporfirinas com metais de transição  $d^6$ - $d^9$ , tais como complexos de  $Fe^{2+}$  de spin baixo,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ . Um espectro tipo *hiper* apresenta bandas de absorção Q e Soret adicionais, devido à transferência de carga entre as orbitais p do metal e orbitais  $\pi^*$  desocupadas da porfirina (metais de transição  $d^6$ - $d^9$  como  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) ou a partir dos electrões  $\pi$  da porfirina para uma orbital d do metal de transição (metais como  $Sn^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$ ). Na Figura 3.2 apresentam-se espectros UV-Vis em tolueno de uma porfirina de base livre (TPP) e três metaloporfirinas (Mn(III)TPPCL, Cu(II)TPP e Zn(II)TPP) que representam alguns dos tipos de espectros aqui discutidos.



**Figura 3.2.** Espectros de absorção UV-Vis em tolueno de TPP (linha a preto), Mn(III)TPP, (metaloporfirina tipo *hyper*, linha a vermelho), Cu(II)TPP (metaloporfirina tipo *hypro*, linha a azul), e Zn(II)TPP (metaloporfirina regular, linha a roxo).

Da figura 3.2 pode-se constatar que o espectro de UV-Vis do complexo de **Mn(III)TPP**, apresenta um conjunto de bandas entre 300-400 nm relativas à transferência de carga entre o metal e o macrociclo porfirínico, assim como, também se pode observar um desvio bastante significativo (60 nm) da banda Soret, relativamente à base livre, **TPP**. A banda Soret do espectro do complexo **Cu(II)TPP**, apresenta um desvio de 4 nm para o azul, tal como se previa e o complexo **Zn(II)TPP** apenas apresenta um desvio de 1 nm para o vermelho, um comportamento característico de porfirinas *regulares*.

Hidroporfirinas, do tipo clorinas e bacterioclorinas, foram também objecto de estudos teóricos. Cálculos de orbitais moleculares<sup>7</sup> de porfirinas, clorinas e bacterioclorinas simples, evidenciaram que, dentro da mesma série, as orbitais LUMO são praticamente isoenergéticas, ou seja, a sua energia não é alterada quando o número de electrões  $\pi$  se reduz de 22 para 20 e para 18 na série porfirina, clorina e bacterioclorina, respectivamente. No entanto, a redução de porfirinas com simetria  $D_{2h}$  leva a uma distorção do macrociclo das clorinas e bacterioclorinas obtidas que resulta numa consequente diminuição de simetria. Esta alteração destabiliza as orbitais HOMO, que além de perderem a degenerescência, levam a um aumento de energia. A diminuição da diferença de energia entre as orbitais HOMO-LUMO, da porfirina para a clorina e bacterioclorina explica o sucessivo desvio batocrómico das bandas  $Q_y$ .



**Figura 3.3.** Níveis de energia HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 calculados para os complexos de  $Zn^{2+}$  de porfina clorina e bacterioclorina. Adaptado das refs <sup>7,8</sup>.

### 3.1.2. Espectroscopia de fluorescência

Quando um corante tipo macrociclo tetrapirrólico absorve luz, podem ocorrer processos radiativos e não radiativos. As porfirinas, tal como a maior parte dos compostos orgânicos aromáticos, obedecem à regra de Kasha<sup>9</sup> e de acordo com esta regra, após 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 desactiva a sua energia na forma de luz ao transitar para um nível vibracional do estado fundamental  $S_0$ , ocorre um fenómeno que se chama de fluorescência. Numa porfirina, quando a transição é obtida do nível vibracional mais baixo do estado excitado  $c_1(e_g)$  para o nível vibracional mais baixo do estado fundamental  $b_1(a_{2u})$  origina uma banda  $Q(0,0)$ , que no respectivo espectro de fluorescência é identificada como a banda de maior energia. As transições que se verificam para níveis vibracionais superiores do estado electrónico

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 ( $n = 0,1,2,\dots$ ). Tipicamente, a banda de maior energia de um espectro de fluorescência de compostos porfirínicos apresenta-se como a imagem no espelho da banda de menor energia do espectro de absorção.<sup>10</sup>

Porfirinas de base livre, como a **TPP**, apresentam rendimentos quânticos de fluorescência moderados ( $\Phi_F = 0.11$  em soluções desarejadas de tolueno)<sup>11</sup> e um tempo de vida na ordem de grandeza da dezena dos nanosegundos ( $\tau_s = 14.7$  ns).<sup>12</sup> No entanto a introdução de um metal, por exemplo  $Zn^{2+}$ , leva a uma diminuição significativa do rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F = 0.033$ )<sup>13</sup> e à redução de uma ordem de grandeza do tempo de vida do estado singuleto ( $\tau_s = 1.9$  ns)<sup>12</sup>, relativamente à **TPP**. A introdução de átomos de halogénio nas posições *orto* dos anéis fenílicos da **TPP**, leva, tal como a complexação com metais, a uma competição desfavorável da desactivação do estado singuleto por fluorescência, favorecendo-se outros canais de desactivação por via não-radiativa, nomeadamente a formação do estado tripleto. Este fenómeno é atribuído ao *efeito de átomo pesado*<sup>14</sup> que irá ser novamente abordado nesta Dissertação.

### 3.1.3. Electroquímica

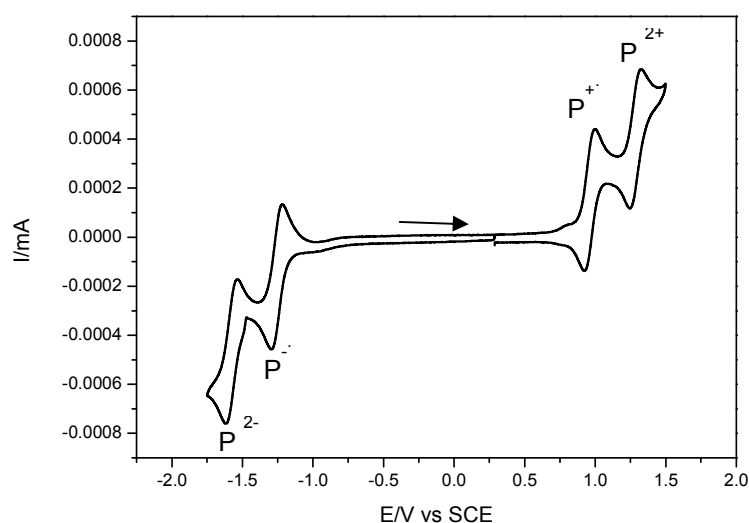
As propriedades electroquímicas de um corante fornecem informações valiosas para a caracterização do seu estado excitado. O conhecimento dos potenciais de oxidação-redução dos corantes é de grande importância, uma vez que é a partir do seu estado excitado que ocorre a injeção electrónica para o  $TiO_2$  mesoporoso. Também é necessário estimar o potencial de oxidação do corante para determinar o sucesso da regeneração (redução) do corante oxidado, pelo par redox, tipicamente iodeto/tri-iodeto. Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização dos parâmetros electroquímicos de corantes para células solares, é a voltametria cíclica (VC). A VC consiste em fazer um varrimento do potencial a uma velocidade constante, enquanto se adquire a corrente de uma forma contínua. Esta técnica permite obter informação sobre os potenciais dos processos de oxidação e redução e informação sobre a reversibilidade dos mesmos. Porfirinas e metaloporfirinas têm sido extensivamente estudadas por VC.<sup>15-18</sup> Está bem estabelecido na literatura<sup>17</sup> que a electroquímica de porfirinas e metaloporfirinas pode ser fortemente influenciada por vários factores estruturais, entre eles: i) o tipo, número de substituintes e a posição onde se encontram ligados ao macrociclo; ii) o tipo de metal central e o tipo e número de ligandos ligados ao metal; iii) a planaridade ou deformação do macrociclo; iv) e

o grau de redução do macrociclo (clorinas, bacterioclorinas, isobacterioclorinas). Macrociclos do tipo *meso*-tetrafenilporfirinas, apresentam tipicamente quatro processos electroquímicos reversíveis (2 picos de oxidação e 2 de redução) que envolvem um electrão por cada transferência e por cada molécula de porfirina<sup>19</sup> (Esquema 3.1).



Esquema 3.1.

Começando pela oxidação, forma-se primeiro o radical  $\pi$  catião ( $P^{\cdot+}$ ) que depois de oxidado dá origem ao dicatão ( $P^{2+}$ ). Na redução, primeiro forma-se o radical  $\pi$  anião ( $P^{\cdot-}$ ) que após receber outro electrão, resulta no dianião ( $P^{2-}$ ). Estes processos electroquímicos encontram-se no Esquema 3.1 e como exemplo, na Figura 3.4 apresenta-se um voltamograma da *meso*-tetrafenilporfirina (**TPP**), obtido em diclorometano, onde se atribuíram as espécies oxidadas e reduzidas a cada um dos processos de oxidação e redução.

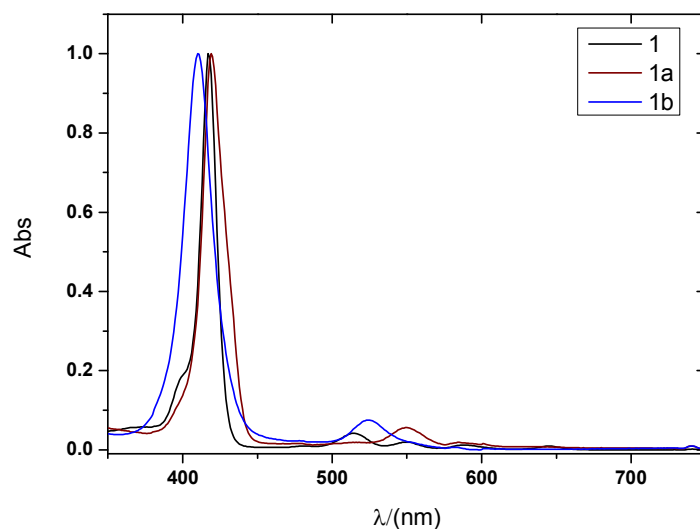


**Figura 3.4.** CV obtido a 50 mV/s a partir de soluções 1mM de **TPP** em diclorometano e 0.1M de TBAPF<sub>6</sub> como electrólito de suporte. Foram utilizados um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo (área = 1mm), um eléctrodo de calomelanos como referência e um fio de platina como contra-eléctrodo.

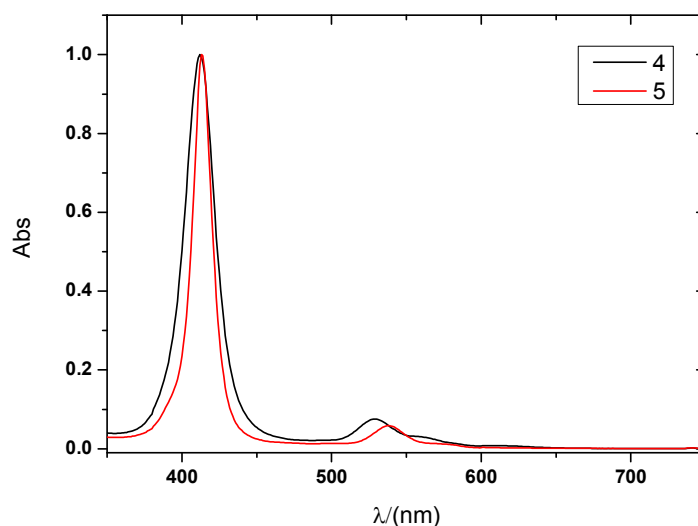
### 3.2. Estudos fotofísicos e electroquímicos de *N*-amidoglicol porfirinas e metaloporfirinas

As propriedades espectroscópicas e electroquímicas dos corantes sintetizados foram estudadas e os dados apresentam-se nas tabelas 3.1 e 3.2. Na tabela 3.1 encontramos as propriedades espectroscópicas das porfirinas **1-5** e metaloporfirinas carboxiladas **1a** e **1b**. Os coeficientes de absorptividade molar foram obtidos, recorrendo a espectros UV-Vis de soluções dos corantes em diclorometano, excepto para as porfirinas di-substituídas, **2** e **3** cujos espectros foram obtidos em soluções de THF devido a problemas de solubilidade. Relativamente à espectroscopia de absorção, verificamos que após a introdução de um grupo carboxílico na **TPP**, (directamente ligado na posição *para* de um dos anéis fenílicos, originando a **TPPCOOH**), não perturba o espectro UV-Vis, pois, tanto o máximo das bandas de absorção, como os coeficientes de absorptividade molar, praticamente não apresentam alterações. A introdução de espaçador entre o fenilo e o grupo carboxílico na **TPPCOOH** originou a porfirina **1** e pelos dados apresentados para o espectro de absorção, verificamos que não foram introduzidas diferenças significativas no espectro UV-Vis em relação ao espectro da **TPPCOOH**. No entanto, a complexação de **1** com zinco (**1a**) levou à alteração do número de bandas Q de quatro para duas, não se verificando um desvio da banda Soret, pois como foi acima referido, o zinco é um metal cuja orbital d se encontra completamente preenchida ( $d^{10}$ ) e portanto não interfere significativamente com os electrões  $\pi$  do macrociclo. Por outro lado, a complexação de **1** com níquel, (**1b**) além de levar à transformação esperada das bandas Q, verifica-se um desvio de 5 nm da banda Soret para o azul. Tal comportamento era esperado, pois a orbital d do níquel não se encontra completamente preenchida ( $d^8$ ) e interfere com o sistema  $\pi$  da porfirina, levando a um desvio hipsocrómico, originando um espectro tipo *hipso*. Na Figura 3.5 apresentam-se os espectros da porfirina **1** e das metaloporfirinas de zinco (**1a**) e níquel (**1b**).





**Figura 3.5.** Espectros de absorção UV-Vis em diclorometano de porfirinas carboxiladas *meso*-fenil substituídas **1** e dos respectivos complexos metálicos de Zn (**1a**) e Ni (**1b**).



**Figura 3.6.** Espectros de absorção UV-Vis em diclorometano das metaloporfirinas de Ni (**4**) e Cu (**5**)  $\beta$ -substituídas.

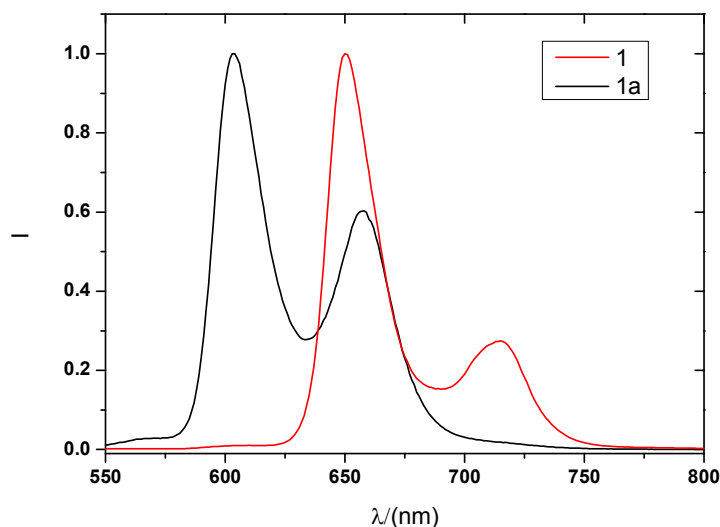
Os máximos das bandas obtidas nos espectros das porfirinas dicarboxiladas **2** e **3** são muito semelhantes entre si e quase coincidentes com os espectros da porfirina monosubstituída **1**. No entanto, os coeficientes de absorptividade molar de **2** (regioisómero adjacente) são cerca de metade dos valores obtidos para **3**, sendo os últimos bastante semelhantes ao composto **1**. A explicação para este facto poderia dever-se a agregação, uma vez que a porfirina **2** é mais polar que a porfirina **3**. Porém durante os estudos para os cálculos dos coeficientes de absorptividade molar destes compostos, a lei de Beer-Lambert foi sempre obedecida. Uma possível explicação poderá estar relacionada com o momento

dipolar de transição. Como a porfirina **2** é menos simétrica que a porfirina **3**, poderá ter um maior momento dipolar de transição.

A porfirina  $\beta$ -substituída complexada com níquel, **4** não alterou significativamente o espectro de absorção UV-Vis, relativamente à porfirina **1b**. A Soret de ambas mantém o seu máximo a 413 nm, no entanto o coeficiente de absorptividade molar do composto **1b** é cerca de metade do valor obtido para o composto **4**. O máximo da banda Q(0,0) do complexo metálico  $\beta$ -substituído, **4** encontra-se desviado 10 nm para o vermelho, relativamente ao composto **1b**, sendo que o coeficiente de absorptividade molar para esta banda não sofreu variações apreciáveis. Na figura 3.6 apresentam-se os espectros das metaloporfirinas  $\beta$ -substituídas de níquel (**4**) e cobre (**5**).

Uma vez que a injeção dos electrões na banda de condução do TiO<sub>2</sub> se efectua a partir do estado singuleto excitado dos corantes, é importante fazer a sua caracterização fotofísica. Assim, a partir de estudos de fluorescência em estado estacionário, obtivemos informação sobre os rendimentos quânticos de fluorescência e da energia do estado singuleto. Também realizámos experiências de fluorescência em estado dinâmico através da técnica de contagem de monofotão resolvida no tempo (TCSPC, do inglês “time correlated single photon counting”), de onde obtivemos valores para os tempos de vida de estado singuleto. Os decaimentos foram obtidos através TCSPC com um comprimento de onda de excitação de 395 nm, e foram bem ajustados a uma monoexponencial. Os resultados relativos à fotofísica do estado singuleto encontram-se na Tabela 3.1.

No que concerne aos rendimentos quânticos de fluorescência, os espectros, quando possíveis de obter, possuem duas bandas Q características e apresentam-se como uma imagem no espelho do espectro de absorção. Na figura 3.7 apresentam-se, como exemplo dois espectros de emissão de fluorescência dos corantes **1** e **1a**.



**Figura 3.7.** Espectros de emissão de fluorescência em etanol da porfirina carboxilada *meso*-fenil substituída, **1** e do respectivo complexo metálico de Zn (**1a**).

Foi medido o rendimento quântico de fluorescência dos corantes de base livre **1**, **2** e **3** os resultados encontrados ( $\Phi_F = 0.085$ ,  $0.079$  e  $0.063$ , respectivamente), foram muito semelhantes ao valor apresentado para a **TPPCOOH** ( $\Phi_F=0.088$ ). Nas condições experimentais utilizadas para a medição de luminescência, não foi detectada emissão de fluorescência nos complexos de níquel, (**1b** e **4**) assim como no complexo de cobre (**5**). Esta observação encontra-se em concordância com a literatura.<sup>8,20</sup> No entanto, foi possível medir o rendimento quântico do complexo de zinco **1a**. Observou-se uma diminuição do rendimento quântico de fluorescência do complexo metálico (**1a**) ( $\Phi_F = 0.040$ ) relativamente à base livre (**1**) ( $\Phi_F = 0.088$ ). O mesmo comportamento se verificou para o tempo de vida do estado singuleto do complexo de zinco **1a** ( $1.7$  ns) que diminuiu substancialmente, quando comparado com a porfirina livre **1** ( $10$  ns). Este comportamento era esperado devido ao efeito de átomo pesado. O valor do tempo de vida obtido, assim como o rendimento quântico de fluorescência, do complexo de zinco **1a** encontra-se em boa concordância com o valor obtido na literatura para o complexo de **Zn(II)TPP** ( $\Phi_F = 0.03$ - $0.033$ ,  $\tau_s = 1.9$ - $2.0$  ns).<sup>12,14</sup> Relativamente aos complexos metálicos de Ni (**1b** e **4**) e Cu (**5**) não foi possível obter os seus tempos de vida por TCSPC, uma vez que estes compostos não são fluorescentes. Os tempos de vida dos corantes di-substituídos são muito semelhantes entre si ( $10$  ns para **2** e  $9.3$  ns para **3**) o que significa que a posição relativa dos grupos substituintes não provocou uma alteração apreciável na emissão de fluorescência destes compostos, assim como, também não se verificou uma alteração significativa quando foi introduzido um segundo espaçador no corante **1**.

Os tempos de vida do estado singuleto, foram medidos em soluções de etanol para todos os compostos, excepto para **TPP** que foi dissolvida em tolueno e para as porfirinas **2** e **3** que foram dissolvidas em THF. Pela intersecção entre os espectros normalizados de fluorescência e os de absorção obtivemos os valores para a energia dos estados singuleto ( $E_s$ ) que se apresentam na tabela 3.1. Como não foi possível detectar emissão de fluorescência para os complexos de níquel, **1b** e **4** e para o complexo de cobre, **5** as suas energias dos estados singuleto, foram estimadas a partir da banda de absorção de menor energia. As energias calculadas para a **TPP**, a **TPPCOOH**, e as porfirinas mono e dicarboxiladas de base livre **1**, **2** e **3** foram muito semelhantes (entre 1.91-1.92 eV), ao passo que o complexo de zinco apresenta uma energia superior (2.07 eV) e os complexos de níquel e cobre ainda apresentam energias mais elevadas que se situam entre 2.31-2.35 eV.

No sentido de determinar os potenciais de oxidação e redução dos corantes, foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC). Após a optimização das condições experimentais, utilizámos 1,2-dicloroetano (DCE) como solvente para todas as porfirinas estudadas excepto para os corantes **2** e **3**, que devido a problemas de solubilidade, foram estudados em THF. As concentrações utilizadas variaram entre 1 e 0.5 mM. Utilizou-se como electrólito de suporte, hexafluorofosfato de tetrabutílamónio ( $\text{TBAPF}_6$ ) na concentração de 0.1M. Foram utilizados um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo (área = 1mm), um eléctrodo de referência de calomelanos (SCE) e um fio de platina como contra-eléctrodo. Antes de adquirir um voltamograma, expurgou-se a solução com árgon durante 5 minutos. As medidas foram efectuadas à temperatura ambiente.

Para todos os corantes estudados foram obtidos 2 picos reversíveis de oxidação, excepto para os compostos di-substituídos **2** e **3** que apresentaram dois picos de oxidação *quasi*-reversíveis. Na redução, a **TPP** foi o único composto que apresentou 2 picos catódicos bem resolvidos. Os restantes compostos estudados apresentaram 2 picos mas um deles mal resolvido e *quasi*-reversível (compostos **1** e **1a**), somente um pico *quasi*-reversível (compostos **1b** e **4**), ou então um pico irreversível (compostos **2** e **3**).

**Tabela 3.1.** Propriedades espectroscópicas das porfirinas e metaloporfirinas carboxiladas.

Sensibilizador	Absorção <sup>(a)</sup>				Fluorescência <sup>(b)</sup>				$\tau_s$ (ns) <sup>(b)</sup>	
	B(0-0)	Q <sub>x</sub> (0-0)	Q <sub>x</sub> (1-0)	Q <sub>y</sub> (0-0)	Q <sub>y</sub> (1-0)	Q(0-0)	Q(0-1)	E <sub>s</sub> <sup>(c)</sup> (eV)		$\Phi F$ <sup>(b)</sup>
<b>TPP</b>	418 (2.72x10 <sup>-5</sup> )	514 (1.81x10 <sup>-4</sup> )	548 (1.24x10 <sup>-4</sup> )	592 (1.02x10 <sup>-4</sup> )	650 (9.62x10 <sup>-5</sup> )	653	718	1.91	0.11	12.6
<b>TPPCOOH</b>	418 (2.8x10 <sup>-5</sup> )	514 (1.3x10 <sup>-4</sup> )	556 (7.5x10 <sup>-5</sup> )	591 (4.0x10 <sup>-5</sup> )	648 (3.4x10 <sup>-5</sup> )	650	716	1.92	0.088	10.0
<b>1</b>	418 (3.6x10 <sup>-5</sup> )	515 (1.3x10 <sup>-4</sup> )	550 (6.4x10 <sup>-5</sup> )	589 (4.0x10 <sup>-5</sup> )	646 (3.1x10 <sup>-5</sup> )	650	715	1.92	0.085	10.0
<b>1a</b>	419 (2.4x10 <sup>-5</sup> )	550 (1.5x10 <sup>-4</sup> )	591 (4.8x10 <sup>-5</sup> )	---	---	603	658	2.07	0.040	1.7
<b>1b</b>	413 (1.7x10 <sup>-5</sup> )	528 (1.5x10 <sup>-4</sup> )	Ombro	---	---	---	---	2.35	---	---
<b>2</b>	418 (1.5x10 <sup>-5</sup> )	515 (6.5x10 <sup>-5</sup> )	550 (3.8x10 <sup>-5</sup> )	591 (2.0x10 <sup>-5</sup> )	648 (1.8x10 <sup>-5</sup> )	652	715	1.91	0.079	10.0
<b>3</b>	418 (2.8x10 <sup>-5</sup> )	514 (1.3x10 <sup>-4</sup> )	556 (7.5x10 <sup>-5</sup> )	591 (4.0x10 <sup>-5</sup> )	648 (3.8x10 <sup>-5</sup> )	652	716	1.91	0.063	9.3
<b>4</b>	413 (3.3x10 <sup>-5</sup> )	538 (1.9x10 <sup>-4</sup> )	Ombro	---	---	---	---	2.31	---	---
<b>5</b>	412 (1.7x10 <sup>-5</sup> )	529 (1.2x10 <sup>-4</sup> )	Ombro	---	---	---	---	2.35	---	---

(a) Os coeficientes de absorptividade molar ( $\epsilon$ ) de **TPPCOOH**, **1**, **1a**, **1b**, **4** e **5** foram obtidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **2** e **3** em THF e **TPP** em tolueno.

(b) A fluorescência em estado estacionário e os tempos de vida de fluorescência ( $\tau$ ) foram medidos em etanol excepto **1a** e **1b** que foram obtidos em THF. (c) A energia de estado singuleto foi obtida a partir do cruzamento da última banda Q do espectro de absorção com a primeira banda Q do espectro de emissão, excepto para os compostos **1b**, **4** e **5** cujas E<sub>s</sub> foram estimadas a partir do máximo da banda Q de menor energia.

Os valores obtidos para os potenciais de oxidação e redução encontram-se na Tabela 3.2. Apresentam-se somente o primeiro potencial de oxidação ( $E^0_{ox}$ ) e o primeiro potencial de redução ( $E^0_{red}$ ), uma vez que são estes os processos electroquímicos mais determinantes para o funcionamento de uma DSSC. Da análise da tabela podemos inferir que a **TPPCOOH** apresenta um desvio anódico de 0.12 V do primeiro pico de oxidação relativamente ao mesmo pico para a **TPP**. Já o desvio catódico encontrado para o primeiro potencial de redução da **TPPCOOH** é quase negligenciável (0.02 V). A introdução de um espaçador entre o anel fenílico e o grupo -COOH (**1**), aproximou os potenciais de oxidação e redução para valores quase semelhantes aos obtidos para a **TPP**. No entanto, a introdução de mais um grupo carboxílico com espaçador num fenilo adjacente (**2**) ou num fenilo oposto (**3**) alterou significativamente os potenciais de oxidação e redução relativamente ao composto **1**. Para o composto **2** encontrou-se um desvio anódico de 0.24 V, para o primeiro potencial de oxidação, relativamente ao mesmo processo electroquímico para o composto **1**. Na redução, verificou-se um desvio catódico no primeiro pico de redução de 0.15 V relativamente ao composto **1**. Um comportamento semelhante foi encontrado para o composto **3**, mas neste caso o desvio anódico de  $E^0_{ox}$  foi menor que o anterior (0.17 V), e o desvio catódico de  $E^0_{red}$  muito semelhante ao anterior (0.16 V). A introdução de níquel na porfirina **1**, (**1b**) não alterou significativamente o potencial de oxidação (desvio anódico de 0.04 V), sendo que, a introdução de zinco (**1a**) provocou um desvio significativo para valores mais negativos (0.19 V) do primeiro potencial de oxidação, relativamente ao corante **1**. Na redução encontrou-se um desvio catódico para ambos complexos, com um desvio de 0.11 V para o complexo de níquel (**1b**) e bastante maior para o complexo de zinco (**1a**) que se deslocou 0.20 V para valores mais negativos. Não foram encontrados desvios significativos do complexo de níquel da porfirina  $\beta$ -substituída, **4**, relativamente ao complexo **1b** *meso*-aril substituído. Este facto significa que a ligação directa do espaçador ao anel não perturba de forma significativa o sistema  $\pi$  conjugado do macrociclo. Esta observação está em concordância com o espectro de absorção UV-Vis, que também não foi significativamente afectado pelo facto do espaçador se encontrar ligado na posição  $\beta$ -pirrólica do macrociclo (**4**) ou na posição 4 do fenilo (**1b**).

**Tabela 3.2.** Propriedades electroquímicas de porfirinas e metaloporfirinas.

Sensibilizador	$E_{\text{red}}^0$ (a) (V)	$E_{\text{ox}}^0$ (a) (V)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (V) <sup>(b)</sup>	$E_{\text{ox}}^{0*}$ (c) (V)	$\Delta G_{\text{CS}}$ <sup>(d)</sup> (eV)	$\Delta G_{\text{reg}}$ <sup>(e)</sup> (eV)
<b>TPP</b>	-1.23	0.98	2.21	-0.93	-0.19	-0.72
<b>TPPCOOH</b>	-1.21	1.10	2.31	-0.82	-0.08	-0.84
<b>1</b>	-1.22	0.98	2.20	-0.92	-0.18	-0.72
<b>1a</b>	-1.42	0.79	2.21	-1.28	-0.54	-0.53
<b>1b</b>	-1.33	1.02	2.35	-1.33	-0.54	-0.76
<b>2</b>	-1.07 <sup>(f)</sup>	1.22	2.29	-0.69	0.05	-0.96
<b>3</b>	-1.06 <sup>(f)</sup>	1.15	2.21	-0.76	-0.02	-0.89
<b>4</b>	-1.27	1.00	2.34	-1.31	-0.57	-0.74

(a) Vs SCE.; (b)  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0$  (c)  $E_{\text{ox}}^{0*} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{S}}$  (d) Exergonicidade para injeção electrónica do estado excitado singuleto ( $E_{\text{ox}}^{0*}$ ) para a BC do  $\text{TiO}_2$  (-0.74 V vs SCE); (e) Exergonicidade para a regeneração do radical catião da porfirina ( $E_{\text{ox}}^{0*}$ ) pelo par redox  $\text{I}^+/\text{I}_3^-$  (+0.26 V vs NHE); (f) Nos processos irreversíveis os potenciais foram estimados pelos potenciais de pico catódico,  $E_{\text{PC}}$ .

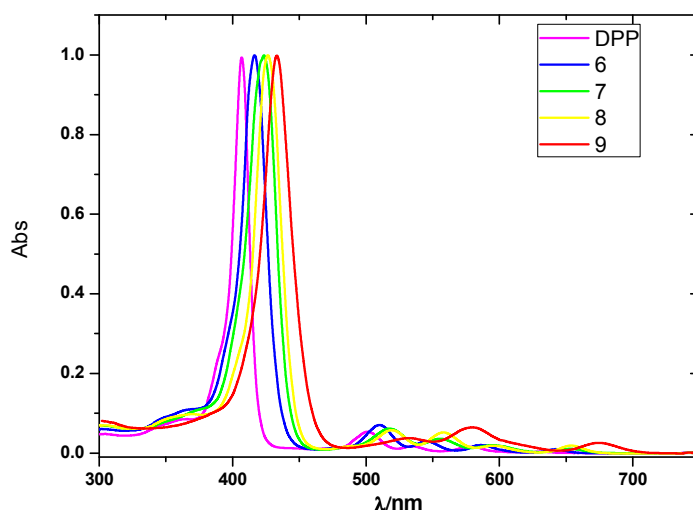
A injeção electrónica a partir dos corantes adsorvidos para a banda de condução do semiconductor, assim como a regeneração do radical catião da porfirina pelo par redox  $\text{I}^+/\text{I}_3^-$ , só poderá ocorrer se existir uma exergonicidade apropriada. No sentido de estimar esses valores, calculámos os potenciais de oxidação do estado excitado ( $E_{\text{ox}}^{0*}$ ) a partir do primeiro potencial de oxidação ( $E_{\text{ox}}^0$ ) e da energia do estado singuleto excitado ( $E_{\text{S}}$ ), Tabela 3.2. Com este valor, e sabendo o valor do potencial para a BC do  $\text{TiO}_2$  (-0.74 V vs SCE),<sup>21,22</sup> calculámos a exergonicidade para a injeção electrónica,  $\Delta G_{\text{CS}}$ , Tabela 3.2. O cálculo da exergonicidade para a regeneração do corante pelo par redox presente no electrólito ( $\Delta G_{\text{reg}}$ ), foi também estimado a partir do primeiro potencial de oxidação ( $E_{\text{ox}}^0$ ) e do valor do potencial do par redox  $\text{I}^+/\text{I}_3^-$  (0.26 V vs SCE).<sup>21,22</sup> Os valores estimados para a regeneração do radical catião da porfirina, são termodinamicamente favoráveis para todos os corantes, no entanto para a injeção electrónica os complexos metálicos **1a**, **1b** e **4** são os que apresentam valores mais elevados (superiores -0.5 V) e, portanto, os mais favoráveis para a injeção na BC do  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3. Estudos fotofísicos de porfirinas não simétricas *meso*-substituídas

As porfirinas não-simétricas *meso*-substituídas cuja síntese foi apresentada e discutida no Capítulo 2 desta dissertação, foram caracterizadas fotofisicamente. A Tabela 3.3 resume

os dados obtidos de absorção UV-Vis e fluorescência para as porfirinas **6-11** e **DPP**. Apresentam-se também os tempos de vida do estado singuleto para as porfirinas derivadas de ácidos carboxílicos, **10** e **11**. Os estudos fotofísicos para as porfirinas **6-9** e **DPP** foram efectuados em tolueno, enquanto os estudos para as porfirinas derivadas de ácido carboxílico, **10** e **11**, foram estudadas em THF devido à sua insolubilidade em tolueno. Na gama de concentrações em que as soluções foram preparadas ( $2 \times 10^{-6}$  –  $1 \times 10^{-4}$  M) verificou-se a obediência à lei de Beer-Lambert, não se observando qualquer evidência de agregação.

Está bem estabelecido que a intensidade relativa das bandas Q do espectro de absorção de compostos porfirínicos, depende directamente da energia das orbitais HOMO e LUMO e do tipo de grupo substituinte no macrociclo.<sup>1,4,5</sup> A baixa simetria dos compostos **6-9** causa uma mudança significativa na intensidade relativa das bandas Q. Além disso, observa-se um notável desvio para o vermelho devido à extensão da conjugação do sistema aromático que é mais pronunciado quando o grupo etoxicarbonil vinil se encontra directamente ligado nas posições *meso* do macrociclo porfirínico (**7** e **9**), figura 3.8. O fenómeno de extensão de conjugação reflecte-se no valor das energias de estado singuleto ( $E_s$ ) dos compostos **6-11**, obtidas a partir da intersecção dos espectros normalizados de absorção e emissão de fluorescência, que são sempre inferiores ao valor obtido para a **DPP**, Tabela 3.3.



**Figura 3.8.** Espectros normalizados de absorção UV-Vis de **DPP** e **6-9**, obtidos a 20°C em tolueno.

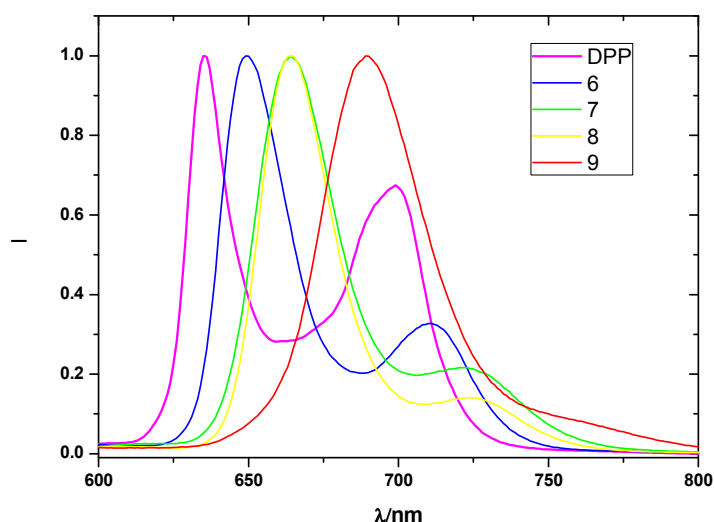


**Tabela 3.3.** Dados espectroscópicos obtidos para os compostos **6-11** <sup>a)</sup>

Sensibilizador	Absorção			Fluorescência			Desvio de Stokes /nm	$\Phi F$	$\tau_s$ (ns)		
	B(0-0)	Q <sub>x</sub> (0-0)	Q <sub>x</sub> (1-0)	Q <sub>y</sub> (0-0)	Q <sub>y</sub> (1-0)	Q(0-0)				Q(0-1)	E <sub>s</sub> /eV
<b>DPP</b>	407 (6.6x10 <sup>5</sup> )	501 (3.4x10 <sup>4</sup> )	534 (9.5x10 <sup>3</sup> )	576 (9.6x10 <sup>3</sup> )	631 (2.5x10 <sup>3</sup> )	635	699	1.95	4	0.09	---
<b>6</b>	416 (3.0x10 <sup>5</sup> )	510 (1.8x10 <sup>4</sup> )	546 (7.8x10 <sup>3</sup> )	586 (5.5x10 <sup>3</sup> )	642 (2.8x10 <sup>3</sup> )	649	710	1.92	7	0.09	---
<b>7</b>	421 (2.4x10 <sup>5</sup> )	516 (1.1x10 <sup>4</sup> )	554 (7.1x10 <sup>3</sup> )	593 (4.0x10 <sup>4</sup> )	651 (2.2x10 <sup>3</sup> )	664	722	1.84	13	0.07	---
<b>8</b>	427 (2.8x10 <sup>5</sup> )	520 (1.5x10 <sup>4</sup> )	558 (1.3x10 <sup>4</sup> )	596 (5.1x10 <sup>3</sup> )	654 (5.3x10 <sup>3</sup> )	664	714	1.89	10	0.13	---
<b>9</b>	431 (2.3x10 <sup>5</sup> )	531 (7.8x10 <sup>3</sup> )	578 (1.4x10 <sup>4</sup> )	ombro	673 (5.6x10 <sup>3</sup> )	689	ombro	1.82	16	0.06	---
<b>10</b>	417 (2.7x10 <sup>5</sup> )	513 (1.3x10 <sup>4</sup> )	550 (7.2x10 <sup>3</sup> )	591 (4.3x10 <sup>3</sup> )	649 (2.3x10 <sup>3</sup> )	658	716	1.90	11	0.06	7.5
<b>11</b>	426 (2.7x10 <sup>5</sup> )	527 (1.0x10 <sup>4</sup> )	571 (1.6x10 <sup>4</sup> )	ombro	669 (6.5x10 <sup>3</sup> )	684	ombro	1.84	16	0.05	5.6

a) Os dados espectroscópicos das porfirinas **DPP** e **6-9** foram obtidos em tolueno e os dados para as porfirinas **10-11**, foram obtidos em THF.

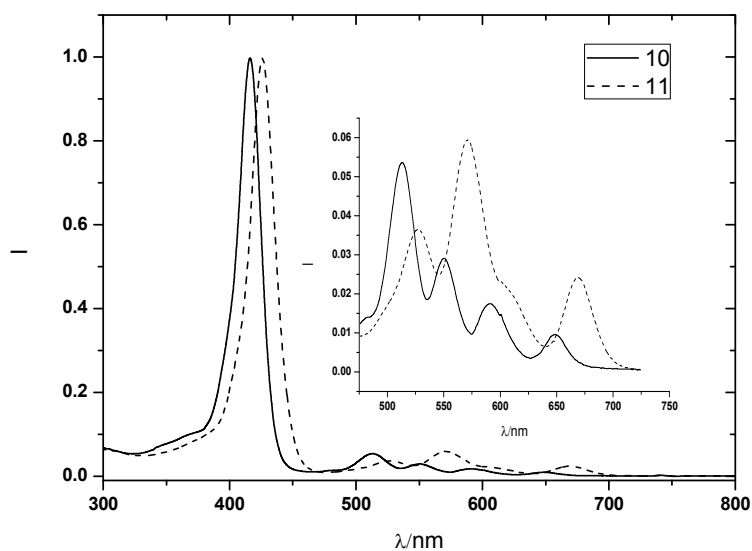
Na figura 3.9 apresentam-se os espectros de emissão de fluorescência da **DPP** e das porfirinas **6-9**. Mais uma vez, verifica-se um significativo desvio para o vermelho com o aumento de conjugação, com um desvio de Stokes pequeno e o espectro de fluorescência é uma boa imagem no espelho do espectro de absorção. Os dados obtidos a partir da absorção e fluorescência indicam que é possível aumentar a absorção de luz na zona do vermelho, sem alterar a natureza do estado excitado. Como consequência do aumento de conjugação, a banda de absorção de energia mais baixa (631 nm) para a **DPP** é deslocada cerca de 40 nm para o vermelho, relativamente ao composto **9** (673 nm), com um concomitante aumento de absorptividade molar de um factor de 2.2. Estas propriedades são muito interessantes, no entanto para que estes compostos possam ser utilizados como corantes em DSSCs, será necessária a presença de grupos ancorantes e a solubilidade em solventes mais apropriados para a adsorção em  $\text{TiO}_2$ .



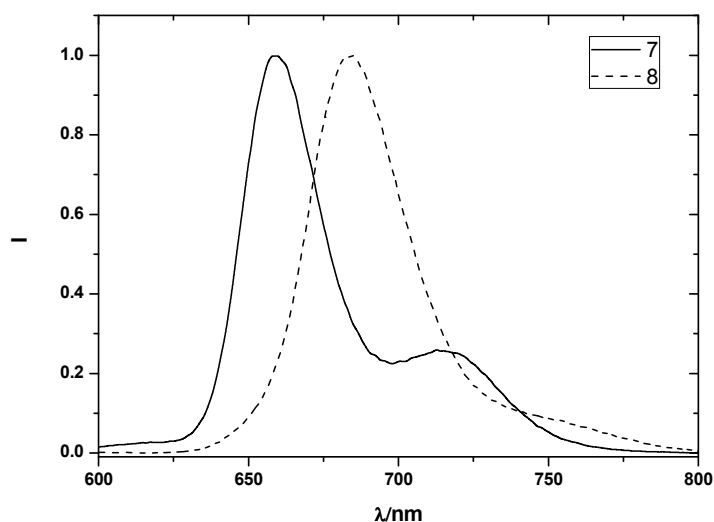
**Figura 3.9.** Espectro normalizados de emissão de fluorescência de **DPP** e **6-9** a 20 °C em tolueno ( $\lambda_{\text{ex}} = 418$  nm).

Tal como foi descrito no Capítulo 2, a hidrólise em meio básico dos ésteres dos corantes **7** e **9**, forneceram com elevado rendimento as porfirinas carboxiladas **10** e **11**. Os espectros UV-Vis e a luminescência em estado estacionário destes compostos foi obtidos em THF e verifica-se que estas apresentam uma espectroscopia muito semelhante aos ésteres **7** e **9** a partir dos quais foram obtidos, tal como se pode observar nas Figuras 3.10 e 3.11 e Tabela 3.3. Além dos dados espectroscópicos de absorção e emissão de fluorescência

de **10** e **11**, foram também medidos para estes compostos os tempos de vida do estado singuleto que se encontram na Tabela 3.3. Os decaimentos obtidos foram bem ajustados a uma monoexponencial, tendo-se obtido tempos de vida típicos para porfirinas *meso*-substituídas não metaladas.<sup>23,20</sup> Não se observou, para os corantes carboxilados **10** e **11** agregação em THF até concentrações de  $1 \times 10^{-4}$  M.



**Figura 3.10.** Espectros normalizados de absorção UV-Vis de **10** e **11**, obtidos a 20 °C em THF.



**Figura 3.11.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência de **10** e **11**, obtidos a 20 °C em THF ( $\lambda_{ex} = 418$  nm).

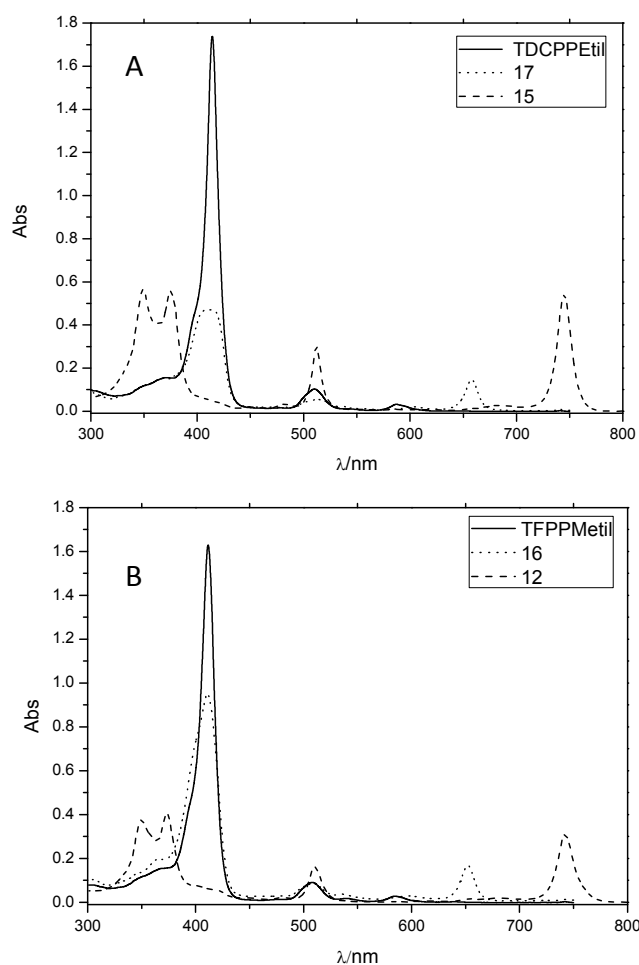
Estruturalmente, as porfirinas **10** e **11** possuem um e dois grupos ancorantes, respectivamente. A porfirina **10** é assimétrica e pode vectorizar a injeção do electrão da porfirina para as nanopartículas de dióxido de titânio. A porfirina **11** apresenta uma intensa banda de absorção (669 nm) desviada para a zona do vermelho do espectro de absorção. Adicionalmente, estas porfirinas não apresentam muita tendência para agregar. Os principais obstáculos no desenvolvimento de corantes para DSSCs são a estabilidade de longo termo, a agregação das moléculas de corante, a fraca absorção no vermelho/NIR e a baixa direcionalidade do estado excitado. As porfirinas **10** e **11** podem ser *templates* moleculares adequados para resolver alguns dos obstáculos referidos anteriormente, contribuindo assim para a obtenção de estruturas moleculares adequadas para corantes em DSSCs.

### **3.4. Estudos fotofísicos (estado singuleto) de porfirinas, clorinas e bacterioclorinas sulfonamidas halogenadas**

Tal como já foi referido nesta Dissertação, compostos do tipo macrociclo tetrapirrólicos, nomeadamente porfirinas e hidroporfirinas (clorina e bacterioclorinas) são corantes bastante eficientes na absorção de luz na região do vermelho e NIR, onde a irradiação do sol sobre a Terra é mais intensa. As porfirinas e hidroporfirinas são de síntese acessível e podem ser obtidas em grande quantidade. Além da facilidade de síntese, corantes porfirínicos são bastante atractivos como corantes para DSSC, uma vez que são relativamente estáveis e exibem estados excitados com tempos de vida longos. A banda de absorção de menor energia de porfirinas do tipo *meso*-tetrafenilporfirinas absorve na região do vermelho do espectro de absorção. A redução de uma das unidades pirrólicas resulta na clorina cujo espectro se encontra desviado ainda mais para o vermelho relativamente à análoga porfirina e atinge mesmo o NIR nas *meso*- tetrafenilbacterioclorinas. Associado a este desvio batocrómico, verifica-se um concomitante aumento da quantidade de luz absorvida. Embora estas propriedades sejam extremamente importantes para as aplicações em DSSCs, não se encontram na literatura estudos sistemáticos que relacionem a absorção de luz destes compostos com os seus tempos de vida do estado singuleto excitado.

O primeiro estado metaestável formado após a excitação de tetrafenilporfirinas e seus derivados é um estado singlete. O tempo de vida deste estado controla a eficiência dos eventos fotoquímicos subsequentes. A adequação de corantes para a absorção de luz depende do tempo de vida de seus estados excitados.

De acordo com a “*energy gap law*”,<sup>24</sup> quando diminui a energia do estado excitado singlete de menor energia e o máximo da banda de emissão de fluorescência é deslocado para o NIR, a constante de velocidade de conversão interna deve aumentar e o tempo de vida do estado singlete de menor de energia deve diminuir. Além disso, a equação de Strickler-Berg<sup>25</sup> para processos radiativos, mostra que, aumentando a intensidade da banda de absorção, que aumenta da porfirina para a bacterioclorina, o tempo de vida do estado singlete deve diminuir. Finalmente, o cruzamento intersistemas para o estado tripleto excitado é reforçado por um efeito átomo pesado interno, que é particularmente evidente quando os átomos de halogénio estão presentes nas posições *orto* dos substituintes fenilo das posições *meso* do macrociclo.<sup>14</sup> Assim, embora tenha sido demonstrado o aumento de estabilidade de derivados de porfirinas, clorinas e bacterioclorinas com a introdução de átomos de flúor ou cloro nas posições orto referidas, de acordo com a *energy gap law*, com a equação de Strickler-Berg e com o efeito do átomo pesado, poder-se-ia antecipar que as bacterioclorinas halogenadas deveriam ter tempos de estado singlete muito curtos. A série de porfirinas (**TFPPMetil**, **TDCPPEtil**), clorinas (**16**, **17**) e bacterioclorinas (**12**, **15**) sulfonamidas halogenadas sintetizadas nos capítulo 2 desta Dissertação, permitem obter informação sobre as constantes de velocidade de conversão interna radiativa, de cruzamento intersistemas, e como estes parâmetros verificam as previsões das teorias referidas. Iniciámos os estudos fotofísicos pela obtenção dos espectros de absorção UV-Vis-NIR. Os espectros de soluções de 5µM em metanol dos corantes fluorados (**TFPPMetil**, **16** e **12**) e diclorados (**TDCPPEtil**, **17** e **15**) apresentam-se na figura 3.12. A substituição dos átomos de F ou H por Cl, não altera significativamente a forma do espectro. O deslocamento da banda de absorção de menor energia de  $\lambda_{\max}=639$ ; 646 nm (**TFPPMetil**; **TDCPPEtil**) nm nas porfirinas, para  $\lambda_{\max}=652$ ; 658 nm (**16**, **17**) nas clorinas e  $\lambda_{\max}=741$ ; 745 nm (**12**, **15**) nas bacterioclorinas deve-se à distorção do macrociclo que destabiliza a orbital HOMO, como esperado.

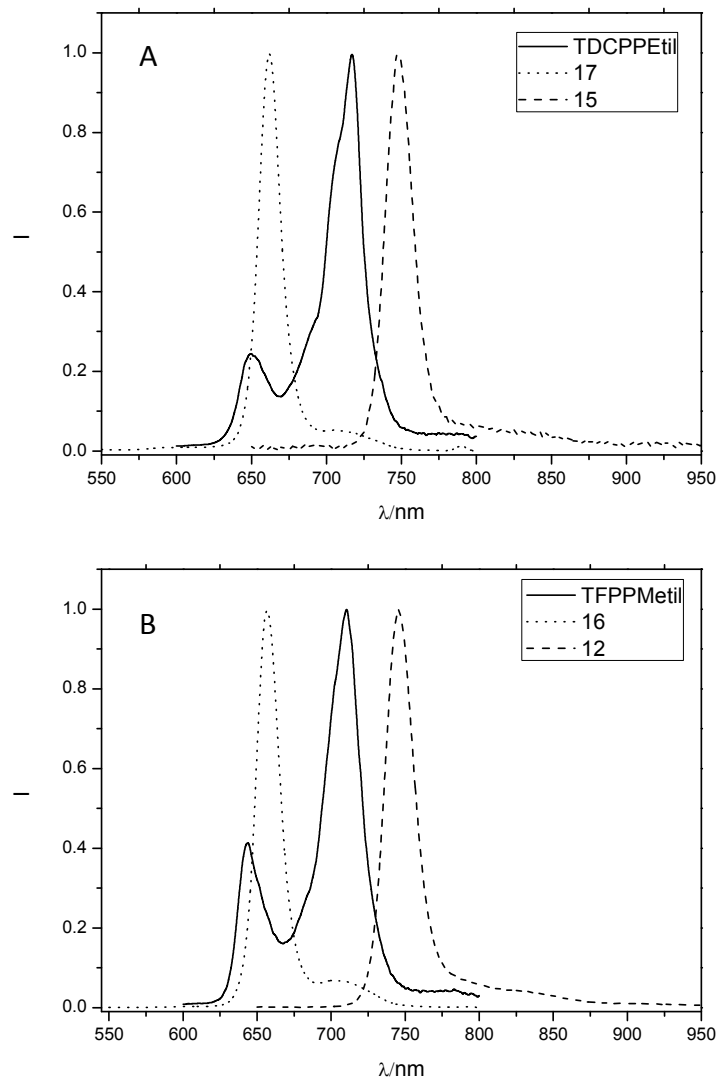


**Figura 3.12.** Espectros de absorção UV-VIS-NIR de soluções dos corantes diclorados (A) e monofluorados (B) 5  $\mu\text{M}$  em metanol.

As intensidades relativas das bandas, 1:43:78 (corantes monofluorados) ou 1:39:180 (corantes diclorados), aumentam com o progressivo aumento do grau de redução do macrociclo de porfirina, a clorina, até bacterioclorina. O aumento do coeficiente de absorptividade molar de  $\epsilon \approx 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  na porfirina para  $\epsilon \approx 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , na bacterioclorina é devido à diminuição de simetria que leva ao levantamento da degenerescência das transições ópticas entre o par de orbitais HOMO e LUMO presentes nas porfirinas.

Os espectros de fluorescência em estado estacionário foram obtidos em soluções de metanol e encontram-se na Figura 3.13. A fluorescência é uma boa imagem no espelho da absorção e os valores dos desvios de Stokes são pequenos, tal como se pode encontrar na

Tabela 3.4. Os rendimentos quânticos de fluorescência, foram calculados e medidos relativamente a padrões que emitem na mesma gama de comprimentos de onda, são muito mais baixos para os compostos diclorados do que para os compostos monofluorados (Tabela 1). Este resultado é consistente com a presença de átomos de Cl que aumentam a conversão intersistemas via efeito de átomo pesado. A conversão intersistemas é o processo dominante de decaimento dos estados singuleto em corantes porfirínicos diclorados.<sup>14</sup> A intensidade de fluorescência de clorinas é mais elevada que a das correspondentes porfirinas e bacterioclorinas. É notável, no entanto, a baixa emissão de fluorescência das bacterioclorinas, que apresentam uma absorvância muito elevada na zona no NIR. A intersecção entre os espectros normalizados de absorção e emissão, fornecem uma boa medida da energia do estado singuleto ( $E_s$ ). Este método foi utilizado na obtenção das energias que se apresentam na Tabela 3.4. A energia dos corantes diclorados é ligeiramente mais baixa que a dos corantes monofluorados, o que é expectável pelo presença dos dois átomos de Cl, que são fortemente electro-atractores e que torna os compostos mais resistentes à oxidação e em contrapartida, mais fáceis de reduzir. Na verdade, está bem estabelecido na literatura que átomos de Cl ou F substituídos nas posições *orto* dos grupos fenilo, provocam uma diminuição substancial do rendimento quântico de degradação de bacterioclorinas,<sup>26</sup> dando grande atractividade a este tipo de compostos para aplicações fotoquímicas. A diferença entre os potenciais de oxidação e redução está relacionada com a energia do estado singuleto de tetrafenilporfirinas, clorinas e bacterioclorinas.<sup>8</sup> Estudos electroquímicos de alguns destes compostos foram efectuados e serão discutidos mais adiante.



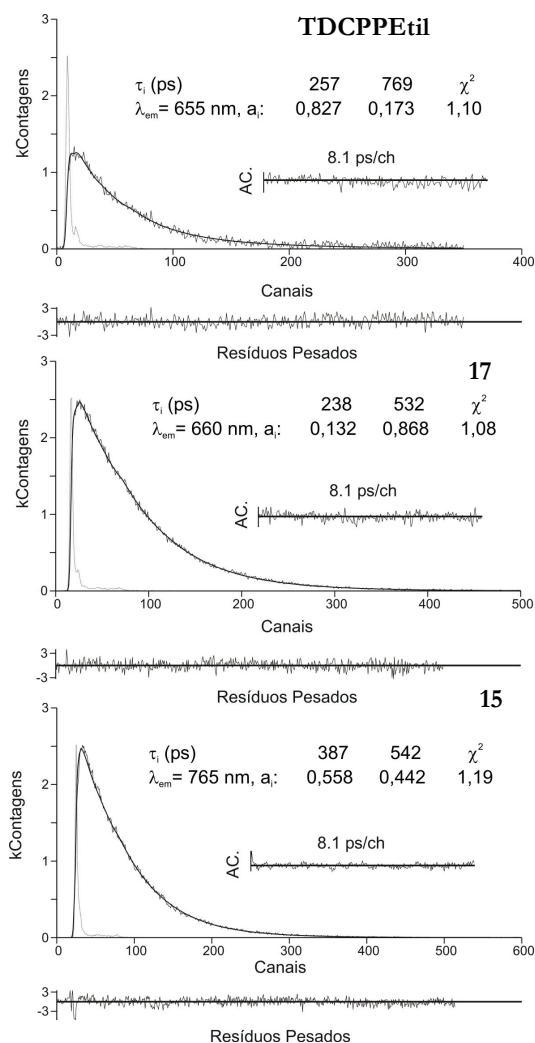
**Figura 3.13.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos compostos diclorados e (A) e monofluorados (B) em metanol, obtidos com excitação a 418 nm para porfirinas e clorinas e a 738 nm para bacterioclorinas.



**Tabela 3.4.** Dados espectroscópicos e fotofísicos para as porfirinas, clorinas e bacterioclorinas em metanol.

Sensibilizador	Absorção				Fluorescência				$\Phi_F$	$K_F$ $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$K_{Sb}$ $\times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$E_s/eV$	Desvio de Stokes $/\text{cm}^{-1}$	$\tau_s^{(a)}$ $/ns,$ $(\%)$
	$B(0-0)$	$Q_x(1-0)$	$Q_x(0-0)$	$Q_y(1-0)$	$Q_y(0-0)$	$Q(0-0)$	$Q(0-1)$	$A_{max}/nm$						
<b>TFPPMctil</b>	---	411 ( $3.3 \times 10^5$ )	507 ( $1.8 \times 10^4$ )	538 ( $3.5 \times 10^3$ )	584 ( $5.5 \times 10^3$ )	639 ( $7.9 \times 10^2$ )	644	709	0.096	9.8	2.8	1.93	121.5	9.8
<b>16</b>	---	411 ( $1.9 \times 10^5$ )	509 ( $1.7 \times 10^4$ )	535 ( $7.4 \times 10^3$ )	597 ( $5.7 \times 10^3$ )	652 ( $3.4 \times 10^4$ )	657	701	0.396	43	16	1.89	92.7	9.3
<b>12</b>	349 ( $7.6 \times 10^4$ )	372 ( $8.1 \times 10^4$ )	---	509 ( $3.2 \times 10^4$ )	---	741 ( $6.2 \times 10^4$ )	745	---	0.129	36	21	1.67	72.5	3.6
<b>TDCPPEtil</b>	---	414 ( $3.5 \times 10^5$ )	510 ( $2.1 \times 10^4$ )	ombro	587 ( $6.7 \times 10^3$ )	646 ( $6.1 \times 10^2$ )	655	716	0.003	11.1 – 3.8	3.3	1.91	212.7	0.26, (62%) 0.77, (38%)
<b>17</b>	---	411 ( $9.4 \times 10^4$ )	511 ( $1.1 \times 10^4$ )	536 ( $4.5 \times 10^3$ )	603 ( $4.2 \times 10^3$ )	658 ( $2.9 \times 10^4$ )	662	705	0.028	117 – 53	15	1.92	73.8	0.24, (6%) 0.53, (94%)
<b>15</b>	349 ( $1.1 \times 10^5$ )	375 ( $1.1 \times 10^5$ )	---	512 ( $6.1 \times 10^4$ )	---	745 ( $1.1 \times 10^5$ )	747	---	0.013	33 - 24	36	1.66	38.3	0.39, (47%) 0.54, (53%)

(a) Entre parêntesis encontra-se a contribuição (em percentagem) de cada tempo de decaimento relativamente ao decaimento total, quando os decaimentos experimentais são melhor ajustados com uma lei bi-exponencial.



**Figura 3.14.** Decaimentos de fluorescência dos compostos diclorados com excitação a  $\lambda_{exc} = 423$  nm para a porfirina e clorina e  $\lambda_{exc} = 395$  nm para a bacterioclorina, obtidos à temperatura ambiente em soluções de metanol. Os resíduos pesados e valor de  $\chi^2$  foram também incluídos. A linha tracejada em cada decaimento corresponde à função de resposta instrumental.

Os decaimentos de fluorescência foram medidos no máximo do comprimento de onda de emissão e apresentam-se na Tabela 3.4. Os decaimentos adquiridos para os compostos monofluorados ajustam-se a uma mono-exponencial, enquanto os decaimentos obtidos para os compostos diclorados, são melhor ajustados a uma lei bi-exponencial (Figura 3.14, Tabela 3.4). A bi-exponencialidade destes decaimentos irá ser discutida mais adiante, nesta Dissertação.

Partindo dos tempos de vida ( $\tau_s$ ) e do rendimento quântico de fluorescência, obtém-se a constante radiativa de fluorescência

$$k_F = \frac{\Phi_F}{\tau_s} \quad (1)$$

cujos valores se apresentam na Tabela 3.4 e pode-se verificar que a constante de velocidade radiativa para as clorinas é superior à encontrada para as bacterioclorinas. Este fenómeno pode ter duas explicações, as clorinas possuem uma invulgar constante de velocidade radiativa ou as bacterioclorinas possuem uma constante radiativa muito baixa. Um estudo mais aprofundado destes fenómenos pode ser obtido comparando as constantes radiativas obtidas experimentalmente com as constantes radiativas obtidas pela equação de Strickler-Berg.<sup>25</sup>

$$k_{\text{SB}} = \frac{8 \times 2303 \pi c}{N_A} n_D^2 \langle \bar{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} = 2.88 \times 10^{-9} n_D^2 \langle \bar{\nu}^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \quad (2)$$

onde

$$\langle \bar{\nu}^{-3} \rangle^{-1} = \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu}} \quad (3)$$

e  $F(\bar{\nu})$  é a distribuição da intensidade de fluorescência molecular (*i.e.* o seu espectro). Quando a fluorescência é a imagem no espelho da absorção,  $k_{\text{SB}}$  pode ser comparado com  $k_{\text{F}}$ . Calculámos as constantes radiativas com a equação de Strickler-Berg para os compostos clorados e fluorados e os resultados encontram-se na Tabela 3.4. De acordo com a equação de Strickler-Berg, esperava-se que as constantes radiativas aumentassem da porfirina para a clorina e bacterioclorina., no entanto o que se verifica é um aumento da porfirina para a clorina e uma diminuição da clorina para a bacterioclorina. Por exemplo, a relação entre as constantes calculadas é de 1:5.7:7.5 na série dos compostos monofluorados de porfirina:clorina:bacterioclorina, enquanto as intensidades relativas observadas experimentalmente são de 1:4.4:3.7. Assim, concluímos que a bacterioclorina é menos fluorescente do que seria de esperar pela sua espectroscopia, enquanto o aumento da constante de velocidade radiativa da porfirina para a clorina está em boa concordância com as previsões teóricas. A constante não radiativa para a conversão interna de  $S_1$  para  $S_0$  pode ser estimada a partir do rendimento quântico do estado tripleto ( $\Phi_{\text{T}}$ ) e das seguintes relações

$$k_{\text{ic}} = \frac{\Phi_{\text{ic}}}{\tau_{\text{S}}} \quad (4)$$

$$\Phi_{\text{ic}} = 1 - \Phi_{\text{T}} - \Phi_{\text{F}} \quad (5)$$

A presença de 8 átomos de cloro nos grupos fenilo ligados ao carbono *meso* do macrociclo aumenta a constante de conversão intersistemas levando  $\Phi_{\text{T}} \approx 1$ .<sup>13,27,28</sup> O valor de

$\Phi_{ic}$  para estas moléculas é pequeno e sujeito a grandes erros. Por outro lado, em compostos difluorados a conversão interna compete com cruzamento intersistemas,<sup>27,28,13</sup> e espera-se que o mesmo fenómeno se verifique em compostos monofluorados. Na tabela 3.5 encontram-se reunidos dados obtidos da literatura e medidos experimentalmente por nós, relativos aos estados singuleto de tetrafenilporfirinas, clorinas e bacterioclorinas. O  $\Phi_{ic}$  para a **TFPPMetil** deve encontrar-se entre a **TPP** e a **TDFPP**, e o seu valor estimado é  $\Phi_{ic} \approx 0.13$ . O rendimento de  $\Phi_F$  nas clorinas não deixa muito espaço para a conversão interna, no entanto este fenómeno volta a ganhar relevância nas bacterioclorinas. Uma avaliação mais quantitativa da conversão interna nestes compostos pode ser interpretada utilizando a *energy gap law*.<sup>24</sup>

**Tabela 3.5.** Propriedades do estado singuleto de tetrafenilporfirinas, clorinas e bacterioclorinas.

Sensibilizador	$\tau_s$ , ns	$\Phi_F$	$\Phi_T$	$\Phi_{ic}$	$S_1$ , kcal/mol
TPP <sup>a)</sup>	12.6 <sup>g)</sup>	0.10±0.1	0.73±0.10	0.17±0.10	44.0
TDFPP <sup>b)</sup>	---	0.069±0.015	>0.84	---	43.6
TFPPMetil <sup>c)</sup>	9.8	0.096	---	≈0.1±0.03	44.5
TDFPC <sup>b)</sup>	---	0.124±0.026	>0.85	---	43.6
16 <sup>c)</sup>	9.3	0.396	---	≈0.01±0.01	43.6
TDFPB <sup>d)</sup>	3.8 <sup>e)</sup>	0.103 <sup>g)</sup>	>0.78	---	38.4
12 <sup>c)</sup>	3.6	0.129	---	≈0.1±0.03	38.5
TDCPP	0.66 <sup>g)</sup>	0.005±0.002 <sup>c)</sup>	---	---	43.3 <sup>b)</sup>

a) Refs. <sup>8</sup> e <sup>13</sup> b) Ref. <sup>28</sup> c) Ver Tabela 3.4 . d) Ref. <sup>27</sup> e) Obtido em tolueno a 293 K,  $\lambda_{exc}$ = 395 nm, aquisição de fluorescência a 743 nm. f) Obtido em tolueno a 293 K,  $\lambda_{exc}$ = 734 nm, referência HITCI em etanol. g) Obtido em tolueno a 293 K,  $\lambda_{exc}$ = 423 nm, aquisição de fluorescência a 661 nm.

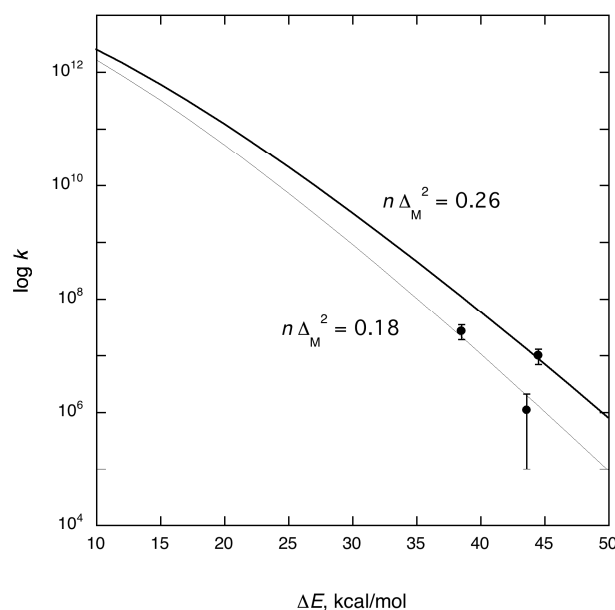
De acordo com Englman e Jortner<sup>24</sup>, a *energy-gap law* pode ser expressa como

$$k_{ic} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_M \Delta E}} \exp\left(-\frac{\gamma \Delta E}{\hbar\omega_M}\right) \quad (5)$$

Onde  $V$  representa o acoplamento electrónico entre os estados finais e iniciais,  $\Delta E$  a diferença entre a energia potencial, e  $\omega_M$  o modo de vibração de maior frequência que promove a transição entre dois estados (tipicamente um modo C-H e como tal,  $\hbar\omega_M \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). O parâmetro  $\gamma$  tem em conta a influência para o deslocamento relativo do parâmetro da curva de energia potencial na constante de transição,

$$\gamma = \ln \left( \frac{\Delta E}{n \frac{1}{2} \hbar \omega_M \Delta_M^2} \right) - 1 \quad (6)$$

onde se assume as  $n$  vibrações degeneradas no máximo de frequência  $\omega_M$  contribuem de igual modo para as mudanças na geometria  $\Delta_M$ . De forma a percebermos o papel do *energy gap* na constante de conversão interna, foi obtida a dependência de energia a partir da Eq (5) usando um factor de pré-energético de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  e valores de  $\gamma$  que favorecem a concordância entre as constantes calculadas e obtidas experimentalmente. Este factor de frequência é típico para a conversão interna em grandes moléculas aromáticas<sup>24,29</sup>. O valor de  $n\Delta_M^2$  obtido para a conversão interna em tetrafenilclorinas e bacterioclorinas é mais baixo que o valor obtido para as análogas porfirinas tal como se pode ver na Figura 3.15. Este valor pode ser interpretado devido à diminuição da soma dos deslocamentos dos modos de promoção da conversão interna na clorina e na bacterioclorina. Considerando que este modo é uma vibração C-H, tal como nas grandes moléculas aromáticas, será razoável assumir que a conversão interna se encontra impedida pela conversão de dois carbonos metínicos a carbonos metilénicos quando o macrociclo foi reduzido. O grupo  $-\text{CH}_2-$  origina uma menor contribuição para a conversão interna do que o grupo  $-\text{CH}=\text{}$ , presumivelmente por não estar integrado na conjugação aromática do cromóforo.



**Figura 3.15.** *Energy-gap law* calculada com valores do parâmetro  $\gamma$  que ajustam às constantes de conversão interna estimadas para **TFPPMetil, 16** e **12**, com um factor de frequência  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  e  $\hbar\omega_M \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

A substituição de quatro átomos de F e quatro átomos de H por oito átomos de Cl nas posições *orto* dos grupos fenilo levam a uma diminuição, numa ordem de grandeza dos tempos de vida dos estados singuleto. Este efeito de átomo pesado interno pode ser calculado como uma contribuição adicional ao factor proibido por spin ( $\chi$ ) que afecta o acoplamento electrónico. A análise de um vasto número de porfirinas poli-halogenadas levou à expressão seguinte<sup>14</sup>

$$\chi = \chi_0 \sum_{i=1}^n (1 + c \xi_i^2) \quad (7)$$

onde  $\chi_0$  é o factor não adiabático na ausência de um acoplamento spin-orbital significativo e  $c=2 \times 10^{-6}$  para o cruzamento inter-sistemas de  $S_1$  para  $T_1$  nestas moléculas. Utilizando os valores da literatura para H ( $\xi=0.24$ ), F ( $\xi=269$ ) e Cl ( $\xi=587$ ),<sup>11</sup> calculámos  $\chi(4H,4F)/\chi(8Cl) = 9.5$ . A concordância entre o efeito de átomo pesado calculado na constante de conversão inter-sistema e a diminuição no tempo de vida do estado singuleto deve-se à escolha de  $c=2 \times 10^{-6}$ , que foi optimizado para outras porfirinas poli-halogenadas. Isto significa que o cruzamento intersistemas em tetrafenilporfirinas, clorinas e bacterioclorinas sulfonamidas halogenadas é governado pelos mesmos factores que controlam as porfirinas poli-halogenadas simples.

Mencionámos acima que os tempos de vida do estado singuleto dos compostos monofluorados apresentam decaimentos mono-exponenciais, enquanto os decaimentos obtidos para os compostos diclorados são melhor ajustados com bi-exponenciais. A explicação trivial poderia ser a presença de impurezas que emitem no mesmo comprimento de onda de emissão de fluorescência para a porfirina, clorina ou bacterioclorina. Uma das possíveis contaminações poderia ocorrer aquando da síntese da porfirina precursora **TDCPP**, se existisse alguma contaminação de 2-clorobenzaldeído no 2,6-diclorobenzaldeído. Ainda que a contaminação fosse quase desprezável, poderia ter uma contribuição significativa na emissão de fluorescência uma vez que as porfirinas *orto*-halogenadas monocloradas são muito mais emissivas (cerca de uma ordem de grandeza superior)<sup>14,13</sup> que as correspondentes porfirinas *orto*-halogenadas dicloradas. Através de espectrometria de massa MALDI-TOF, não encontramos vestígios de um possível contaminante em **15** com a respectiva bacterioclorina monoclorada. Uma análise HPLC de **15**, foi comparada com a bacterioclorina monoclorada 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-N-etilsulfamoilfenil)bacterioclorina (**TCPBetil**) e não foi detectado qualquer vestígio de compostos monoclorado na amostra de **15**.

Uma explicação alternativa para justificar a bi-exponencialidade dos compostos diclorados poderá ser atribuída à presença de atropisómeros.<sup>30,31</sup> Os atropisómeros não têm tempo de equilibrar durante o curto tempo de vida do estado singuleto e levam ao decaimento observado. Não se espera que este fenómeno ocorra nos compostos monofluorados, uma vez que a barreira de rotação entre a ligação fenilo-macrocielo é menor e, por outro lado, o tempo de vida do estado singuleto é mais longo.

A hipótese é corroborada com o decaimento monoexponencial ( $\tau_s=0.66$  ns) de 5,10,15,20-tetraquis(2,6-diclorofenil)porfirina (**TDCPP**) medida por nós (Tabela 3.5) e também reportada na literatura,<sup>32</sup> que não possui atropisómeros.

Os tempos de vida de singuleto de tetrafenilporfirinas, clorinas e bacterioclorinas halogenadas podem ser relacionados com a sua estrutura molecular e espectroscopia usando a equação de Strickler-Berg, a *energy gap law* e o acoplamento spin-orbital. Estas ferramentas teóricas revelam que as bacterioclorinas são muito menos fluorescentes do que seria expectável pela sua forte absorção na região NIR e, portanto, apresentam uma baixa constante de radiativa de fluorescência. Adicionalmente, considerando a baixa energia dos estados singuleto de clorinas e bacterioclorinas, estas apresentam baixas constantes de velocidade de transições não-radiativas (conversão interna). As baixas constantes de fluorescência e conversão interna de bacterioclorinas originam um tempo de vida longamente notável para o estado singuleto destas moléculas. No entanto, o efeito de átomo pesado interno é moderadamente efectivo na aceleração de cruzamento inter-sistemas de  $S_1$  para  $T_1$  que é o canal dominante para o decaimento do estado singuleto para o composto **15**.

As bacterioclorinas podem ser muito interessantes como corantes para absorver na região do NIR. Foi demonstrado ao longo deste sub-capítulo que podem ter um tempo de vida de singuleto suficientemente longo para que possam ser utilizadas na conversão de energia solar, nomeadamente em DSSCs. A presença de grupos electroattractores nas bacterioclorinas aumenta a sua estabilidade,<sup>26</sup> que é uma característica crítica para a sua utilização em células solares e é esperado que possam fazer aumentar o seu potencial de oxidação. Embora cineticamente as bacterioclorinas possuam tempos de vida de estado singuleto razoavelmente longos, que lhes permite injectar electrões na banda de condução de  $TiO_2$ , importa também investigar se termodinamicamente isso é possível. A discussão dos dados da Tabela 3.2, indicou que a exergonicidade para a injeção de um electrão do estado  $S_1$  de um corante para banda de condução de  $TiO_2$  requer o conhecimento do potencial de oxidação do estado singuleto excitado,  $E_{ox}^0$  \*.

**Tabela 3.6.** Propriedades electroquímicas e exergonicidade para a transferência electrónica no TiO<sub>2</sub> da porfirina **TDCPPEtil**, da clorina **17** e da bacterioclorina **15**.

Sensibilizador	$E_{\text{red}}^0$ (a) (V)	$E_{\text{ox}}^0$ (a) (V)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (V) <sup>(b)</sup>	$E_s$ (V)	$E_{\text{ox}}^{0*}$ (c) (V)	$\Delta G_{\text{CS}}$ <sup>(d)</sup> (eV)	$\Delta G_{\text{reg}}$ <sup>(e)</sup> (eV)
<b>TPP</b>	-1.23	0.98	2.21	1.91	-0.93	-0.19	-0.72
<b>TDCPP</b> <sup>(f)</sup>	-1.19	1.13	2.32	1.92	-0.79	0.05	-0.53
<b>15</b>	-0.79	0.82	2.21	1.66	-0.84	-0.10	-0.56

(a) V vs SCE.; (b)  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0$  (c)  $E_{\text{ox}}^{0*} = E_{\text{ox}}^0 - E_s$  (d) Exergonicidade para injeção electrónica do estado excitado singuleto ( $E_{\text{ox}}^{0*}$ ) para a BC do TiO<sub>2</sub> (-0.74 V vs SCE); (e) Exergonicidade para a regeneração do radical catião da porfirina ( $E_{\text{ox}}^{0*}$ ) pelo par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (+0.26 V vs NHE). (f) Dados obtidos da ref. <sup>33</sup>.

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 3.6, verifica-se que a introdução de oito átomos de cloro nas posições *orto*-fenílicas da **TPP**, aumenta a resistência do macrociclo à oxidação em 0.15 V. Os cálculos obtidos para a exergonicidade, demonstram uma que a injeção de um electrão da **TDCPP** para a BC do TiO<sub>2</sub> não é termodinamicamente favorável. Todavia, quando se aumenta o grau de redução do macrocilo e se introduz quatro grupos sulfonamida nos anéis fenílicos, o potencial de oxidação da bacterioclorina **15** diminui para 0.82 V que torna termodinamicamente favorável a injeção electrónica na banda de condução do TiO<sub>2</sub>, assim como a regeneração do corante pelo par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. A medição do rendimento quântico de fotodegradação ( $\phi_{\text{pb}}$ ) em metanol permitiu obter um valor de  $6 \times 10^{-6}$ , <sup>26</sup> o que indica uma estabilidade semelhante ao de porfirinas, consistente com o seu potencial de oxidação.

### 3.5. Conclusão

Este trabalho procurou contribuir para a modelação das estruturas derivadas de porfirinas tendo em vista a sua utilização como corantes em DSSCs. As estruturas sintetizadas e caracterizadas foram seleccionadas segundo os seguintes princípios:

- i) A utilização intensiva e corantes em DSSC requer moléculas que possam ser sintetizadas economicamente em larga escala.
- ii) A maior intensidade de radiação solar à superfície da Terra ocorre no vermelho-infravermelho, pelo que os corantes devem absorver intensivamente nesta região espectral.
- iii) A estabilidade dos corantes é um facto determinante para o sucesso na sua utilização industrial.



- iv) Os corantes têm de adsorver fortemente à superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Este trabalho exploratório sobre derivados de porfirinas com diferentes funcionalizações em posições *meso* do macrociclo tetrapirrólico permitiu obter as seguintes indicações para desenvolvimentos futuros:

- i) A introdução de metais  $d^{10}$  baixa a absorção no vermelho por alteração da simetria da molécula e aumenta as constantes de velocidade dos vários mecanismos de decaimento do estado singuleto.
- ii) A introdução de grupos carboxílicos ou de sulfonamidas ligadas aos grupos fenilo nas posições *meso* e  $\beta$  pirrólicas não altera apreciavelmente o tempo de vida do estado singuleto.
- iii) A introdução do grupo carboxil-vinilo na posição *meso* do macrociclo tetrapirrólico, aumenta a absorção no vermelho relativamente ao grupo fenilo, e não diminui apreciavelmente o tempo de vida do estado singuleto.
- iv) As bacterioclorinas podem ter tempo de vida do estado singuleto suficientemente elevados para serem utilizadas como corantes em em DSSCs.
- v) As tetrafenilbacterioclorinas com grupos electroatractores (F, Cl) nas posições *orto* do grupo fenilo, podem ter potenciais de oxidação comparáveis à **TPP**.
- vi) O aumento do potencial de oxidação das bacterioclorinas halogenadas confere-lhes estabilidade e energia suficiente para injectar electrões na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ .

Em sùmula, este trabalho sugere que bacterioclorinas com grupos carboxi-vinilo podem fazer aumentar a eficiência de DSSCs.

## 3.6. Referências

1. Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D. Ed.; Academic Press: New York, **1978** pp. 1-165.
2. Longuet-Higgins, H. C.; Rector, C. W.; Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1174-1181.
3. Platt, J. R. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1168-1173.
4. Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
5. Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139-1161.
6. Buchler, J. W. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Smith, K. Ed.; Elsevier Scientific: Amsterdam, **1975**; pp. 157-254.
7. Chang, C. K.; Hanson, L. K.; Richardson, P. F.; Young, R.; Fajer, J. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1981**, *78*, 2652-2656.
8. Arnaut, L. G. In *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 63: Inorganic Photochemistry*; VanEldik, R. S. G. Ed., **2011**; pp. 187-233.
9. Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 14-19.
10. Quimby, D. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111-5117.
11. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry* 2nd ed.; CRC Press: New York, **1993**.
12. Gentemann, S.; Nelson, N. Y.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Leung, S. H.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Holten, D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1247-1254.
13. Pineiro, M.; Carvalho, A. L.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2299-2307.
14. Azenha, E. G.; Serra, A. C.; Pineiro, M.; Pereira, M. M.; de Melo, J. S.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Gonsalves, A. *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 177-190.
15. Kadish, K. M. *Prog. Inorganic Chem.* **1986**, *34*, 435-605.
16. Kadish, M.; Van Caemelbecke, E. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 254-258.
17. Kadish, K. M.; van Caemelbecke, E.; Royal, G. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**.
18. Guillard, R.; Kadish, K. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1121-1146.
19. Paliteiro, C.; Sobral, A. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2445-2451.
20. Figueiredo, T. L. C.; Johnstone, R. A. W.; Sorensen, A.; Burget, D.; Jacques, P. *Photochem. Photobiol.* **1999**, *69*, 517-528.
21. Kamat, P. V.; Haria, M.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5166-5170.
22. Eu, S.; Hayashi, S.; Urneyama, T.; Matano, Y.; Araki, Y.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4396-4405.
23. Uttamlal, M.; Holmes-Smith, A. S. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 223-228.
24. Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164.
25. Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814-822.
26. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simões, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Abreu, A. R.; Sá, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Dabrowski, J. M.; Formosinho, S. J.; Simões, S.; Arnaut, L. G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9545-9551.
27. Pineiro, M.; Gonsalves, A.; Pereira, M. M.; Formosinho, S. J.; Arnaut, L. G. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3787-3795.
28. Pineiro, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *138*, 147-157.
29. Formosinho, S. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, *70*, 605-620.
30. Ressurreição, A. S. M.; Pineiro, M.; Arnaut, L. G.; Gonsalves, A. M. D. R. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 50-57.
31. Tome, A. C.; Silva, A. M. S.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 1-28.
32. Yang, S. I.; Seth, J.; Strachan, J.-P.; Gentemann, S.; Kim, D.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 117-147.
33. Friedermann, G. R., *Estudo de porfirinas base livre e seus derivados de manganês por eletroquímica e espectro-eletroquímica de RPE e UV-Vis*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Brasil **2005**.



## 4. Experimental

### 4.1. Síntese

#### 4.1.1 Reagentes, solventes e instrumentação

Os reagentes obtidos comercialmente foram utilizados directamente, sem purificação. Todos os solventes utilizados na síntese e cromatografias em coluna foram purificados ou secos, sempre que necessário, seguindo os métodos referidos na literatura para a purificação de solventes.<sup>1</sup> Os solventes clorados tais como diclorometano, clorofórmio e 1,2-dicloroetano, foram neutralizados numa coluna de alumina de grau I, imediatamente antes da sua utilização.

Nas cromatografias em coluna utilizou-se gel de sílica 60 (Acros ou Sorbent Technologies) (granulometria 0,060-0,200 mm). As cromatografias em camada fina (TLC) foram efectuadas em placas revestidas com gel de sílica 60 (Merck GF 254 ou Sorbent Technologies 60 F254), com 0,2 mm de espessura. A detecção dos compostos foi efectuada por irradiação de luz ultravioleta (UV) a 254 nm e/ou 366 nm. O controlo de reacções por espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis.) foi efectuado com um espectrofotómetro Hitachi U2010.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de protão (<sup>1</sup>H) de carbono 13 (<sup>13</sup>C), flúor 19 (<sup>19</sup>F) foram adquiridos em espectrómetros Bruker, 300, ou 400 MHz do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, do Departamento de Química da

Universidade de Aveiro e ainda do serviço de RMN da Louisiana State University. Encontra-se descrito em cada experiência o solvente e as condições utilizadas. Os desvios químicos ( $\delta$ ) encontram-se expressos em partes por milhão (ppm) relativamente ao clorofórmio ( $\delta$  7.26 ppm) ou ao tetrametilsilano (TMS), como padrão interno ( $\delta$  0,00 ppm) e as constantes de acoplamento ( $J$ ) em Hertz (Hz). Os dados obtidos encontram-se indicados pela seguinte ordem: Núcleo (frequência do aparelho, solvente): desvio químico ( $\delta$ , ppm) [multiplicidade do sinal (s – singuleto, sl – singuleto largo, d – duplete, dd – duplo duplete, dl – duplete largo, t – tripleto, q – quarteto, m – multiplete), constante de acoplamento ( $J$ , em Hertz), intensidade relativa (nH, como número de protões), atribuição na estrutura ].

Os espectros de massa MALDI-TOF e ESI-TOF foram adquiridos pelos serviços de massa da Universidade de Santiago de Compostela ou pela Louisiana State University. A análise elementar foi efectuada na Universidade de Santiago de Compostela. Os espectros de IV, em pastilha de KBr (temperatura ambiente, *ca.* 23°C), foram registados usando um espectrómetro FTIR Nicolet 6700, equipado com um detector DTGS e um divisor de feixe de Ge/KBr. O registo dos espectros foi efectuado com resolução 4.0 cm<sup>-1</sup>. A cristalografia de Raio-X, foi efectuada no Centro de Estudos de Materiais por Difracção de Raios-X (CEMDRX) do Departamento de Física da Universidade de Coimbra.

## 4.1.2 Síntese de corantes

### A) Síntese de *meso*-tetrarilporfirinas e derivados

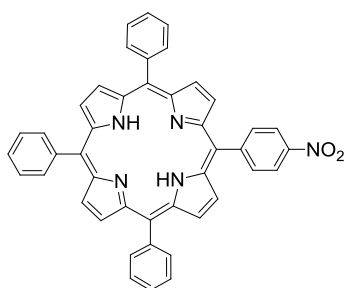
A síntese das porfirinas 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**TPP**), 5-(4-carboxifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (**TPPCOOH**), 5,10,15,20-tetraquis(2-fluoro) fenilporfirina (**TFPP**), 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro)fenilporfirina (**TCPP**), 5,10,15,20-tetraquis(2,6-dicloro)fenilporfirina (**TDCPP**), foram sintetizadas pelo método do nitrobenzeno,<sup>2,3</sup> através da condensação/ciclização de aldeído e pirrol na proporção apropriada em ácido acético/nitrobenzeno. Cristais de porfirinas foram obtidos por precipitação directa do meio de reacção, excepto para a **TPPCOOH** que foi purificada por cromatografia em gel de sílica. A caracterização das porfirinas por RMN <sup>1</sup>H e espectrometria de massa encontra-se de acordo com os dados encontrados na literatura.<sup>2-4</sup> As porfirinas sulfonamidas 5,10,15,20-tetraquis(2-fluoro-5-*N*-metilsulfamoilfenil)porfirina (**TFPPMetil**), 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-*N*-etilsulfamoilfenil)porfirina (**TCPPEtil**), 5,10,15,20-tetraquis(2,6-dicloro-3-*N*-etilsulfamoilfenil)porfirina (**TDCPPEtil**) foram preparadas segundo métodos descritos na

literatura.<sup>5-7</sup> A caracterização dos compostos encontra-se de acordo com os dados publicados.<sup>5-7</sup> As porfirinas sulfonadas 5,10,15,20-tetraquis(2-cloro-5-sulfofenil)porfirina (**TCPPSO<sub>3</sub>H**), 5,10,15,20-tetraquis(2-fluoro-5-sulfofenil)porfirina (**TFPPSO<sub>3</sub>H**) e 5,10,15,20-tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfofenil)porfirina (**TDCPPSO<sub>3</sub>H**) foram sintetizadas segundo métodos descritos na literatura<sup>5,7,8</sup> e a sua caracterização encontra-se de acordo com os dados publicados.

## B) Método geral de nitração de porfirinas

A nitração decorreu de acordo com o procedimento descrito na literatura, com pequenas alterações.<sup>9</sup> A uma solução de **TPP** (200 mg, 0.326 mmol) em TFA (10 mL), foi adicionado nitrito de sódio. A mistura foi deixada em agitação vigorosa à temperatura ambiente. O produto foi vertido para um copo com 100 mL de água gelada. Formou-se uma suspensão verde que foi extraída com diclorometano e éter etílico até não restar cor na fase aquosa. A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (2x) e água (1x) e foi seca sobre sulfato de sódio anidro. Após filtração e evaporação do solvente, o crude foi purificado através de uma coluna de gel de sílica com diclorometano/hexano como eluente, obtendo-se o produto após evaporação e secagem sob vácuo.

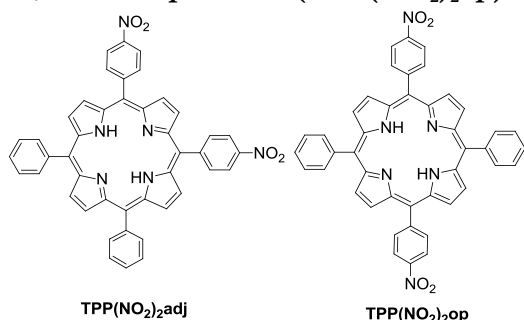
### 5-(4-Nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirina (**TPPNO<sub>2</sub>**)



Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, adicionou-se 40 mg de nitrito de sódio (0.58 mmol) à solução de TPP em TFA, que permaneceu à temperatura ambiente sob agitação vigorosa, durante 3 minutos. Após extração, lavagem e purificação através de coluna de gel de sílica com diclorometano/hexano (50/50), foram obtidas 144 mg (0.252

mmol) de **TPPNO<sub>2</sub>** (rendimento 77 %). A caracterização encontra-se de acordo com a literatura.<sup>10</sup> RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.89 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, *H*-β), 8.86 (s, 4H, *H*-β), 8.74 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, *H*-β), 8.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>*m*</sub>-Ar(NO<sub>2</sub>)), 8.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, *H*<sub>*o*</sub>-Ar(NO<sub>2</sub>)) 8.23-8.19 (m, 6H, *H*<sub>*o*</sub>-Ar), 7.80-7.73 (m, 9H, *H*<sub>*m,p*</sub>-Ar) -2.79 (s, 2H, NH). MS (MALDI-TOF), *m/z*: 659.05 [M]<sup>+</sup>.

**5,10-*bis*(4-Nitrofenil)-15,20-difenilporfirina (TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj) e 5,15-*bis*(4-nitrofenil)-10,20-difenilporfirina (TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op)**

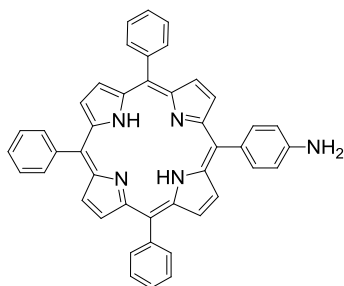


Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, adicionou-se 183 mg de nitrito de sódio (2.65 mmol) à solução de TPP em TFA, que permaneceu à temperatura ambiente, sob agitação vigorosa, durante 90 segundos. Após extração, lavagem e purificação através de coluna de gel de sílica com diclorometano/hexano (40/60), obtiveram-se 144 mg (0.204 mmol) da mistura dos regioisómeros **TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj+TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** (rendimento 63 %). A mistura foi caracterizada por RMN <sup>1</sup>H e por espectrometria de massa e o resultado encontra-se de acordo com a literatura.<sup>10,11</sup> RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.91 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*-β), 8.88 (s, 2H, *H*-β), 8.78 (s, 2H, *H*-β), 8.75 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, *H*-β), 8.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>*m*</sub>-Ar(NO<sub>2</sub>)), 8.40 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, *H*<sub>*o*</sub>-Ar(NO<sub>2</sub>)), 8.21 (d, *J* = 6.7 Hz 4H, *H*<sub>*o*</sub>-Ar), 7.81-7.76 (m, 9H, *H*<sub>*m,p*</sub>-Ar) -2.78 (s, 2H, NH). MS (MALDI-TOF), *m/z*: 704.08 [M]<sup>+</sup>.

### C) Método geral de redução de nitroarilporfirinas

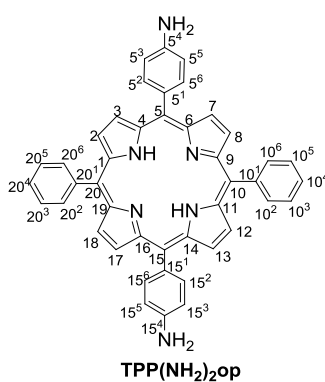
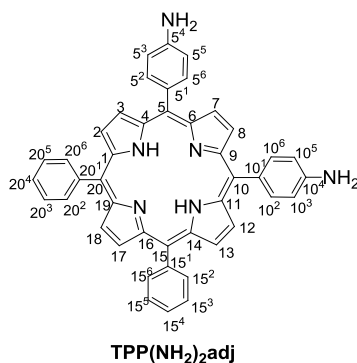
A redução decorreu de acordo com o procedimento descrito na literatura, com pequenas alterações.<sup>9</sup> A porfirina nitrada foi suspensa em 20 ml de HCl e a solução foi aquecida até 75°C, sob agitação vigorosa, até que toda a porfirina ficasse de cor verde. Nessa altura, adicionou-se cloreto de estanho e a reacção foi mantida a 75°C, sob atmosfera de N<sub>2</sub> com agitação vigorosa. Após uma hora de reacção, a solução foi vertida sobre 100 mL de água fria, formando-se um precipitado verde que foi neutralizado com hidróxido de amónio até pH = 8. A fase aquosa foi primeiro extraída com diclorometano e depois com éter etílico até a fase orgânica se tornar incolor. Após filtração, o solvente foi evaporado e purificado através de coluna de cromatografia de gel de sílica, obtendo-se o produto após evaporação e secagem sob vácuo.

### 5-(4-Amino)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPNH<sub>2</sub>)



Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, suspendeu-se 115 mg (0.136 mmol) de **TPPNO<sub>2</sub>** em HCl e após aquecimento foram adicionados 236 mg (104.4 mmol) de SnCl<sub>2</sub>. Após tratamento com hidróxido de amônio, extração, lavagem e purificação através de cromatografia em coluna de gel de sílica com diclorometano e, posteriormente, diclorometano/acetato de etilo (80/20) como eluente, obtiveram-se 144 mg (0.204 mmol) de **TPPNH<sub>2</sub>** (rendimento 84 %). A caracterização encontra-se em concordância com os dados espectroscópicos encontrados na literatura.<sup>9,10</sup> RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.94 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, *H*-β), 8.83 (m, 6H, *H*-β), 8.22 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H, *H*<sub>o</sub>-Ar), 8.00 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>o</sub>-Ar(NH<sub>2</sub>)), 7.76-7.74 (m, 9H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar) 7.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, *H*<sub>m</sub>-Ar(NH<sub>2</sub>)), 4.03 (sl, 2H, NH<sub>2</sub>-Ar), -2.77 (s, 2H, NH). MS (MALDI-TOF), *m/z*: 629.16 [M]<sup>+</sup>.

### 5,10-*bis*(4-Aminofenil)-15,20-difenilporfirina (**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**) e 5,15-*bis*(4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina (**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**)



Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, suspendeu-se 115 mg de **TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj+TPP(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op** (0.163 mmol) em HCl e, após aquecimento, foram adicionados 369 mg de SnCl<sub>2</sub> (163 mmol). Após tratamento com hidróxido de amônio, extração, lavagem e purificação através de coluna de gel de sílica com diclorometano/acetato de etilo (80/20) como eluente, obtiveram-se 57 mg (0.088 mmol; rendimento 53 %) para o isômero **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj** e 18 mg (0.028 mmol; rendimento 17 %) para o isômero **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**. A caracterização dos dois isômeros encontra-se em concordância com os dados espectroscópicos encontrados na literatura.<sup>9,10</sup>

**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**: RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.929 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, *H*-3,12), 8.927 (s, 2H, *H*-7,8), 8.8185 (s, 2H, *H*-17,18), 8.8178 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, *H*-2,13), 8.23-8.20 (m, 4H, *H*-15<sup>2</sup>,15<sup>6</sup>,20<sup>2</sup>,20<sup>6</sup>), 7.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, *H*-5<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>,10<sup>2</sup>,10<sup>6</sup>), 7.77-7.73

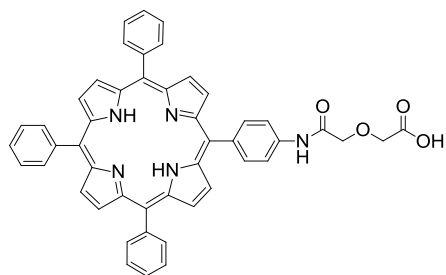


(m, 6H,  $H-15^3,15^5,20^3,20^5$ ), 7.06 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H,  $H-5^3,5^5,10^3,10^5$ ), 4.02 (sl, 4H,  $-NH_2$ ), -2.75 (s, 2H,  $H-N21,N23$ ). RMN  $^{13}C$  (75.5 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm 113.4 (C- $5^3,5^5,10^3,10^5$ ), 119.5 (C-15,20), 120.7 (C-5,10), 126.6 (C- $15^3,15^5,20^3,20^5$ ), 127.6 (C- $15^4,20^4$ ), 131.0 (C-2,3,7,8,12,13,17,18) 132.5 (C- $5^1,10^1$ ), 134.6 (C- $15^2,15^6,20^2,20^6$ ), 135.7 (C- $5^2,5^6,10^2,10^6$ ), 142.3 (C- $15^1,20^1$ ), 146.0 (C- $5^4,10^4$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 644.24  $[M]^+$ . **TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**: RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm 8.93 (d, 4H,  $J = 4.6$  Hz,  $H-3,7,13,17$ ), 8.82 (d, 4H,  $J = 4.6$  Hz,  $H-2,8,12,18$ ), 8.22 (dd, 4H,  $J = 1.5$  e  $7.6$  Hz,  $H-10^2,10^6,20^2,20^6$ ), 7.98 (d, 4H,  $J = 8.2$  Hz,  $H-5^2,5^6,15^2,15^6$ ), 7.78-7.73 (m, 6H,  $H-10^3,10^4,10^5,20^3,20^4,20^5$ ), 7.07 (d, 4H,  $J = 8.2$  Hz,  $H-5^3,5^5,15^3,15^5$ ), 4.03 (s, 4H,  $NH_2$ ), -2.75 (s, 2H,  $H-N21,N23$ ). RMN  $^{13}C$  (125.8 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm 113.5 (C- $5^3,5^5,15^3,15^5$ ), 119.8 (C-10,20), 120.4 (C-5,15), 126.6 (C- $10^3,10^5,20^3,20^5$ ), 127.6 (C- $10^4,20^4$ ), 131.1 (C-3,7,13,17), 131.3 (C-2,8,12,18), 132.4 (C- $5^1,15^1$ ), 134.6 (C- $10^2,10^6,20^2,20^6$ ), 135.7 (C- $5^2,5^6,15^2,15^6$ ), 142.4 (C- $10^1,20^1$ ), 146.0 (C- $5^4,15^4$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 644.21  $[M]^+$ .

#### D) Método geral de síntese de *N*-amidoglicol porfirinas

A síntese foi efectuada segundo modificações do método descrito por Vicente e colaboradores.<sup>12,13</sup> A uma solução de porfirina aminada, em 2 mL de DMF seco, adicionou-se anidrido diglicólico. A mistura foi mantida em agitação, à temperatura ambiente durante 18 horas. Após a reacção ter terminado, foram adicionados 15 mL de clorofórmio, seguido da adição de hexano até ocorrer precipitação do composto. O sólido foi filtrado, lavado com água e seco em vácuo, obtendo-se o derivado porfirínico carboxilado.

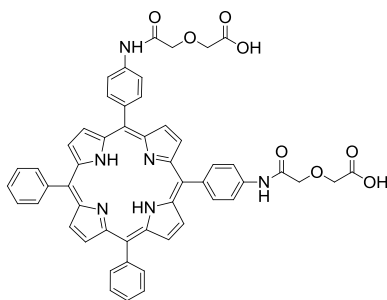
#### 5-[4-(*N*- Amidoglicol)fenil]- 10,15,20-trifenilporfirina (1)



Segundo o procedimento geral acima descrito e utilizando-se 100 mg (0.159 mmol) de 5-(4-amino)-10,15,20-trifenilporfirina (**TPPNH<sub>2</sub>**) e 29 mg (0.248 mmol) de anidrido diglicólico, obtiveram-se, após precipitação, 110 mg (0.147 mmol) do composto **1** (rendimento 92 %). A caracterização

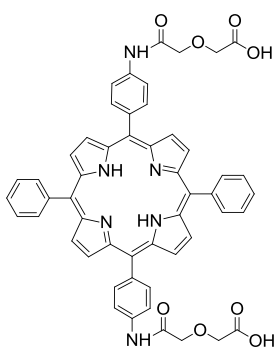
encontra-se em concordância com os dados espectroscópicos encontrados na literatura.<sup>12,13</sup>

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$  ppm 10.50 (sl, 1H,  $-NHOCH_2-$ ), 8.90 (d, 2H,  $J = 4.4$  Hz,  $H-\beta$ ), 8.85-8.79 (m, 6H,  $H-\beta$ ) 8.26-8.12 (m, 10H,  $H_o-Ar + H_{o,m}-Ar_p$ ), 7.86-7.84 (m, 9H,  $H_{m,p}-Ar$ ), 4.36(s, 2H,  $-NHOCH_2-$ ), 4.31 (s, 2H,  $-CH_2COOH$ ), -2.92 (s, 2H,  $NH$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 745.23  $[M]^+$ .

**5,10-Bis-[4-(*N*-amidoglicol)fenil]-15,20-trifenilporfirina (2)**

Segundo o procedimento geral acima descrito e utilizando-se 30 mg (0.046 mmol) de 5,10-bis(4-aminofenil)-15,20-difenilporfirina (**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>adj**) e 15.7 mg (0.138 mmol) de anidrido diglicólico, obtiveram-se 36.2 mg do composto **2** (0.041 mmol, rendimento 90 %). A caracterização do composto sintetizado encontra-se em concordância com os dados espectroscópicos encontrados.<sup>13</sup>

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 10.37 (s, 2H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 8.89 (s, 4H, *H*-3,7,8,12), 8.83 (s, 4H, *H*-2,13,17,18), 8.24-8.12 (m, 12H, *H*<sub>o</sub>-Ar+ *H*<sub>o,m</sub>-Ar<sub>p</sub>), 7.85-7.84 (m, 6H, Ar-*H*<sub>m,p</sub>), 4.37 (s, 4H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 4.35 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>COOH), -2.90 (s, 2H, NH). MS (MALDI-TOF), m/z: 876.26 [M]<sup>+</sup>.

**5,15-Bis-[4-(*N*-amidoglicol)fenil]-10,20-trifenilporfirina (3)**

Segundo o procedimento geral acima descrito e utilizando-se 30 mg (0.046 mmol) de 5,15-bis(4-aminofenil)-10,20-difenilporfirina (**TPP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>op**) e 15.7 mg (0.138 mmol) de anidrido diglicólico, obtiveram-se 30 mg do composto **9** (0.034 mmol; 76%). A caracterização deste composto não foi encontrada na literatura, apresentando-se aqui os seus dados espectroscópicos. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 10.55 (sl, 2H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 8.90 (d, 4H, *J* = 4.6 Hz, *H*-3,7,13,17), 8.84 (d, 4H, *J* = 4.6 Hz, *H*-2,8,12,18) 8.25-8.12 (m, 12H, *H*<sub>o</sub>-Ar+ *H*<sub>o,m</sub>-Ar<sub>p</sub>), 7.86-7.85 (m, 6H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), 4.36 (s, 4H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 4.33 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>COOH), -2.91 (s, 2H, NH). HRMS (ESI-TOF) para C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Na<sup>+</sup>: calculado m/z 899.2805, encontrado 899.2803 [M+Na]<sup>+</sup>.

**E) Método geral de síntese de metaloporfirinas**

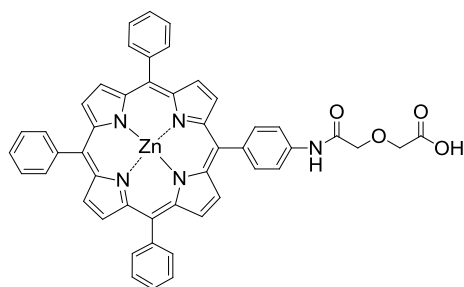
Na síntese dos complexos metálicos **1a** e **1b** seguiram-se duas metodologias descritas na literatura com algumas alterações, a metodologia de Adler<sup>14</sup> (Método 1) e o método do acetato (Método 2).<sup>15</sup>

**Método 1**<sup>14</sup> 5-[4-(*N*-amidoglicol)fenil]-10,15,20-trifenilporfirina (**1**) (50 mg; 0.067 mmol) e o acetato metálico pretendido (0.67 mmol) foram dissolvidos em *N,N*-dimetilformamida (15 mL). A mistura permaneceu sob aquecimento (150°C) e agitação magnética e foi

controlada por UV-Vis, até que as 4 bandas Q características da porfirina se tivessem transformado em 2 bandas Q típicas do complexo metálico. Após terminada, a reacção foi arrefecida até à temperatura ambiente à qual se adicionou água até ocorrer a precipitação do complexo metálico. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada. O sólido foi seco sob vácuo, obtendo-se assim a correspondente metaloporfirina.

**Método 2<sup>15</sup>** 5-[4-(*N*-amidoglicol)fenil]-10,15,20-trifenilporfirina (**1**) (50 mg; 0.067 mmol) foram dissolvidos em clorofórmio (20 mL). A mistura foi aquecida até 50°C e o acetato metálico pretendido (0.67 mmol), previamente dissolvido em metanol (5mL), foi adicionado. A mistura permaneceu sob aquecimento (50°C) e agitação magnética e foi controlada por UV-Vis até que as 4 bandas Q características da porfirina se transformem em 2 bandas Q, típicas do complexo metálico. Após terminada, a reacção foi arrefecida até à temperatura ambiente, o solvente foi removido sob vácuo, redissolvendo-se o sólido em diclorometano. A fase orgânica foi lavada com água destilada (3x) e seca sob sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, o sólido foi seco sob vácuo obtendo-se assim a correspondente metaloporfirina.

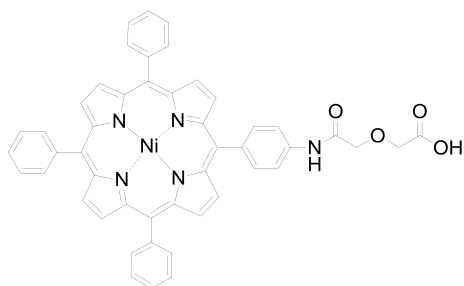
#### 5-[4-(*N*-Amidoglicol)fenil]-10,15,20-trifenilporfirinato de zinco(II) (**1a**)



**Método 1:** Seguindo o procedimento geral, utilizaram-se 147 mg (0.67 mmol) de acetato de zinco(II) di-hidratado e após 3 horas de reacção obtiveram-se 41 mg (0.051 mmol) do complexo de zinco **1a**; (rendimento 76%). **Método 2:** Seguindo-se o método geral descrito, utilizaram-se 147 mg

(0.67 mmol) de acetato de zinco(II) di-hidratado e após 1 hora de reacção obtiveram-se, quantitativamente, 54 mg (0.067 mmol) do complexo de zinco **1a**. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 8.83 (d, 2H, *J* = 4.6 Hz, *H*-β), 8.76 (s, 4H, *H*-β), 8.75 (d, 2H, *J* = 4.6 Hz, *H*-β), 8.19-8.15 (m, 6H, *H*<sub>o</sub>-Ar), 8.12-8.10 (m, 4H, *H*<sub>o,m</sub>-Ar<sub>p</sub>) 7.81-7.77 (m, 9H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), 4.31 (s, 2H, -NHCH<sub>2</sub>-), 4.17 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>COOH); MS (MALDI-TOF): *m/z* 807.129 [M]<sup>+</sup>. Análise elementar: calculado. (%) para C<sub>48</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Zn.H<sub>2</sub>O: C, 69.69; H, 4.26; N, 8.47; encontrado: C 69.59, H 4.31, N 8.33.

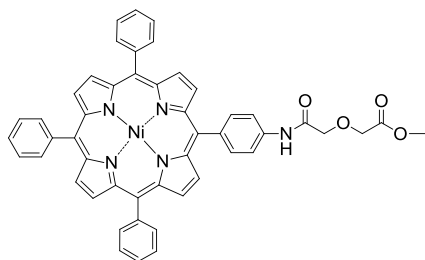
### 5-[4-(*N*-Aminoglicol)fenil]- 10,15,20-trifenilporfirinato de níquel (II) (**1b**)



**Método 1:** Seguindo o procedimento geral, utilizaram-se 167 mg (0.67 mmol) de acetato de níquel (II) tetra-hidratado e após 3.5 horas de reacção obtiveram-se 48 mg (0.06 mmol) do complexo de níquel **1b** (89% rendimento). **Método**

**2:** Seguindo-se o método geral descrito, utilizaram-se 167 mg (0.67 mmol) de acetato de níquel (II) tetra-hidratado e após 10 horas de reacção obtiveram-se, quantitativamente, 54 mg (0.051 mmol) do complexo de níquel **1b**. MS (MALDI-TOF) 800.2 [M-H]<sup>-</sup>. HRMS (ESI-TOF) para C<sub>48</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub>: calculado m/z 802.1959, encontrado 802.1979 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5-[4 *N*-Amidoglicolato de metilo]fenil]- 10,15,20-trifenilporfirinato de níquel(II) (**1c**)

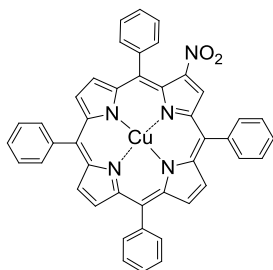


A protecção do grupo ácido de **1b** foi efectuada de acordo com método descrito na literatura.<sup>16</sup> Uma solução de KOH (1,0 g em 20 mL de uma mistura de etanol-água 10:1) foi adicionada a um balão de destilação, equipado com um condensador contendo uma solução de *Diazald* (5g), em éter etílico (50 mL).

O balão foi aquecido a 65°C e a solução destilada de diazometano foi directamente borbullhada numa solução **1b** em THF. A reacção foi controlada por TLC. Após purificação por coluna cromatográfica de gel de sílica (eluente: diclorometano), obteve-se éster metílico da porfirina **1c**. Rendimento 70%. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 9.28 (s, 1H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 8.78-8.74 (m, 8H, *H*-β), 8.01-7.95 (m, 10H, *H*<sub>o</sub>-Ar+ *H*<sub>o,m</sub>-Ar<sub>p</sub>), 7.69-7.67 (m, 9H, Ar-*H*<sub>m,p</sub>), 4.38 (s, 2H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 4.34 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>COO-), 3.88 (s, 3H, -COOCH<sub>3</sub>).

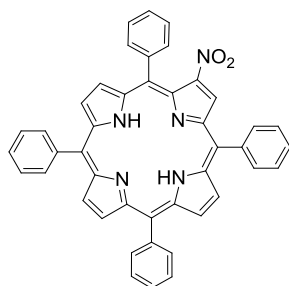
## F) Síntese de porfirinas $\beta$ -nitro substituídas

### 2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) ( $\text{Cu(II)-}\beta\text{NO}_2\text{TPP}$ )



A síntese decorreu segundo modificações ao método descrito por Jordan e colaboradores.<sup>17</sup> A uma solução de **TPP** (0.70g, 1.14 mmol) em clorofórmio (0.6 L), foram adicionados 0.7 g de nitrato de cobre tri-hidratado, previamente dissolvido numa solução de anidrido acético (70 mL) e de ácido acético (15 mL). A reacção foi mantida sob agitação a 40°C. Após 3 horas, no controlo por TLC não se observou a presença de material de partida. A mistura reaccional foi concentrada sob vácuo e o crude foi dissolvido em  $\text{CHCl}_3$ . A fase orgânica foi posteriormente lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (2x), água destilada (1x) e finalmente seca sobre sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, o crude foi aplicado numa coluna de gel de sílica e eluído com tolueno, obtendo-se assim 0.65 g (0.9 mmol) do composto  **$\text{Cu(II)-}\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  (rendimento 79 %). A caracterização do produto obtido encontra-se de acordo com os dados encontrados na literatura.<sup>17</sup> HRMS (ESI-TOF)  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cu}$ : calculado  $m/z$  721.1534, encontrado 721.1502  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 422, 548, 590.

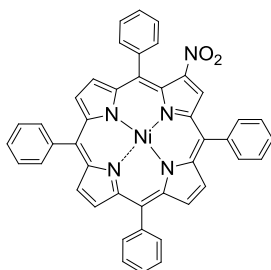
### 2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina ( $\beta\text{NO}_2\text{TPP}$ )



A desmetalização da porfirina foi efectuada segundo o método descrito na literatura.<sup>18</sup> 500 mg de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) ( **$\text{Cu(II)-}\beta\text{NO}_2\text{TPP}$** ) (0.7 mmol) foram dissolvidos em 120 mL de clorofórmio tendo-se adicionado 12 ml de ácido sulfúrico concentrado (98%). Após 10 minutos de agitação à temperatura ambiente, a solução foi neutralizada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio, a fase orgânica foi extraída com diclorometano e seca sobre sulfato de sódio anidro. Após concentração no evaporador rotativo, o crude foi purificado numa coluna de gel de sílica, usando-se  $\text{CHCl}_3$ /hexano 3:1, obtendo-se 350 mg do composto  **$\beta\text{NO}_2\text{TPP}$**  (0.53 mmol; 76%). A caracterização deste composto encontra-se de acordo com dados encontrados na literatura.<sup>18</sup> RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 8.98 (s, 1H,  $H-\beta$ ), 8.96-8.94 (m, 1H,  $H-\beta$ ), 8.87 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $H-\beta$ ), 8.82 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $H-\beta$ ), 8.81 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H,  $H-\beta$ ), 8.66-8.63 (m, 2H,  $H-\beta$ ), 8.20-8.11(m, 8H,  $H_o\text{-Ar}$ ), 7.75-7.61(m, 12H,  $H_{m,p}\text{-Ar}$ ), -2.70

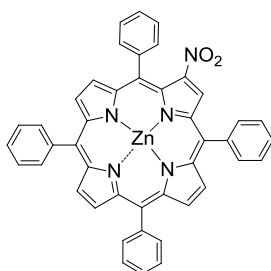
(s, 2H, NH). HRMS (ESI-TOF)  $C_{44}H_{30}N_5O_2$ : calculado  $m/z$  660.2387, encontrado 660.2394[M+H]<sup>+</sup>.

### 2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II) (Ni(II)-βNO<sub>2</sub>TPP)



A síntese decorreu de acordo com o **Método 1** anteriormente descrito para a síntese de metaloporfirinas. 175 mg de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**βNO<sub>2</sub>TPP**) (0.264 mmol) e 656 mg de acetato de níquel (II) tetra-hidratado (2.64 mmol) foram dissolvidos em *N,N*-dimetilformamida (25 mL). Após 5 horas, a reacção foi tratada segundo o método descrito. O resíduo foi cromatografado através de uma coluna de gel de sílica, usando-se tolueno como eluente. A evaporação do solvente e posterior secagem sob vácuo, fornece 154 mg do composto **Ni(II)-βNO<sub>2</sub>TPP** (0.214 mmol; 81%). A caracterização deste composto encontra-se de acordo com dados descritos na literatura.<sup>19,20</sup> RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 8.98 (s, 1H, *H*-β), 8.71 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, *H*-β), 8.66 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, *H*-β), 8.65-8.62 (m, 3H, *H*-β), 7.98-7.97 (m, 8H, *H**o*-Ar), -7.72-7.60 (m, 12H, *H**m,p*-Ar). MS (MALDI-TOF) 715.1 [M]<sup>+</sup>.

### 2-Nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de zinco (II) (Zn(II)-βNO<sub>2</sub>TPP)

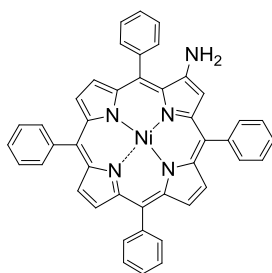


A síntese decorreu de acordo com o **Método 2**, anteriormente descrito para a síntese de metaloporfirinas. A uma solução de clorofórmio (40 mL) com 100 mg (0.152 mmol) 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**βNO<sub>2</sub>TPP**) foram adicionados 334 mg de acetato de zinco (II) di-hidratado (1.52 mmol), dissolvidos 10 ml de metanol. Após 1 hora, a reacção foi tratada segundo o método descrito e o sólido obtido foi purificado em coluna de cromatografia de gel de sílica com diclorometano/hexano (1:1) como eluente. A evaporação do solvente e posterior secagem sob vácuo, fornece 99 mg do composto **Zn(II)-βNO<sub>2</sub>TPP** (0.164 mmol; 90%). A caracterização deste composto encontra-se de acordo com dados descritos na literatura.<sup>21</sup> RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ ppm 9.00 (s, 1H, *H*-β), 8.84 (d, 1H, *J* = 4.6 Hz, *H*-β), 8.82-8.76 (m, 5H, β-H), 8.21-8.12 (m, 8H, *H**o*-Ar), 7.81-7.62 (m, 12H, *H**m,p*-Ar). MS (MALDI-TOF) 721.057 [M]<sup>+</sup>.

## G) Síntese de porfirinas $\beta$ -amino substituídas

A redução de porfirinas  $\beta$ -nitro substituídas foi efectuada segundo algumas alterações ao método descrito por Cavaleiro.<sup>18</sup> A uma solução do complexo metálico de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirina (0.28 mmol), em 20 mL de clorofórmio, foram adicionados 3 g (25 mmol) de estanho em pó (< 45 micron) e 10 ml de HCl concentrado. A reacção foi mantida com agitação, em atmosfera de azoto, à temperatura ambiente e foi controlada por TLC. Após filtração através de Celite, a fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (3x) e água destilada (2x) e seca sobre sulfato de sódio anidro. O complexo metálico da porfirina  $\beta$ -aminada foi obtido depois de evaporação do solvente sob vácuo e purificação do crude através de coluna de cromatografia de gel de sílica.

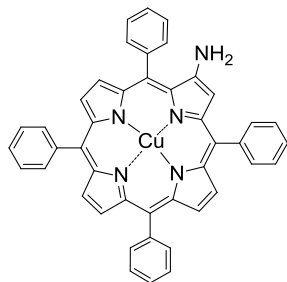
### 2-Amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II) (Ni(II)- $\beta$ NH<sub>2</sub>TPP)



Segundo-se o procedimento geral acima descrito, 200 mg (0.28 mmol) de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II) (Ni(II)- $\beta$ NO<sub>2</sub>TPP) em 20 mL de clorofórmio, reagiram com 3 g (25 mmol) de estanho em pó (< 45 micron) na presença de 10 ml de HCl (37%). Após 3 horas, a mistura de reacção foi tratada segundo o procedimento descrito e o crude purificado numa

coluna de cromatografia de gel de sílica com diclorometano/hexano (1:2), obtendo-se 100 mg (0.146 mmol; 52%) de Ni(II)- $\beta$ NH<sub>2</sub>TPP. A caracterização deste composto encontra-se de acordo com dados encontrados na literatura.<sup>22</sup> RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 8.68-8.64 (m, 4H, *H*- $\beta$ ) 8.61 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, *H*- $\beta$ ), 8.54 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, *H*- $\beta$ ), 7.99-7.93 (m, 8H, *H**o*-Ar), 7.72-7.64 (m, 12H, *H**m,p*-Ar), 7.60 (s, 1H, *H*-3), 4.21 (s, 2H,  $\beta$ -NH<sub>2</sub>). MS (MALDI-TOF) 685.1 [M]<sup>+</sup>.

### 2-Amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) (Cu(II)- $\beta$ NH<sub>2</sub>TPP)



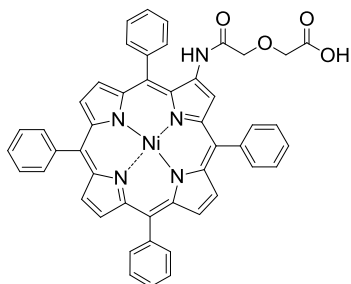
Segundo-se o procedimento geral acima descrito, 200 mg (0.28 mmol) de 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) (Cu(II)- $\beta$ NO<sub>2</sub>TPP) em 20 mL de clorofórmio reagiram com 3 g (25 mmol) de estanho em pó (< 45 micron) na presença de 10 ml de HCl (37%). Após 30 minutos, a mistura de reacção foi tratada

segundo o procedimento descrito e o crude purificado numa coluna de cromatografia de gel de sílica com diclorometano/hexano (1:1), obtendo-se 117 mg (0.169 mmol; 60%) de **Cu(II)- $\beta$ NH<sub>2</sub>TPP**. A caracterização deste composto encontra-se de acordo com dados encontrados na literatura.<sup>18</sup> MS (MALDI-TOF) 690.03 [M]<sup>+</sup>. UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  (nm): 413, 539, 594.

## H) Síntese de porfirinas $\beta$ -amidoglicol substituídas

A uma solução de complexo metálico de 2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirina (15) (0.072 mmol) em THF seco (10 mL), foram adicionados 42 mg de anidrido diglicólico (0.36 mmol). A reacção foi mantida a 70 °C durante 18 horas. A fase orgânica foi lavada com água destilada (3x) e seca sobre sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo foi purificado através de uma coluna de cromatografia de gel de sílica, obtendo-se assim o composto pretendido.

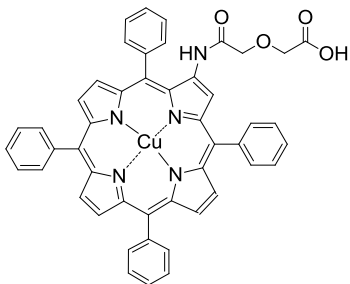
### 2-N-Amidoglicol-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II) (4)



Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, 50 mg de 2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de níquel (II) **Ni(II)- $\beta$ NO<sub>2</sub>TPP** (0.072 mmol), em THF seco (10 mL), reagiram com 42 mg de anidrido diglicólico (0.36 mmol). A mistura de reacção foi tratada como está descrito no procedimento geral e o sólido obtido foi purificado através

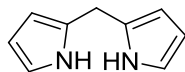
de uma coluna de cromatografia de gel de sílica, tendo sido usado inicialmente um eluente menos polar (94% acetona; 5% metanol; 1% trietilamina), aumentando-se posteriormente a polaridade (50% acetona; 10% metanol; 10 % trietilamina; 30 % acetonitrilo) para retirar o composto pretendido. O sólido foi seco em vácuo obtendo-se o composto **4**. (47 mg, 0.058 mmol, 81 % rendimento). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm 9.31 (s, 1H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 8.99 (s, 1H, H-3), 8.69-8.65 (m, 4H, H-8,12,13,17), 8.62 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H- $\beta$ ) 8.42 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H- $\beta$ ) 7.97-7.89 (m, 8H, Ho-Ar), 7.68-7.61 (m, 12H, Hm,p-Ar), 4.04 (s, 2H, -NHOCH<sub>2</sub>-), 3.85 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>COOH). HRMS (ESI-TOF) C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub>: calculado m/z 802.1959, obtido 802.1958 [M+H]<sup>+</sup>.



**2-N-Amidoglicol-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) (5)**

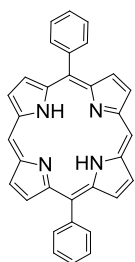
Seguindo-se o procedimento geral acima descrito, 49 mg de 2-amino-5,10,15,20-tetrafenilporfirinato de cobre (II) (**Cu(II)-βNH<sub>2</sub>TPP**) (0.072 mmol), em THF seco (10 mL), reagiram com 42 mg de anidrido diglicólico (0.36 mmol). A mistura de reação foi tratada como está descrito no

procedimento geral e o sólido obtido foi purificado através de uma coluna de cromatografia de gel de sílica, tendo sido usado inicialmente um eluente menos polar (94% acetona; 5% metanol; 1% trietilamina), aumentando-se posteriormente a polaridade (50% acetona; 40 % acetonitrilo 5% metanol; 5 % trietilamina;) para retirar o composto pretendido. O sólido foi seco em vácuo obtendo-se o composto **5**. (51 mg, 0.052 mmol, 72 % rendimento). HRMS (ESI-TOF) C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>CuN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>: calculado m/z 807.1901, obtido 807.1874 [M+H]<sup>+</sup>.

**I) Preparação de precursores para a síntese de *meso*-porfirinas mono e di-funcionalizadas****2,2'-Dipirrilmetano**

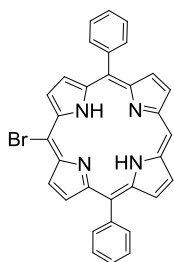
O 2,2'-dipirrilmetano foi preparado segundo alterações ao método descrito na literatura.<sup>23</sup> Num balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de pirrol (1,44 mol) e 1.73 g de *para*-formaldeído (57.7 mmol). A solução foi aquecida, sob atmosfera inerte, até 50°C e foram adicionados 450 μL de TFA (5.85 mmol), verificando-se o aquecimento súbito da solução até 70°C e um gradual escurecimento da solução para verde-escuro. Após 5 minutos, foram adicionados 50 mL de uma solução de NaOH (0.1 M). Deixou-se arrefecer e adicionaram-se 100 mL de acetato de etilo, lavando-se a fase orgânica com água destilada. A fase orgânica foi subsequentemente seca sob sulfato de sódio anidro e, após concentração no evaporador rotativo, obteve-se um óleo que foi destilado a pressão reduzida. O sólido obtido após destilação foi dissolvido em acetato de etilo e recristalizado com água /etanol 1:1 obtendo-se 2.65 g de cristais brancos (18.1 mmol; rendimento 31.4 %). Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>23</sup> RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 7.71 (sl, 2H), 6.65 (m, 2H), 6.20 (m, 2H), 6.09-6.08 (m, 2H), 3.97 (s, 2H). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 129.1, 117.3, 108.3, 106.4, 26.3.

### 5,15-Difenilporfirina (DPP)



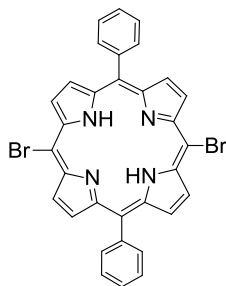
A **DPP** foi preparada segundo um método descrito na literatura.<sup>24</sup> A um balão de 1 litro previamente seco na estufa e arrefecido sob uma corrente de N<sub>2</sub>, foram adicionados 458 mg (3.1 mmol) de 2,2'-dipirrimetano, 315 μL (3.1 mmol) de benzaldeído e 600 mL de diclorometano, previamente destilado. A solução foi desarejada com uma corrente de N<sub>2</sub> durante 10 minutos. 150 μL (1.95 mmol) de TFA foram adicionados, o balão foi protegido da luz e a solução permaneceu em agitação, durante 3 horas, à temperatura ambiente. Foram adicionados 900 mg de DDQ (3.96 mmol) e a solução foi mantida em agitação durante mais 30 minutos. A mistura foi neutralizada com 3 mL de trietilamina. O solvente foi evaporado e o crude foi cromatografado numa coluna *flash* de gel de sílica empacotada com hexano, tendo-se utilizado diclorometano como eluente. O solvente foi evaporado, tendo-se formado cristais roxos, que foram lavados com hexano, filtrados e secos obtendo-se 458 mg (0.99 mmol, 64.0%). Os dados espectroscópicos estão de acordo com a literatura.<sup>25,24</sup> RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 10.34 (s, 2 H, H-15,20), 9.42 (d, 4 H, *J* = 4.5 Hz, *H*-β), 9.12 (d, 4 H, *J* = 4.5 Hz, *H*-β), 8.32-8.31 (m, 4 H, *H*<sub>o</sub>-Ar), 7.85-7.84 (m, 6 H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), -3.06 (sl, 2 H, NH). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 147.2, 145.3, 141.4, 134.9, 131.6, 131.1, 127.7, 127.0. MS(APCI-TOF), *m/z*: 462.176 [M]<sup>+</sup>.

### 5-Bromo-10,20-difenilporfirina (MonoBrP)



A síntese decorreu segundo ligeiras alterações ao método descrito por Boyle.<sup>26</sup> A uma solução de 270 mg de 5,15-difenilporfirina (**DPP**) (0.58 mmol) em 250 mg de clorofórmio a 0°C, foram adicionados 80 mg de N-bromosuccinimida (0.44 mmol). Ao final de 30 minutos foram adicionados 50 mL de acetona, o solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo purificado por coluna de cromatografia de gel de sílica (hexano/tolueno 3:1), obtendo-se 220 mg (70%) de 5-bromo-10,20-difenilporfirina (**MonoBrP**). Os dados espectroscópicos estão de acordo com os descritos na literatura.<sup>26</sup> RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 10.17 (s, 1H, *H*-15), 9.74 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-β), 9.28 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, *H*-β), 8.97–8.95 (m, 4H, *H*-β), 8.23-8.20 (m, 4H, *H*<sub>o</sub>-Ar), 7.78–7.82 (m, 6H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), -2.99 (sl, 2H). MS(MALDI-TOF), *m/z*: 542.126 [M+H]<sup>+</sup>.

### 5,15-Dibromo-10,20-difenilporfirina (DiBrP)

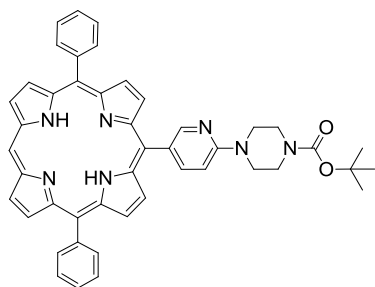


A síntese decorreu segundo ligeiras alterações ao método descrito por DiMagno.<sup>24</sup> A uma solução de 300 mg de 5,15-difenilporfirina (**DPP**) (0.58 mmol) em  $\text{CHCl}_3$  (300mL) e piridina (2.4 mL) arrefecida a  $0^\circ\text{C}$ , foram adicionados 240 mg N-bromosuccinimida (1.22 mmol, 2.1 eq). Após 60 minutos sob agitação a reacção estava completa e foram adicionados 50 mL de acetona. O solvente foi evaporado e o produto foi lavado com metanol. Finalmente, o composto foi recristalizado a partir de tolueno/MeOH, obtendo-se deste modo 347 mg de cristais de 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina (0.56 mmol, 96%). Os dados espectroscópicos estão de acordo com os descritos na literatura.<sup>24,25</sup> RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 9.62 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $H-\beta$ ), 8.84 (d,  $J = 4.7$  Hz, 4H,  $H-\beta$ ), 8.17-8.15 (m, 4H,  $H_o\text{-Ar}$ ), 7.83-7.75 (m, 6H,  $Hm\text{-}p\text{-Ar}$ ), -2.72 (br s, 2H, NH). MS(MALDI-TOF),  $m/z$ : 617.887  $[\text{M}]^+$ .

### J) Síntese de *meso*-porfirinas mono-funcionalizadas via acoplamento de Suzuki

A síntese decorreu segundo pequenas alterações ao método descrito por Boyle.<sup>27</sup> A uma solução de 5-bromo-10,20-difenilporfirina (**MonoBrP**) (27 mg, 0.05 mmol, 1eq.), em 10 mL de THF seco, foram adicionados, 231 mg de  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 20 eq), éster borónico (0.25 mmol, 5 eq.) e 5.6 mg de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.005 mmol, 0.1 eq.). A reacção foi protegida da luz e mantida a  $85^\circ\text{C}$ , sob uma corrente de árgon até toda a porfirina de partida ter sido consumida. A mistura reaccional foi arrefecida e filtrada através de Celite, tendo-se posteriormente evaporado o solvente e redissolvido o crude em diclorometano. A mistura foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (2x), solução “brine” (1x) e água destilada (1x). A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado, sendo o crude purificado através de uma coluna de gel de sílica, obtendo-se a porfirina monofuncionalizada.

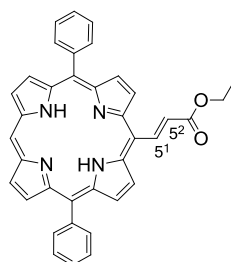
### 5-[6-(4-(*tert*-Butoxicarbonil)piperazin-1-il)piridina]-10,20-difenilporfirina (6)



O acoplamento de 27 mg (0.05 mmol) de 5-bromo-10,20-difenilporfirina (**MonoBrP**) com 97 mg of éster de pinacol de ácido 6-[4-(*tert*-butoxicarbonil)piperazin-1-il]piridina-3-boronato de pinacolilo (0.25 mmol), foi efectuado segundo o procedimento acima descrito. Após 6 horas de reacção e posterior tratamento da mistura

reaccional segundo o método descrito, purificou-se o crude através de coluna cromatográfica em gel de sílica, eluído primeiro com diclorometano e depois com uma mistura de diclorometano/acetato de etilo 95:5, obtendo-se assim 33 mg do composto **6** (0.046 mmol; rendimento 91 %). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 10.22(s, 1H,  $H-15$ ), 9.34 (d,  $J= 4.6$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 9.03 (d,  $J= 4.6$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 9.00 (d,  $J= 2.1$  Hz, 1H,  $H$ -piridina), 8.97 (d,  $J= 4.8$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 8.94 (d,  $J= 4.8$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 8.31 (m, 1H,  $H$ -piridina), 8.26 (d,  $J= 4.8$  Hz, 4H,  $H_o$ -Ar), 7.80 (m, 6H,  $H_{m,p}$ -Ar), 7.02 (d, 1H,  $J= 8.6$  Hz,  $H$ -piridina), 3.87-3.84 (m, 4H,  $H$ -piperazina) 3.77-3.76 (m, 4H,  $H$ -piperazina), 1.58 (s, 9H,  $t$ -butil), -2.97 (s, 2H, NH). RMN  $^{13}\text{C}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 158.8, 155.2, 152.1, 146.6, 143.1, 142.0, 134.9, 131.3, 128.4, 128.0, 127.1, 119.9, 117.4, 105.1, 80.3, 45.4, 43.8, 28.7. IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1001,  $\gamma$ (N-H); 1162,  $\nu$ (C-O); 1404,  $\nu$ (C-N); 1596,  $\nu$ (C=C); 1695,  $\nu$ (C=O); 3307,  $\nu$ (N-H)as. MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 724.407  $[\text{M}+\text{H}]^+$ . HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{O}_2$ , 724.3408, encontrado 724.3395  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

#### 5-[2-(Etoxicarbonil)vinil]-10,20-difenilporfirina (7)

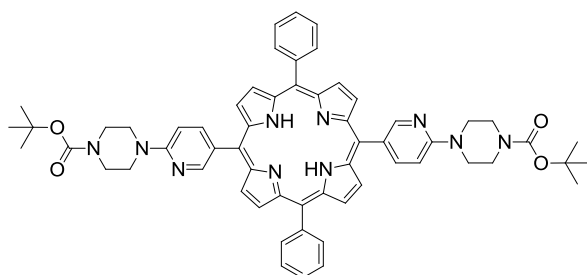


O acoplamento de 27 mg (0.05 mmol) de 5-bromo-10,20-difenilporfirina (**MonoBrP**) com 57 mg (0.25 mmol, 5 eq.) (etoxicarbonil)vinil boronato de pinacolilo, foi efectuado segundo o procedimento acima descrito. Após 3 horas de reacção e tratamento da mistura reaccional segundo o método descrito, purificou-se o crude através de coluna cromatográfica eluída com uma mistura de diclorometano/hexano 1:1 e após recristalização com diclorometano/hexano, obteve-se 22 mg do composto (0.039 mmol; rendimento 78 %). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 10.35 (d,  $J= 15.7$  Hz, 1H,  $H-5'$ ), 10.20(s, 1H,  $H-15$ ), 9.56 (d,  $J= 4.8$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 9.30 (d,  $J= 4.6$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 9.00 (d,  $J= 4.8$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 8.98 (d,  $J= 4.6$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 8.26-8.23 (m, 4H,  $H_o$ -Ar), 7.86-7.79 (m, 6H,  $H_{m,p}$ -Ar), 6.83 (d,  $J= 15.7$  Hz, 1H,  $H-5''$ ), 4.55 (q,  $J= 7.1$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (t,  $J= 7.1$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -2.86 (s, 2H, NH). RMN  $^{13}\text{C}$  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 166.5, 146.4, 141.8, 134.9, 131.9, 131.7, 129.4, 128.1, 127.1, 120.7, 113.0, 106.4, 61.2, 14.7. IV(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1480,  $\nu$ (C-N); 1596 e 1624,  $\nu$ (C=C); 1709,  $\nu$ (C=O); 3309,  $\nu$ (N-H)as. MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 561.291 $[\text{M}+\text{H}]^+$ . HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_2$ , 561.2285, encontrado 561.2304  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

### K) Síntese de *meso*-porfirinas di-funcionalizadas *via* acoplamento de Suzuki

A síntese decorreu segundo pequenas alterações ao método descrito por Boyle.<sup>27</sup> A uma solução de 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina (**DiBrP**) (31 mg, 0.05 mmol, 1 eq), em 10 mL de THF seco, foram adicionados 231 mg de  $K_3PO_4 \cdot H_2O$  (1 mmol, 20 eq), éster borónico (0.5 mmol, 10 eq.) e 5.6 mg de  $Pd(PPh_3)_4$  (0.005 mmol, 0.1 eq.). A reacção foi protegida da luz e mantida a 85°C, sob uma corrente de árgon até toda a porfirina de partida ter sido consumida. A mistura reaccional foi arrefecida e filtrada através de Celite, tendo-se posteriormente evaporado o solvente e redissolvido o crude em diclorometano. A mistura foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (2x), solução “brine” (1x) e água destilada (1x). A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado, sendo o crude purificado através de uma coluna de gel de sílica, obtendo-se a porfirina monofuncionalizada.

#### 5,15-Bis[6-(4-(*tert*-Butoxicarbonil)piperazin-1-il)piridin]-10,20-difenilporfirina (**8**)

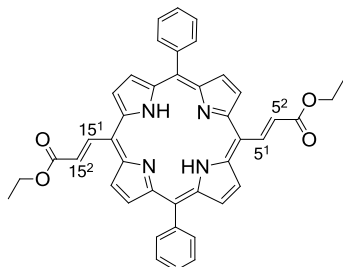


O acoplamento de 31 mg (0.05 mmol) de 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina (**DiBrP**) com 194 mg de 6-[4-(*tert*-butoxicarbonil)piperazin-1-il]piridina-3-

boronato de pinacolilo (0.5 mmol, 10 eq.) foi efectuado segundo o procedimento acima descrito. Após 14 horas de reacção e tratamento da mistura reaccional segundo o método descrito, purificou-se o crude através de uma coluna cromatográfica de gel de sílica, eluído primeiro com diclorometano e depois com uma mistura de diclorometano/acetato de etilo 90:10, obtendo-se assim 26 mg do composto **8** (0.026 mmol; rendimento 52 %). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 9.00 (d,  $J= 2.0$  Hz, 2H, *H*-piridina), 8.92 (d,  $J= 4.7$  Hz, 4H, *H*- $\beta$ ), 8.87 (d,  $J= 4.7$  Hz, 4H, *H*- $\beta$ ), 8.33-8.31 (m, 2H, *H*-piridina), 8.23 (d,  $J = 6.2$  Hz, 4H,  $H_o$ -Ar), 8.80-7.75 (m, 6H,  $H_{m,p}$ -Ar), 7.04 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz, *H*-piridina), 3.87-3.84 (m, 8H, *H*-piperazina), 3.76-3.75 (m, 8H, *H*-piperazina), 1.57 (s, 18H, *t*-butil), -2.73 (s, 2H, NH). RMN  $^{13}C$  (125.8 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 158.8, 155.2, 152.2, 143.4, 142.4, 134.8, 131.5, 128.0, 126.9, 120.5, 117.1, 105.3, 80.32, 45.4, 29.9, 28.7. IV(KBr)  $cm^{-1}$ : 800,  $\nu(C=O)$ ; 964,  $\nu(N-H)$ ; 997,  $\nu(C-C)$ ; 1180,  $\nu(C-O)$ ; 1401,  $\nu(C-N)$ ; 1638 e 1619,  $\nu(C=C)$ ; 1698  $\nu(C=O)$ ; 3420,  $\nu(N-H)$ as. MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 985.511  $[M+H]^+$ .

HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{60}H_{61}N_{10}O_4$ , 985.4871, encontrado 985.4881  $[M+H]^+$ .

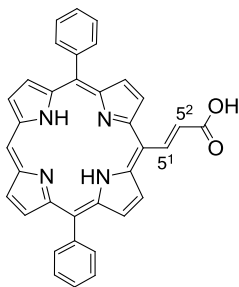
### 5,15-Bis [2-(Etoxicarbonil)vinil]-10,20-difenilporfirina (9)



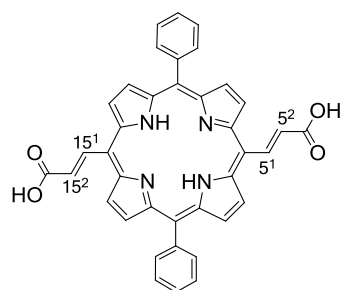
O acoplamento de 31 mg (0.05 mmol) de 5,15-dibromo-10,20-difenilporfirina (**DiBrP**) com 57 mg (0.5 mmol, 10 eq.) de (etoxicarbonil)vinil boronato de pinacolilo, foi efectuado segundo o procedimento acima descrito. Após 9 horas de reacção e tratamento da mistura reacional segundo o método descrito, purificou-se o crude através de coluna cromatográfica eluída com uma mistura de diclorometano/hexano 1:1. O produto foi recristalizado com diclorometano/hexano, tendo-se obtido 15 mg do composto (0.027 mmol; rendimento 54 %). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 10.21 (d,  $J=15.7$  Hz, 2H, H-5', 15'), 9.45 (d,  $J=4.8$  Hz, 4H, H- $\beta$ ), 8.88 (d,  $J=4.8$  Hz, 4H, H- $\beta$ ), 8.20-8.19 (m, 4H,  $H_o$ -Ar), 7.81-7.73 (m, 6H,  $H_{m,p}$ -Ar), 6.82 (d,  $J=15.7$  Hz, 2H, H-5'', 15''), 4.53 (q,  $J=7.1$  Hz, 4H,  $-CH_2CH_3$ ), 1.53 (t,  $J=7.1$  Hz, 6H,  $-CH_2CH_3$ ), -2.36 (s, 2H, NH); RMN  $^{13}C$  (125.8 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 166.4, 145.4, 142.0, 134.7, 132.4, 132.1, 129.2, 128.3, 127.1, 121.9, 113.9, 61.2, 14.7. IV(KBr)  $cm^{-1}$ : 1475,  $\nu(C-N)$ ; 1597, 1617 e 1631  $\nu(C=C)$ ; 1707 e 1719  $\nu(C=O)$ ; 3319  $\nu(N-H)$ as. MS (MALDI-TOF-TOF)  $m/z$ : 659.292 $[M+H]^+$ . HRMS: (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{42}H_{35}N_4O_4$ , 659.2653, encontrado 659.2667  $[M+H]^+$ .

### L) Procedimento geral para a hidrólise de ésteres de porfirinas

A uma solução de éster porfirínico (0.018 mmol), em 2 mL de THF, foi adicionado 1 mL de uma solução de NaOH (2M). A mistura foi aquecida até 70°C mantendo-se em agitação sob atmosfera inerte. A reacção foi controlada por TLC e terminada após não se detectar éster porfirínico de partida. O solvente foi removido, o sólido foi redissolvido em água, que foi acidificada com HCl até ocorrer precipitação. Após extração ou filtração obteve-se o ácido carboxílico derivado de porfirina.

**5-(Ácido but-2-enóico)-10,20-difenilporfirina (10)**

Seguindo o procedimento geral acima descrito, uma solução de NaOH foi adicionada a 10 mg (0.018 mmol) de **7**, dissolvidos em THF, e permaneceu sob aquecimento e agitação durante 16 horas. Após evaporação do solvente, adicionaram-se 100 mL de água ao sólido, tendo-se formado uma suspensão coloidal. A esta suspensão adicionou-se uma solução de HCl (1.0 M) até se obter pH =3, formando-se um precipitado que foi extraído com clorofórmio, sendo a fase orgânica seca com sulfato de sódio anidro. Após filtração e evaporação do solvente, obtiveram-se 9.4 mg de porfirina **10** (0.0176 mmol; rendimento 98.0%). RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 10.42 (d, *J*= 15.7 Hz, 1H, 5<sup>1</sup>), 10.22(s, 1H, H-15), 9.55 (d, *J*= 4.6 Hz, 2H, *H*-β), 9.32 (d, *J*= 4.5 Hz, 2H, *H*-β), 9.01 (d, *J*= 4.6 Hz, 2H, *H*-β), 8.97 (d, *J*= 4.5 Hz, 2H, *H*-β), 8.24 (d, 4H, *J*= 5.8 Hz, *H*<sub>o</sub>-Ar), 7.82-7.80 (m, 6H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), 6.85 (d, *J*= 15.7 Hz, 1H, 5<sup>2</sup>), -2.83 (s, 2H, NH). HRMS (ESI-TOF) *m/z*: calculado para C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 533.1972, encontrado 533.1948 [M+H]<sup>+</sup>.

**5,15-Bis(Ácido but-2-enóico)-10,20-difenilporfirina (11)**

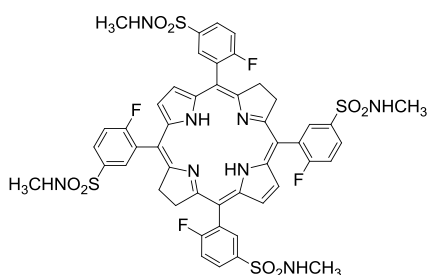
Seguindo o procedimento geral acima descrito, uma solução de NaOH foi adicionada a 12 mg (0.018 mmol) de **9**, dissolvidos em THF, e permaneceu sob aquecimento e agitação durante 20 horas. Após evaporação do solvente, adicionaram-se 100 mL de água ao sólido, tendo-se formado uma suspensão coloidal. A esta suspensão adicionou-se uma solução de HCl (1.0 M) até se obter pH =3, formando-se um precipitado que foi filtrado e lavado com diclorometano. O sólido foi seco sob vácuo e obtiveram-se 10 mg de porfirina **11** (0.0166 mmol; yield 89.0%). RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMF-d<sub>6</sub>) δ ppm: 10.37 (d, *J*= 15.6 Hz, 2H, H-5<sup>1</sup>, 15<sup>1</sup>), 9.87 (d, *J*= 4.2 Hz, 4H, *H*-β), 9.11 (d, *J*= 4.2 Hz, 4H, *H*-β), 8.49 (d, 4H, *J*= 5.7 Hz *H*<sub>o</sub>-Ar), 8.09-8.07 (m, 6H, *H*<sub>m,p</sub>-Ar), 7.09 (d, *J*= 15.7 Hz, 2H, H-5<sup>2</sup>, 15<sup>2</sup>), -2.20 (s, 2H, NH). HRMS: (ESI-TOF) *m/z*: calculado para C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, 603.2027, encontrado 603.2027 [M+H]<sup>+</sup>

## M) Síntese de bacterioclorinas halogenadas

### Procedimento geral para a síntese de bacterioclorinas sem solvente<sup>28</sup>

A porfirina halogenada com a estrutura pretendida (1 mmol) e *p*-toluenosulfonilhidrazina (30 mmol) foram misturadas num almofariz, tendo-se obtido um pó finamente dividido. O pó foi introduzido num tubo de Schlenk, que foi mantido sob vácuo (0.1 Torr), durante 2 horas. O tubo foi aquecido até 140°C e mantido com agitação durante 15 minutos. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o sólido resultante foi purificado, dissolvido em diclorometano e lavado (5x) com uma solução de NaOH (0.05 M), com água destilada (2x) e de seguida purificado por coluna de cromatografia em gel de sílica usando-se como eluente lactato de etilo/hexano (1:4) para as bacterioclorinas sulfonamidas e uma mistura de acetona (55%), acetonitrilo (30%), metanol (7%) e trietilamina (8%) para as bacterioclorinas com grupos sulfónicos. As bacterioclorinas sulfonamidas foram obtidas após precipitação a partir de diclorometano/hexano.

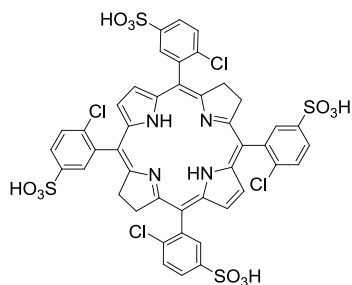
### 5,10,15,20-Tetraqui(2-fluoro-5-*N*-metilsulfamoilfenil) bacterioclorina (12)



Rendimento: 0.882 g (83%). Pf: 290-291 °C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28-8.24 (m, 4H), 8.13-8.11 (m, 4H), 7.88 (m, 4H), 7.53-7.48 (m, 4H), 4.45-4.36 (m, 4H, -NHCH<sub>3</sub>), 3.97 (m, 8H, *H*-β), 2.76-2.75 (m, 12H, -NHCH<sub>3</sub>), -1.45 (s, 2H, NH). RMN <sup>19</sup>F (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -129.7 a -130.0 (m, 4F); MALDI-TOF (m/z):

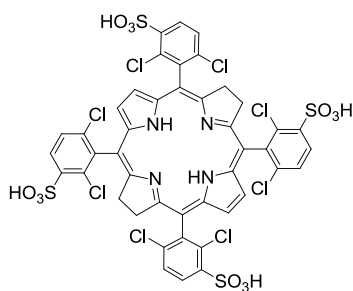
1062.14 [M]<sup>+</sup>; Análise elementar: calculado. (%) para C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>F<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: C 53.32, H 4.11, N 10.37 S 11.84; encontrado: C 53.22, H 4.17, N 10.41, S 11.37.

### 5,10,15,20-Tetraqui(2-cloro-5-sulfofenil) bacterioclorina (13)



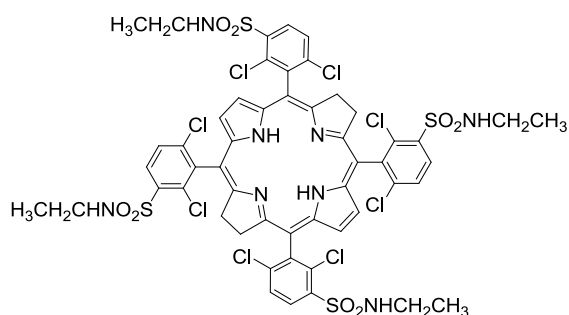
Rendimento: 0.754 g (70%). Pf >300 °C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 8.38 (s, 4H), 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *H*-Ar), 8.04-8.02 (m, 4H), 7.98 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *H*-Ar), 4.16-4.02 (m, 8H, *H*-β), -1.26 (s, 2H, NH). HRMS (ESI-TOF): m/z: calculado para C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub> 1076. 9548, encontrado 1076.9543 [M+H]<sup>+</sup>.



**5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3-sulfofenil) bacterioclorina (14).**

Rendimento 0.934 g (77%). Pf > 300 °C. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 8.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *H*-Ar), 7.98 (s, 4H, *H*-β), 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, *H*-Ar), 4.05-3.93 (m, 8H, *H*-β), -1.26 (s, 2H, NH). MS (MALDI-TOF): *m/z* 1213.0 [M-H]<sup>-</sup>. Análise elementar: calculado C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>·4(NHEt<sub>3</sub>)<sup>+</sup>·6H<sub>2</sub>O: C 47.17, H 5.94, N 6.47, S 7.4; encontrado: C 47.34, H 6.07, N

6.23, S 7.38.

**5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3-*N*-etilsulfamoilfenil) bacterioclorina (15).**

Rendimento: 1.125 g (85%). Pf: 285-287 °C.

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.42 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, *H*-Ar), 7.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, *H*-Ar), 7.83-7.82 (m, 4H, *H*-β), 5.00-4.99 (m, 4H, -NHCH<sub>2</sub>-), 3.90 (s, 8H, *H*-β), 3.22 (m, 8H, -NHCH<sub>2</sub>-), 1.25-1.2 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),

-1.28 (s, 2H, -NH). HRMS (ESI-TOF): *m/z*: calculado para C<sub>52</sub>H<sub>47</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> 1322. 9855, encontrado 1322.9912 [M+H]<sup>+</sup>.

**N) Síntese de clorinas halogenadas****Procedimento geral para a síntese de clorinas sem solvente**

A síntese de clorinas halogenadas foi efectuada em duas partes distintas. A primeira parte **(1)**, redução com *p*-toluenosulfonilhidrazina, foi efectuada segundo alterações ao método sem solvente, anteriormente descrito para a síntese de bacterioclorinas halogenadas.<sup>28</sup> A segunda parte **(2)** consistiu na oxidação do excesso de bacterioclorina obtido como sub-produto no primeiro passo. Este passo foi efectuada segundo dois métodos diferentes: **Método A**, que segue as condições descritas por nós na literatura<sup>29</sup> e que utiliza DDQ como oxidante; **Método B**, que utiliza FeCl<sub>3</sub> como catalisador e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

**Primeira parte (1):** A porfirina halogenada com a estrutura pretendida (0.1 mmol) e *p*-toluenosulfonilhidrazina (2 mmol) foram misturadas num almofariz, tendo-se obtido um

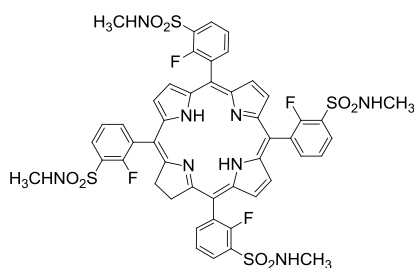
pó finamente dividido. O pó foi introduzido num tubo de Schlenk, que foi mantido sob vácuo (0.1 Torr) durante 2 horas. O tubo foi aquecido até 140°C e mantido com agitação durante 15 minutos. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, o sólido resultante foi purificado, dissolvido em diclorometano e lavado (5x) com uma solução de NaOH (0.05 M), com água destilada (2x) e de seguida purificado por coluna de cromatografia em gel de sílica usando-se como eluente lactato de etilo/hexano (1:4).

### Segunda parte (2):

**Método A.** O composto obtido no passo (1) foi dissolvido em 10 mL de clorofórmio/metanol (1:1) e a solução foi aquecida até 40°C. Foram adicionadas alíquotas de 1 ml de uma solução de DDQ em metanol (0.1M) até se detectar, por espectroscopia de absorção UV-Vis, o total desaparecimento da banda de absorção característica da bacterioclorina ( $\approx 750$  nm). Nessa altura o solvente foi evaporado, o sólido foi redissolvido em diclorometano e a fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (4x) e água destilada (2x). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e após evaporação do solvente, o crude foi purificado numa coluna cromatográfica de gel de sílica, usando-se como eluente lactato de etilo/hexano (1:4), obtendo-se assim a clorina.

**Método B.** O composto obtido no passo (1) foi dissolvido em 20 mL de DME, adicionou-se 1.35 mg de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.005 mmol) e a reacção foi mantida em agitação, à temperatura ambiente. Foram adicionadas alíquotas de uma solução aquosa de peróxido hidrogénio (3%) até se deixar de observar a banda de absorção característica da bacterioclorina ( $\approx 750$  nm), por espectroscopia de absorção UV-Vis. Nessa altura, adicionou-se diclorometano à solução. A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (4x) e água destilada (2x) e foi seca com sulfato de sódio anidro. Após evaporação do solvente, o crude foi purificado numa coluna cromatográfica de gel de sílica usando-se como eluente lactato de etilo/hexano (1:4), obtendo-se assim a clorina.

### 5,10,15,20-Tetraquis(2-fluoro-5-N-etilsulfamoilfenil)clorina (16)

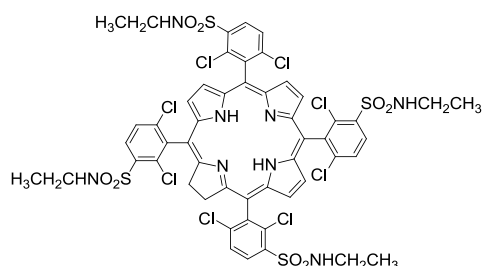


**Método A.** Foram adicionados 2 mL da solução de DDQ (0.1M). Rendimento 45% (47.7 mg; 0.045 mmol).

**Método B.** Foram adicionados 12 mL solução aquosa de peróxido hidrogénio (3%). Rendimento 46% (48.8mg; 0.046 mmol). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

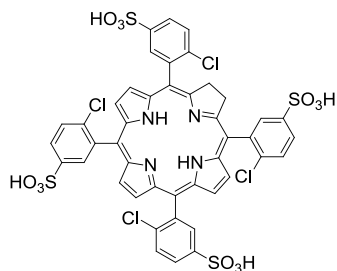
8.54-8.18 (m, 14H,  $H-\beta+H-Ar$ ), 7.63-7.56 (m, 4H,  $H-Ar$ ), 4.57-4.53 (m, 4H,  $-NHCH_3$ ) 4.21 (s, 4H,  $H-\beta$ ), 2.82-2.74 (m, 12H,  $-NHCH_3$ ), -1.50 (s, 2H,  $NH$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{48}H_{41}F_4N_8O_8S_4$ , 1061.1861, encontrado 1061.1866  $[M+H]^+$ .

### 5,10,15,20-Tetraquis(2,6-dicloro-3-*N*-etilsulfamoilfenil)clorina (17)



**Método A.** Foram adicionados 5 mL da solução de DDQ (0.1M). Rendimento 42% (55.3 mg; 0.042 mmol). **Método B.** Foram adicionados 26 mL solução aquosa de peróxido hidrogênio (3%). Rendimento 63% (82.9 mg; 0.063 mmol). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.52 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $H-Ar$ ), 8.47 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H,  $H-Ar$ ), 8.40 (s, 2H,  $H-\beta$ ) 8.17 (d,  $J = 4.2$  Hz, 2H,  $H-\beta$ ), 8.03 (d, 2H,  $J = 4.2$  Hz,  $H-\beta$ ), 7.93 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H-Ar$ ), 7.91 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz,  $H-Ar$ ), 5.02 (s, 4H,  $-NHCH_2CH_3$ ) 4.06 (s, 4H,  $H-\beta$ ), 3.26-3.23 (m, 8H,  $-NHCH_2CH_3$ ), 1.25-1.22 (m, 12H,  $-NHCH_2CH_3$ ), -1.30 (s, 2H,  $NH$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{52}H_{45}Cl_8N_8O_8S_4$  1316.9746, encontrado 1316.9715  $[M+H]^+$ .

### 5,10,15,20-Tetraquis(2-cloro-5-sulfofenil)clorina (18)



**Método A.** Foram adicionados 0.1 mmol de DDQ sólido. Rendimento 88 % (0.089 mg; 0.088 mmol). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  8.58-8.33 (m, 6H,  $H-\beta$ ), 8.30-8.17 (m, 8H,  $H-Ar$ ), 7.96-7.94 (m, 4H,  $H-Ar$ ), 4.22-4.15 (m, 4H,  $H-\beta$ ). HRMS (ESI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $C_{44}H_{29}Cl_4N_4O_{12}S_4$ , 1072.9423, encontrado 1072.9413  $[M+H]^+$ .

## 4.2. Fotofísica e Electroquímica

### 4.2.1. Absorção e emissão de fluorescência em estado estacionário

Nas medidas de absorção e emissão em estado estacionário, foram utilizados os espectrômetros Shimadzu UV-2100 e Horiba-Jobin-Ivon-SPEX Fluorolog 3-22, respectivamente. Os rendimentos quânticos de fluorescência foram determinados em soluções desarejadas de etanol. Uma solução de TPP em tolueno foi utilizada como referência para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência. ( $\Phi_F = 0.11$ ) de

porfirinas e clorinas e foi utilizado 1,1',3,3',3'',3'''- iodeto de hexametilindotricarbocianina (HITCI)<sup>30</sup> como referência para bacterioclorinas.

#### 4.2.2. Espectroscopia de contagem de monofotão (TCSPC)

A instrumentação de espectroscopia de contagem de monofotão (TCSPS) utilizada foi de construção própria<sup>31</sup> e constituiu-se por um laser de picosegundos Spectra Physics mode-lock Tsunami (Ti:Safira)-Modelo 3950 (velocidade de repetição 82 MHz 700-1000 nm), um gerador harmónico modelo GWU-23PS (Spectra Physics) para produzir a segunda e terceira harmónica a partir da fonte de excitação, sendo as amostras medidas com excitação a 395 nm e fazendo-se passar primeiramente o feixe polarizado horizontal, vindo do GWU (segunda harmónica), pelo despolarizador ThorLabs (WDPOL-A) e depois pelo polarizador Glan-Thompson (Newport 10GT04) com polarização vertical. A emissão com geometria de 90°, foi obtida num ângulo mágico de polarização e detectada utilizando um monocromador “double subtractive Oriel Cornerstone 260” por um fotomultiplicador “Hamamatsu microchannel plate (R3809U-50)”. A aquisição do sinal e o processamento dos dados foram efectuados utilizando um módulo Becker & Hickl SPC-630 TCSPC.

#### 4.2.3. Electroquímica

As medidas de voltametria cíclica para as porfirinas carboxiladas da secção 3.2 do Capítulo 3, foram realizadas no Laboratório de Electroquímica Molecular da Universidade Autónoma de Barcelona, recorrendo a um potenciostato electroquímico da VSP e utilizando uma célula electroquímica cónica que pode acomodar até 3 eléctrodos. Os potenciais padrão foram determinados utilizando soluções de porfirina com 0.5 mM preparadas em 1,2-dicloroetano (DCE), contendo 0.1 M hexafluorofosfato de tetrabutílamónio (TBAPF<sub>6</sub>). O DCE foi passado por uma coluna de alumina neutra antes de utilizado. As soluções foram purgadas com argon antes da medição mantendo-se uma corrente do mesmo gás durante as experiências. Os voltamogramas foram obtidos com velocidades de varrimento entre 0.05 e 0.5 V s<sup>-1</sup>.

Foi utilizado um eléctrodo de trabalho de carbono vítreo, com diâmetro de 0.5 mm, que foi polido antes de cada experiência usando uma pasta diamante de 1 µm. Um disco de platina com 1 mm de diâmetro foi utilizado como contra-eléctrodo. Todos os potenciais foram registados relativamente ao eléctrodo saturado de calomelanos (SCE) que foi isolado do eléctrodo de trabalho através de uma ponte salina. A solução salina do eléctrodo de

calomelanos encontra-se separada por uma ponte salina, com uma placa porosa cerâmica, que permite a condução iónica entre as duas soluções evitando apreciável contaminação. O solvente/electrólito de suporte presente na ponte salina (DCE+0.1M TBAPF<sub>6</sub>) foi também utilizado na solução electroquímica de forma a minimizar potenciais de junção. Fluorenona ( $E^\circ = -1.10$  V vs NHE; 1e<sup>-</sup>) e *tris*-4-bromofenilamina ( $E^\circ = 1.38$  V vs NHE; 1e<sup>-</sup>) em DCE +0.1M TBAPF<sub>6</sub>, foram utilizadas como padrões externos para a redução e oxidação, respectivamente. As medidas de voltametria cíclica para a bacterioclorina sulfonamida, **15** da secção 3.4 do Capítulo 3, foram gentilmente realizadas pela Dra Madalina Barsan, no Laboratório Electroquímica e Corrosão do Professor Christopher Brett, Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

### 4.3. Referências

1. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*, 2<sup>nd</sup> ed.; Pergamon Press: Oxford, **1980**.
2. Johnstone, R. A. W.; Nunes, M.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A.; Serra, A. C. *Heterocycles* **1996**, *43*, 1423-1437.
3. Gonsalves, A. M. A. R.; Varejão, J. M. T. B.; Pereira, M. M. J. *Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 635-640.
4. Sobral, A. J. F. N.; Melo, S. M.; Ramos, M. L.; Teixeira, R.; Andrade, S. M.; Costa, S. M. B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3145-3149.
5. Gonsalves, A.; Johnstone, R. A. W.; Pereira, M. M.; deSantAna, A. M. P.; Serra, A. C.; Sobral, A.; Stocks, P. A. *Heterocycles* **1996**, *43*, 829-838.
6. Monteiro, C. J. P., *Design e síntese de novos sensibilizadores. Avaliação da actividade em Terapia Fotodinâmica* Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, **2007**.
7. 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*, 5132-5138.
8. Monteiro, C. J. P.; Pereira, M. M.; Azenha, M. E.; Burrows, H. D.; Serpa, C.; Arnaut, L. G.; Tapia, M. J.; Sarakha, M.; Wong-Wah-Chung, P.; Navaratnam, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 617-624.
9. Luguya, R.; Jaquinod, L.; Fronczek, F. R.; Vicente, A. G. H.; Smith, K. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2757-2763.
10. Kruper, W. J.; Chamberlin, T. A.; Kochanny, M. J. *Org. Chem.* **1989**, *54*, 2753-2756.
11. Naik, R.; Joshi, P.; Kaiwar, S. P.; Deshpande, R. K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2207-2213.
12. Sibrian-Vazquez, M.; Jensen, T. J.; Hammer, R. P.; Vicente, M. G. H. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 1364-1372.
13. Sibrian-Vazquez, M.; Jensen, T. J.; Vicente, M. G. H. *J. Photochem. Photobiol., B* **2007**, *86*, 9-21.
14. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-&.
15. Smith, K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 1<sup>st</sup> ed.; Elsevier: Amsterdam, 1975.
16. Peixoto, A. F.; de Melo, D. S.; Fernandes, T. F.; Fonseca, Y.; Gusevskaia, E. V.; Silva, A. M. S.; Contreras, R. R.; Reyes, M.; Usubillaga, A.; dos Santos, E. N.; Pereira, M. M.; Bayon, J. C. *Appl. Catal., A* **2008**, *340*, 212-219.
17. Giraudeau, A.; Callot, H. J.; Jordan, J.; Ezhar, I.; Gross, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3857-3862.
18. Hombrecher, H. K.; Gherdan, V. M.; Ohm, S.; Cavaleiro, J. A. S.; Neves, M.; Condesso, M. D. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8569-8578.
19. Crossley, M. J.; King, L. G. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4370-4375.
20. Ostrowski, S.; Szerszen, D.; Ryszczuk, M. *Synthesis-Stuttgart* **2005**, 819-823.
21. Ostrowski, S. *Pol. J. Chem.* **2005**, *79*, 1169-1172.
22. Shen, D.-M.; Liu, C.; Chen, Q.-Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1419-1422.
23. Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C. H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391-1396.
24. Dimagno, S. G.; Lin, V. S. Y.; Therien, M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983-5993.
25. Vinogradova, E. V.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2009**, *45*, 529-534.
26. Shanmugathasan, S.; Johnson, C. K.; Edwards, C.; Matthews, E. K.; Dolphin, D.; Boyle, R. W. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 228-232.
27. Shi, B. L.; Boyle, R. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1397-1400.
28. Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simões, A. V. C.; Pinto, S. M. A.; Abreu, A. R.; Sá, G. F. F.; Silva, E. F. F.; Rocha, L. B.; Dabrowski, J. M.; Formosinho, S. J.; Simões, S.; Arnaut, L. G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9545-9551.
29. Dabrowski, J. M.; Krzykawska, M.; Arnaut, L. G.; Pereira, M. M.; Monteiro, C. J. P.; Simoes, S.; Urbanska, K.; Stochel, G. *ChemMedChem* **2011**, *6*, 1715-1726.

30. Rurack, K.; Spieles, M. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1232-1242.
31. Pina, J.; de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Macanita, A. L.; Galbrecht, F.; Buennagel, T.; Scherf, U. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1710-1719.