

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclét. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100020>

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGIA DO COMPLEXO DIMÉRICO CONSTITUÍDO POR Zn e Mn PORFIRINA

Cláudio Roberto NERI*

Oswaldo Antonio SERRA*

Fábio da Silva VINHADO*

Ana Paula Jecks MAESTRIN*

Yassuko IAMAMOTO*

Antonio Gilberto FERREIRA**

RESUMO: Muitos compostos modelo contendo porfirinas têm sido preparados num esforço para entender o sistema de fotossíntese e os processos de aproveitamento de energia solar. Sistemas doadores-receptores contendo porfirinas têm sido frequentemente estudados para testar várias descrições teóricas sobre transferência de elétrons. O estudo de parâmetros fotoquímicos e fotofísicos como a distância para transferência de energia, geometria molecular e a diferença de potencial eletrônico, tem se mostrado importante para a definição da transferência eletrônica em porfirinas. Neste trabalho apresentamos a síntese, purificação e caracterização por espectroscopia UV/Vis, ^1H e ^{19}F RMN, luminescência e tempos de vida de novos modelos moleculares de porfirinas, que permitam investigar esses parâmetros. Utilizou-se o dímero $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ e seus monômeros $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ e MnF_5TPP . A caracterização do $\text{ZnMn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$, foi dificultada devido a presença de Mn^{+3} , devido ao forte acoplamento dos orbitais dp do manganês e o sistema p da porfirina, que aumenta a interação manganês-porfirina mudando o espectro eletrônico UV/Vis e distorcendo os sinais de ^1H e ^{19}F RMN do dímero. A presença de Mn^{+3} desloca $E_{1/2}$ do anel porfirínico para valores mais negativos, o que resulta em reduções mais difíceis, impedindo a transferência de energia da Znporfirina para a Mnporfirina.

PALAVRA-CHAVE: Transferência de energia, Complexo dimérico, RMN.

Introdução

O design e a síntese de modelos biomiméticos contendo porfirinas têm contribuído muito para melhor entender os detalhes do mecanismo fotossintético e propiciando assim o desenvolvimento de novos materiais óptico-eletrônicos. Muitos dos trabalhos de modelos fotossintéticos envolvendo porfirinas sintéticas estão baseados principalmente no estudo da influência exercida pela disposição dos anéis porfirínicos, que podem agir como doador ou como receptor de energia²⁰.

A transferência de energia é o processo que ocorre quando uma espécie química, molécula, átomo ou íon, (doador) que tenha sido levada a um estado excitado, transfere esta energia de excitação (ou parte dela) para uma outra espécie química (receptor) que, por sua vez, pode emitir esta energia radiativamente. A transferência de energia do doador para o receptor pode ocorrer de duas formas: i) transferência radiativa envolvendo a emissão de um fóton do doador e a subsequente reabsorção pelo receptor e ii) transferência não radiativa causada pela interação entre os centros doadores e receptores. Estas interações podem ocorrer por transferência de elétrons a curta distância (6 a 15 Å) ou por interação dipolo-dipolo a longa distância (20 a 60 Å)^{8,12}.

A transferência de energia fotoinduzida tem sido uma área de interesse para os químicos devido às suas diversas possibilidades de aplicação em vários setores essenciais como indústria, medicina e meio ambiente⁵. Compostos versáteis como as porfirinas possuem componentes e propriedades que propiciam o estudo do efeito de orientação, energia, distância de transferência de energia e as velocidades de transferência de elétrons^{7,16}.

As porfirinas são cromóforos fotossintéticos naturais, que oferecem vantagens experimentais sobre outros sistemas doadores, dentre elas o desenvolvimento de vários métodos de síntese^{11,18}, elevados valores de coeficiente de absortividade molar e rendimentos quânticos de emissão significativos^{3,13}. Neste sentido, tem havido um número crescente de relatos utilizando sistemas porfirínicos de alta complexidade molecular: como dendrímeros formados via ligação covalente⁴ ou sistemas supramoleculares^{9,19}, atuando como doadores-receptores em estudos de transferência de elétrons e de energia induzidos fotoquimicamente.

Dentro do contexto apresentado, é necessário estudar os parâmetros envolvidos na transferência de energia entre diferentes moléculas de um sistema doador-receptor. Neste sentido, este trabalho relata a síntese, caracterização por espectros no UV-Vis e ¹H RMN e ¹⁹F RMN e a posterior utilização do dímero Zn,Mn(TPPF₄)₂pip ([Figura 1, 3](#)), constituído por uma Zn(II)porfirina ([Figura 1, 2](#)) e uma Mn(III)porfirina, nos estudos dos parâmetros envolvidos na transferência de energia fotoinduzida entre complexos porfirínicos. As unidades Zn(II)porfirina e Mn(III)porfirina são ligadas covalentemente por um espaçador piperazina. A porfirina usada para a obtenção do dímero é a 5,10,15-tris(fenil)-20-(pentafluorofenil)porfirina; H₂TF₅PP; ([Figura 1, 1](#))

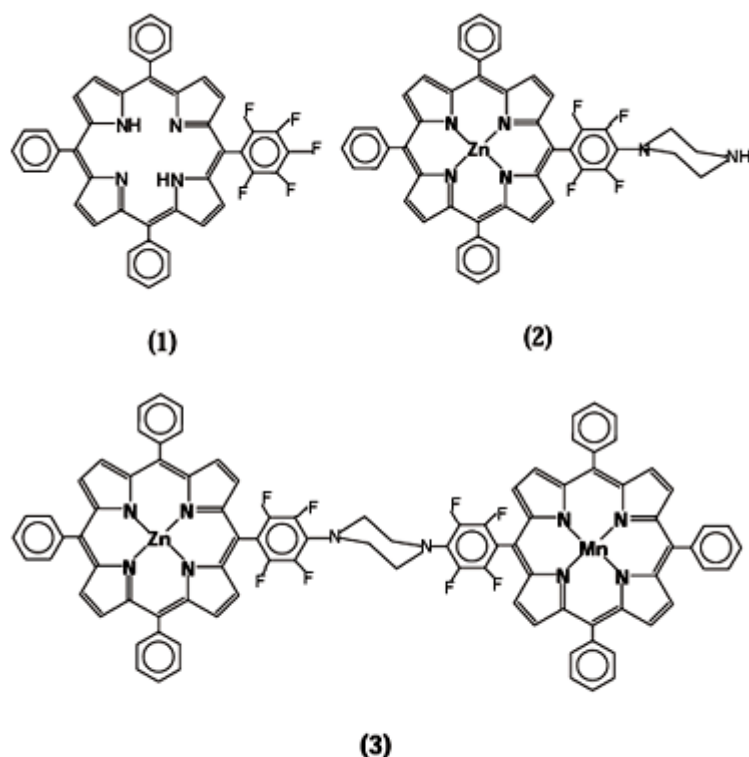


FIGURA 1: Estrutura das porfirinas: (1) H_2F_5TPP , (2) $ZnTPPF_4pip$ e (3) $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$

Materiais e Métodos

Equipamentos utilizados: Espectrofotômetro HP 8452 Diode Array, Espectrômetro de RMN Brücker DR X 400, Espectrofluorímetro- SPEX FLUOROLOG II,9,4 T e Espectrômetro de Tempo de Vida de Fluorescência-FL 900-Edinburgh Analytical Instruments.

Reagentes: Piperazina (Merck 98%), F_5TPPH_2 , e ZnF_5TPP , sintetizadas em nosso laboratório¹⁵.

Síntese da 5,10,15-tris(fenil)-20-(pentafluorofenil) porfirina, F_5TPPH_2 : A um balão de três bocas (2 L), de fundo redondo, adicionou-se 1L de DCM, 370 mL (3 mmols) de pentafluorobenzaldeído, 1,22 mL de benzaldeído (12 mmols) e 1,04 mL (15 mmols) de pirrol) numa proporção de 1:4:5. O meio reacional foi agitado (agitador magnético), à temperatura ambiente, sob uma corrente uniforme de argônio, durante 15 minutos, adicionando-se 400 mL ($2,5 \text{ mol.L}^{-1}$) de uma solução estoque de $BF_3 \cdot Et_2$ recém-destilado. O monitoramento da reação foi realizado pela remoção periódica de alíquotas de 50 mL, que foram oxidadas com excesso de DDQ e acompanhadas por espectroscopia de absorção UV-Vis. Após 1:50 h do início da reação adicionou-se à mesma 2,77 g (11 mmols) de p-clorânil. A reação foi colocada sob refluxo à temperatura (banho de água) de 45°C durante 1h. Após a reação ser resfriada à temperatura ambiente adicionou-se 520 mL de trietilamina e a solução foi rotoevaporada até um volume de 50 mL. Em seguida, a porfirina foi pré-purificada em coluna de florisil e purificada em coluna de sílica-gel.

Síntese da 5,10,15-tris(fenil)-20-(pentafluorofenil)porfirinato de zinco(II), ZnF_5TPP : A massa de 80mg da F_5TPPH_2 foi dissolvida em 30mL de MeOH:DCM (1:1) e aquecida até ao refluxo. Foram

adicionados 230 mg de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que corresponde a um excesso de 10 vezes. A solução foi aquecida por 2hs em refluxo, numa temperatura de $\sim 45^\circ\text{C}$. A metalação foi monitorada através de espectros UV/Vis, onde se observou o deslocamento da banda Soret. Após a metalação, a solução foi rotaevaporada até a secura. O excesso de íons Zn^{2+} foi eliminado através de lavagem com água destilada. A zincoporfirina sólida, foi colocada num tubo de ensaio, adicionou-se água destilada, agitou-se (ultra-som) e centrifugou-se o tubo (10 X). Depois a zincoporfirina pura foi transferida com benzeno para um balão de fundo redondo, onde foi rotaevaporado até a secura

Síntese da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$: Uma massa de 94 mg de ZnF_5TPP foi solubilizada em 10 mL de dimetilformamida (DMF) num balão de 3 bocas. Em seguida adicionou-se 723mg de piperazina (pip) e a mistura reacionalfoi mantida sob agitação magnética e refluxo ($\sim 160^\circ\text{C}$) por 4 horas. Durante a reação observou-se mudança de cor da solução: inicialmente rosa para púrpura. O excesso de piperazina foi retirado através de uma extração DCM:água (1:1). A $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ foi purificada através de duas coluna de sílica gel (Merck 70-230 mesh ASTM, altura da sílica gel de 13 cm e diâmetro de 3 cm). Foram usados três eluentes: diclorometano (DCM) puro (eluiu a ZnTPPF_5), 5% de acetona em DCM e acetona pura (que eluiu a $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$). Estas separações foram monitoradas por cromatografia em camada delgada. Rendimento final 40%.

Síntese do Dímero $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$: Uma massa de 36 mg de $\text{ZnTPPF}_4\text{pip}$ foi dissolvida em 3mL de DMF dentro de balão de três bocas. Em seguida, adicionou-se 42 mg de MnF_5TPP , dissolvida em 2 mL de DMF. A mistura foi mantida em refluxo por 48h e a reação foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis e cromatografia em camada delgada. A purificação do composto obtido foi feita em coluna de sílica gel (Merck 70-230 mesh ASTM, 2,8 cm de diâmetro e 15 cm de altura da sílica gel). Os eluentes utilizados foram DCM puro (responsável pela eluição da TF_5PPH_2), DCM/acetona (1:1) (eluiu a $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$) e acetona pura (responsável pela eluição do dímero $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$). A purificação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Rendimento final 5%.

Caracterização da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ e $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$

· *Espectros de absorção UV-Vis*: Registrou-se os espectros de absorção no UV-Vis para as porfirinas F_5TPPH_2 , ZnF_5TPP , $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ e da $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ ($\sim 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em cela de quartzo de 10 mm de caminho óptico usando DCM como solvente.

· *Análise por ^1H RMN e ^{19}F RMN*: As estruturas dos complexos $\text{ZnTPPF}_4\text{pip}$ e $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ foram confirmadas através do espectro de ^{19}F RMN e ^1H RMN. Dissolveu-se entre 10-15 mg da porfirina em 600 mL de CDCl_3 usando TMS como referência e a solução foi transferida para um tubo de RMN.

Estudos de Transferência de Energia no Dímero $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$

· *Medidas de Fluorescência*: As medidas de fluorescência (excitação e emissão) dos compostos F_5TPPH_2 , $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ e do dímero $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ de concentrações $\sim 10^{-5}$ mol.L⁻¹ foram

feitas usando DCM como solvente.

· *Medidas de Tempo de Vida:* Registrou-se os tempos de vida de emissão através do espectrômetro de Tempo de Vida de Fluorescência-FL 900. Foram registrados os tempos de vida para os compostos: F_5TPPH_2 , $ZnTPPF_4pipH$ e o dímero $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ ($\sim 10^{-5}$ mol.L⁻¹/DCM) utilizando uma cela de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico.

Resultados e Discussão

· *Espectros de absorção no UV-Vis*

Os espectros dos complexos ZnF_5TPP e $ZnTPPF_4pipH$ apresentam as mesmas bandas de absorção ([Tabela 1](#)), não sendo possível caracterizar a $ZnTPPF_4pipH$ por esta técnica.

Tabela 1: Bandas de absorção no UV-Vis das porfirinas e metaloporfirinas em DCM.

Porfirina	Bandas de absorção (nm)
F_5TPPH_2	414, 514 e 546
ZnF_5TPP	418 e 548
$ZnTPPF_4pipH$	418 e 546
MnF_5TPP	372, 474, 576 e 614
$Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$	372, 420, 474, 576 e 614

A frequência da banda Soret (região de 410 nm) e das bandas Q (entre 500 e 600 nm) varia muito pouco para uma variedade de íons metálicos. O espectro de Mn(III)porfirina é uma exceção neste contexto. O orbital e_g (d_{xz} e d_{yz}) do Mn(III) é adequado em energia e simetria para interagir com o orbital e_g^* (p^*) da porfirina. Desta forma os orbitais e_g do Mn(III) perturbam o sistema p da porfirina, provocando as diferenças observadas no espectro UV-Vis de Mn(III)porfirinas em comparação ao espectro de outras metaloporfirinas⁶. O espectro da $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$, apresentou-se como uma mistura dos espectros da $ZnTPPF_4pipH$ e da MnF_5TPP conservando suas absorvidades molares ([Tabela 1](#) e [Figura 2](#))

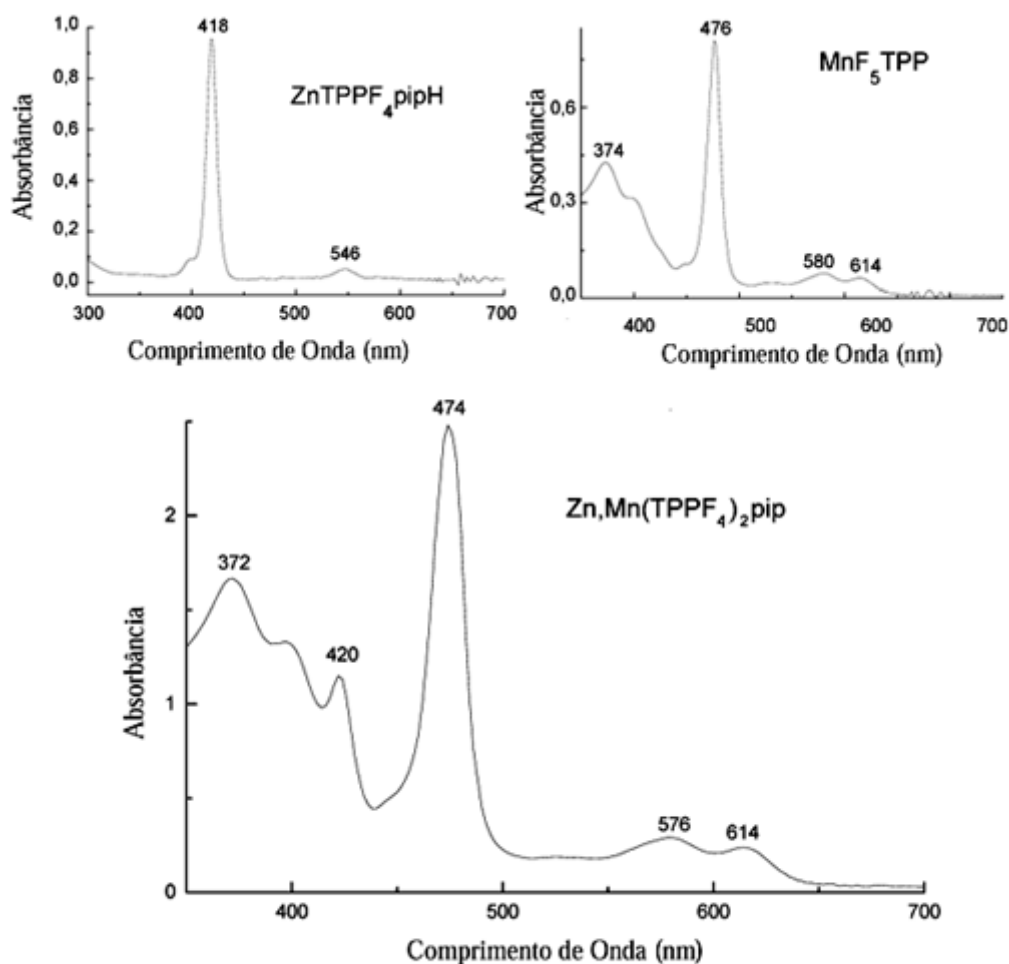


Figura 2: Espectro de absorção no UV-Vis dos complexos $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$, MnF_5TPP e $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ de concentração $\sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM.

· Caracterização dos compostos $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ e $\text{Zn,Mn}(\text{TPPF}_4)\text{pipH}$ por ^1H RMN e ^{19}F RMN.

1) ^1H RMN: A caracterização da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ foi confirmada inicialmente por ^1H RMN em comparação ao espectro da F_5TPPH_2 . O esquema de numeração de prótons para os compostos F_5TPPH_2 e $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ é mostrado nas [Figuras 3](#) e [4](#) respectivamente.

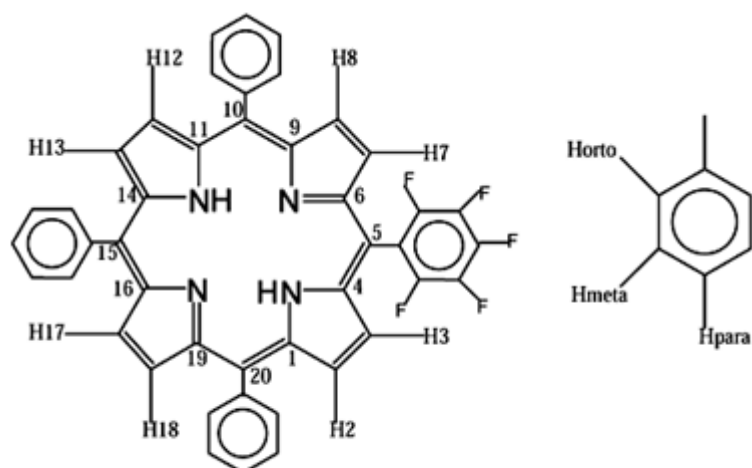


Figura 3: Esquema de numeração dos prótons da F_5TPPH_2 .

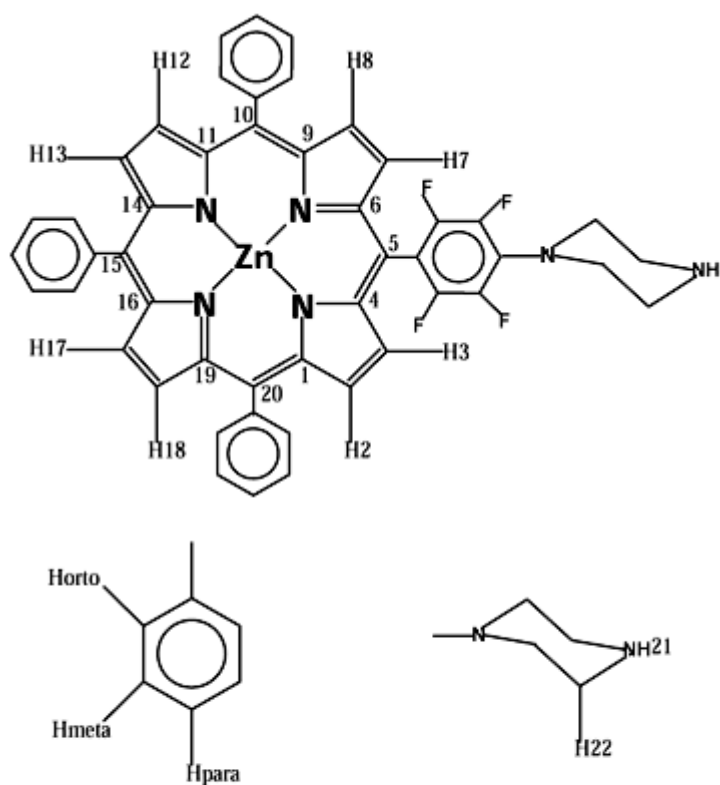


Figura 4: Esquema de numeração dos prótons da $ZnTPPF_4pipH$.

H- β pirrólicos: H2, H3, H7, H8, H12, H13, H17 e H18

H-fenílicos: Hortho, Hmeta e Hpara

H-piperazina: H21(NH) e H22 (6 prótons CH_2)

De acordo com os dados de 1H RMN obtidos para os compostos F_5TPPH_2 e $ZnTPPF_4pipH$ pode-se observar que os sistemas de sinais de ambos são semelhantes (Tabela 2, Figura 5). O sinal em $\delta = -2,74$ ppm presente na F_5TPPH_2 é devido aos prótons N-pirrólicos. Com a inserção de Zn, o sinal

desaparece totalmente na ZnTPPF₄pipH, comprovando a presença do metal dentro da porfirina. Os prótons da piperazina (espaçador) apareceram em $\delta = (\text{m})$ 3,54-3,35. A análise da relação de áreas dos sinais presentes no espectro da ZnTPPF₄pipH (Figura 5) mostra que as áreas dos picos dos prótons H_b pirrólicos : H_{fenílicos} : H_{pip} estão na razão de 8:15:8, confirmando a estrutura da ZnTPPF₄pipH.

Tabela 2: Dados de RMN ¹H e atribuições para a ZnTPPF₄pip comparados com a F₅TPPH₂.

Porfirina	H-β pirrólicos	H-fenílicos Horto	H-fenílicos Hmeta e Hpara	N-H	H-pip H22
F₅TPPH₂	8,93 d (J=4,8) (2)				
	8,85 d (J= 4,8) (2)	8,18 a 8,21 m	7,72 a 7,80	-2,74	
	8,83 d (J=4,8) (2)	(6)	m (9)	s (2)	
	8,76 d (J=4,8) (2)				
ZnTPPF₄pipH	8,93 d (J=4,8) (2)				*3,42 s (2) axial α
	8,85 d (J= 4,8) (2)	8,18 a 8,21 m	7,72 a 7,80		3,38 s (4) equat.
	8,83 d (J=4,8) (2)	(6)	m (9)		*3,30m (2) axial β
	8,76 d (J=4,8) (2)				

δ (CDCl₃) em ppm; (J (Hz)); (número de prótons), s=singlete, d=dublete, q=quarteto, m=multiplete,* intercambiáveis.

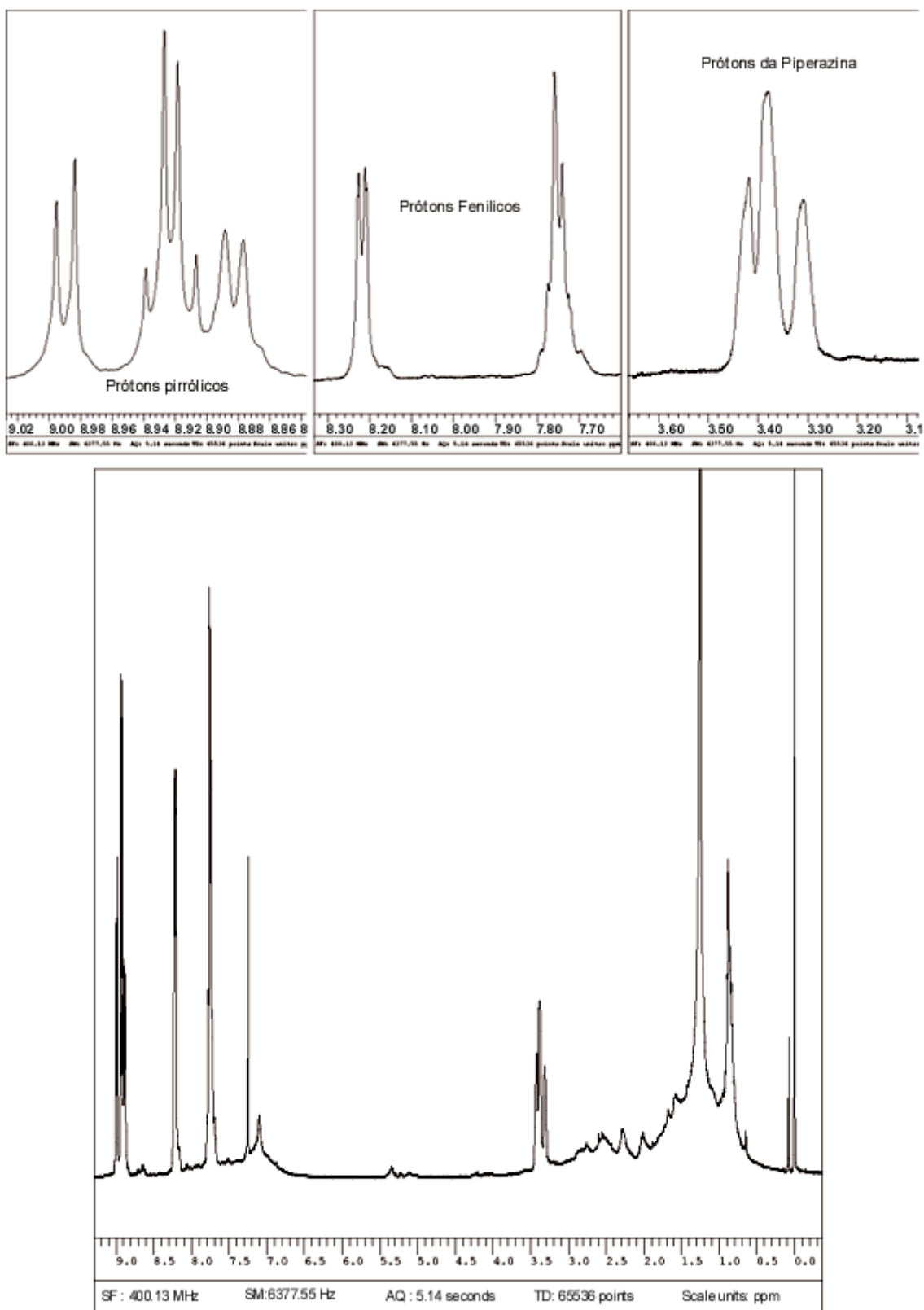


Figura 5: Espectro de ^1H RMN do complexo $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ em CDCl_3 .

Devido ao forte paramagnetismo do Mn^{III} , o espectro de ^1H RMN do dímero apresentou-se bastante distorcido, com multipletos na região entre 7,36 - 8,94 ppm.

2) ^{19}F RMN: Foi necessário realizar uma confirmação da ligação da piperazina ao pentafluorofenil

por espectro de ^{19}F RMN para o composto $\text{Zn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$. Um esquema de numeração dos átomos de flúor é mostrado na [Figura 6](#).

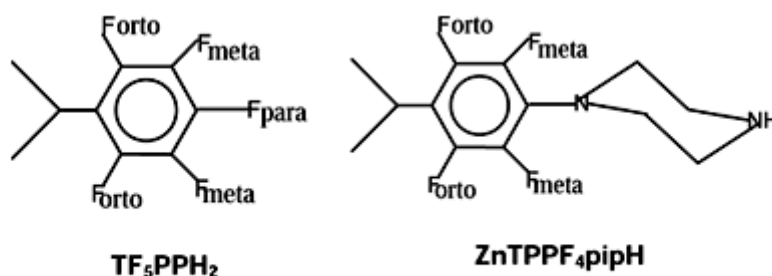


Figura 6: Esquema de numeração dos átomos de flúor da TF_5PPH_2 , $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$.

Pelos dados da [Tabela 3](#), pode-se atribuir o duplo dublete em $d = -127,4$ ppm ao **Forto** da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$. Como este flúor fica mais distante da piperazina, ele sofre uma menor influência do nitrogênio da piperazina, não sendo deslocado para maior valores de deslocamento químico (ppm) em comparação ao **Fmeta**. Em conseqüência, o duplo dublete em $d = -139,9$ ppm é atribuído ao **Fmeta** da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$, devido ao maior efeito exercido pelo nitrogênio, doador de elétrons, no campo magnético do **Fmeta**. O sinal do **Fpara** não foi encontrado, comprovando a ligação da porfirina ao nitrogênio da piperazina ([Figura 6](#)). A análise da relação de áreas dos sinais presentes no espectro de ^{19}F RMN ([Figura 7](#)) mostra que as áreas dos picos dos átomos de flúor **Forto** e **Fmeta** estão na razão de 2:2, confirmando a estrutura da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$.

Tabela 3: Dados de RMN ^{19}F da $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$

Porfirina	Forto	Fpara	Fmeta
TF_5PPH_2	-125,1 dd (J=22,5 ; 7,5) (2)	-141,1 t (J=18,8) (1)	-150,6 td (J= 22,5 ; 7,5) (2)
$\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$	-127,4 dd (J=22,5 ; 7,5) (2)	—	-139,9 dd (J=22,5 ; 11,3) (2)

$\delta(\text{CDCl}_3)$ em ppm; (número de prótons), td=tripleto duplo, dd=dublete duplo, t=tripleto.

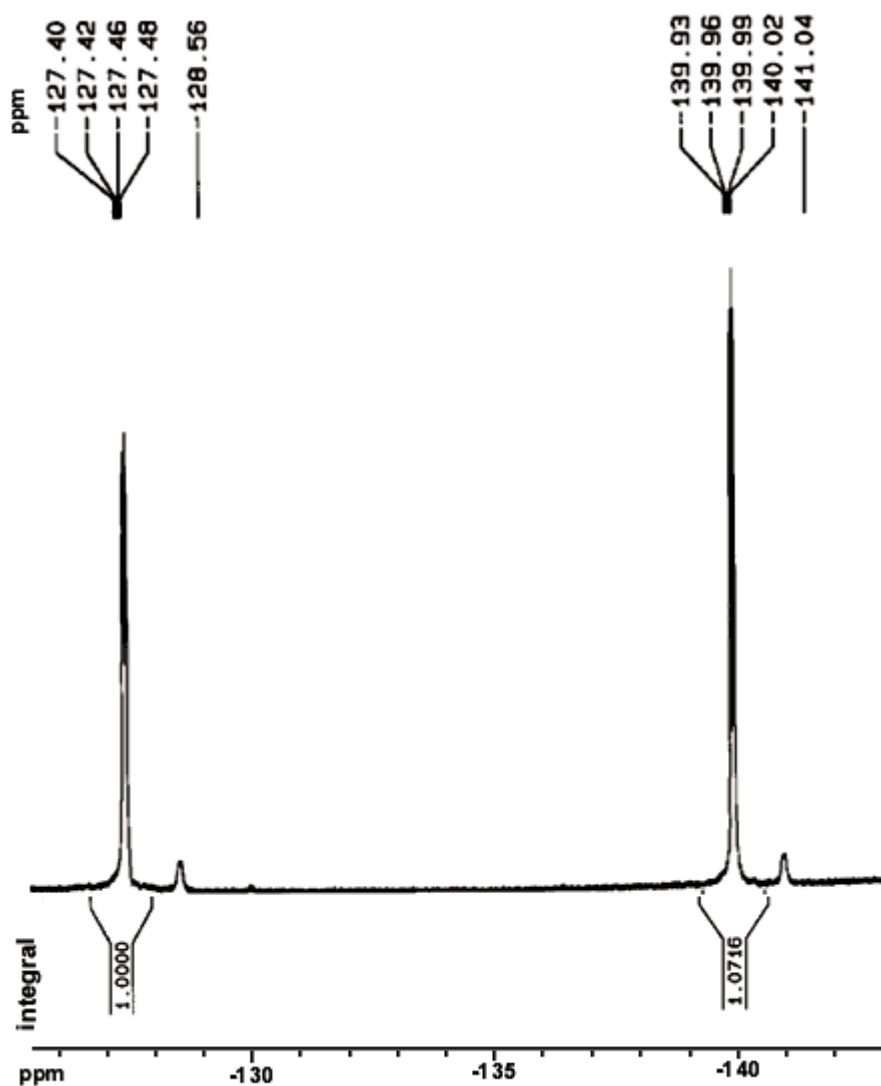
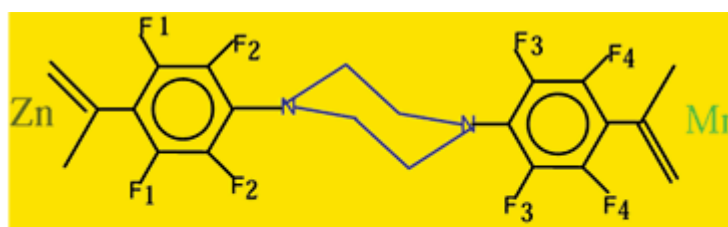


Figura 7: Espectro de ^{19}F RMN do complexo $\text{ZnTPPF}_4\text{pipH}$ em CDCl_3 .

A análise por ^{19}F RMN também foi utilizada na caracterização do dímero $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$. Um esquema de numeração dos átomos de flúor no dímero é mostrado na [Figura 8](#).



$\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$

Figura 8: Esquema de numeração dos flúors da $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$.

O espectro do complexo $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{TPPF}_4)_2\text{pip}$ ([Figura 9](#), [Tabela 4](#)) apresenta um comportamento

atípico. É possível notar que o **F1**, que equivale aos **Forto** da $ZnTPPF_4pipH$, sofre deslocamento para a região de $d = -145,2$ ppm. Em $d = -145,8$ ppm encontra-se um outro singlete, associado aos **F2** mais próximos da piperazina, e que são equivalentes aos **Fmeta** da $ZnTPPF_4pipH$. Os **F3** que podem ser associados aos **Fmeta** da MnF_5TPP foram atribuídos ao sinal em $d = -113,7$ ppm, enquanto que os **F4**, que podem ser associados **Forto** da MnF_5TPP , foram atribuídos ao sinal em $d = -110,6$ ppm. O sinal do **Fpara** não foi encontrado, comprovando a formação do dímero.

Tabela 4 :Dados de RMN ^{19}F da $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$.

Porfirina	F1	F2	F3	F4
$Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$	-145,2 s (2)	-145,8 s (2)	-113,7 s (2)	-110,6 s (2)

$\delta(CDCl_3)$ em ppm; (número de prótons) s=singlete.

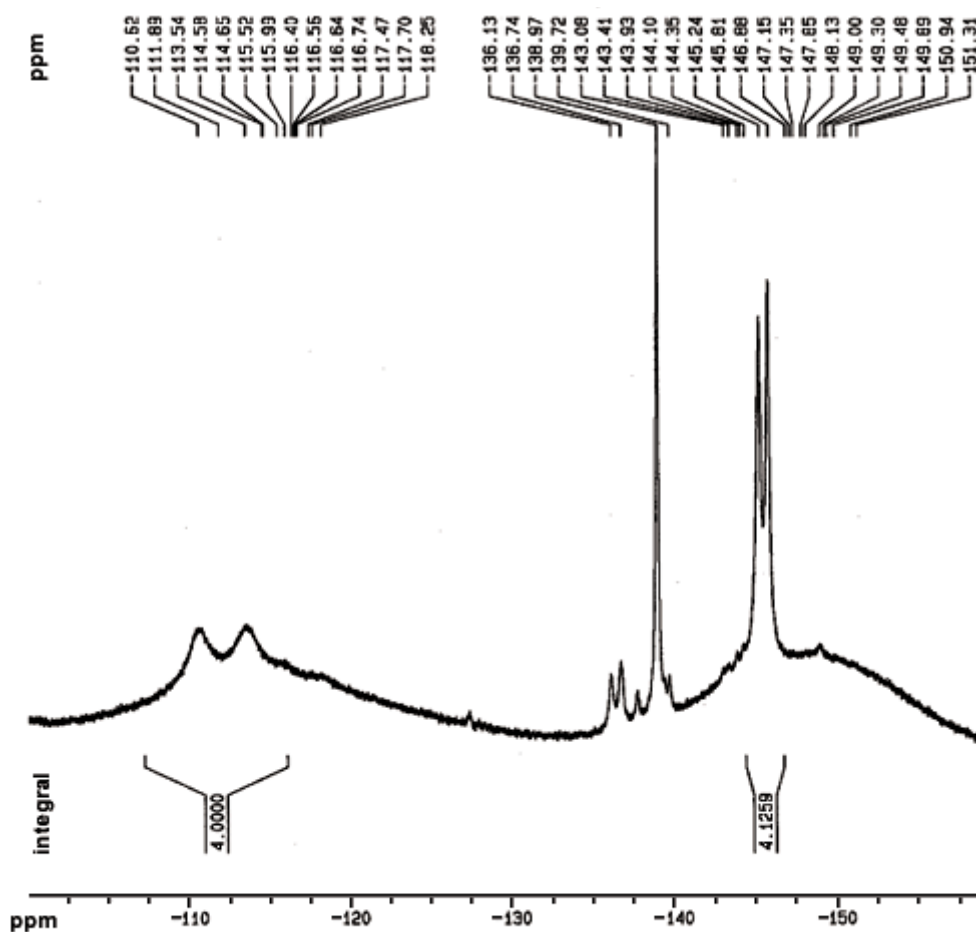


Figura 9: Espectro de ^{19}F RMN do complexo dimérico $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ em $CDCl_3$.

A análise da relação de áreas dos sinais presentes no espectro mostra que as áreas dos picos dos

flúors **F1**, **F2**, **F3** e **F4** estão na razão de 2:2:2:2, confirmando a estrutura da $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ ([Figura 8](#)). O sinal em $d = -138,9$ ppm não corresponde a nenhum sinal de flúor da porfirina. Esta distorção no espectro deve-se provavelmente à pronunciada interação dos orbitais dp do manganês e do sistema p da porfirina⁶, além do efeito paramagnético da Mn^{III} , que torna o tempo de relaxação maior².

Estudo da Transferência de Energia no Dímero $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$.

· *Medidas de Fluorescência*

Após a confirmação da estrutura do complexo dimérico por RMN, iniciou-se os estudos dos parâmetros envolvidos na transferência de energia entre as unidades doadora e receptora do dímero $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ por fluorescência. O espectro de emissão do dímero é semelhante ao espectro da $ZnTPPF_4pipH$ ([Figura 10](#)), apresentando bandas de emissão em 594 e 643 nm, no entanto, a intensidade de fluorescência do dímero é bastante elevada. Estes resultados sugerem que não há transferência de energia da unidade doadora $Zn(II)$ porfirina para a unidade receptora $Mn(III)$ porfirina. Um estudo similar realizado com o dímero $ZnFe(TPPF_4)_2pip$ revela que a intensidade de fluorescência do dímero foi reduzida, ou seja, a intensidade máxima dos picos de emissão do dímero é cerca de 20% do valor do monômero. Esta redução é devido à transferência de energia da unidade $Zn(II)$ porfirina para a unidade $Fe(III)$ porfirina¹⁸.

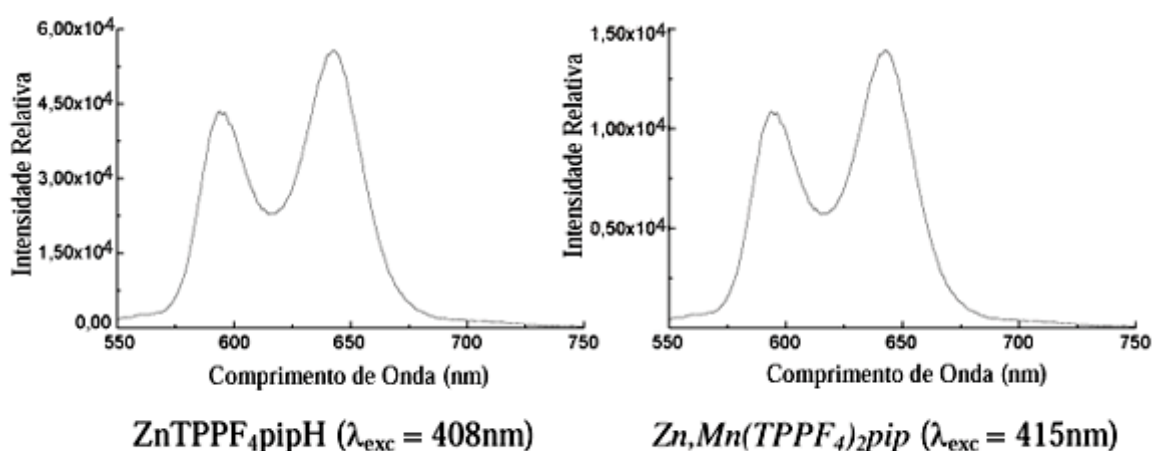


Figura 10: Espectros de emissão dos complexos $ZnTPPF_4pipH$ e $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ em DCM.

· *Medidas de Tempo de Vida*

Com os dados de fluorescência, determinou-se os tempos de vida dos compostos F_5TPPH_2 , $ZnTPPF_4pipH$ e $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$

É possível que a inserção de zinco leve a uma diminuição na eficiência de transferência de energia, porque há, provavelmente, uma competição com a supressão através da transferência de elétrons¹⁴.

Conforme os dados apresentados na [Tabela 5](#), nota-se que o dímero possui um decaimento

biexponencial. Um dos valores obtidos corresponde ao tempo de vida da ZnTPPF₄pipH (1,8 ns) e outro corresponde a impurezas em pequena quantidade (9,7 ns). Estas impurezas podem ser atribuídas à espécie F₅TPPH₂, a qual possui um tempo de vida (8,5 ns) próximo ao maior valor obtido para o dímero (9,7 ns).

Tabela 5: Tempos de vida de emissão da F₅TPPH₂, ZnTPPF₄pipH e do dímero em DCM.

Porfirina	Tempo de Vida (ns)	(%)
F ₅ TPPH ₂ ($\lambda_{exc} = 397, \lambda_{em} = 712\text{nm}$)	$\tau_1 = 8,5$	100
ZnTPPF ₄ pipH ($\lambda_{exc} = 408, \lambda_{em} = 643\text{nm}$)	$\tau_1 = 1,9$	100
Zn,Mn(TPPF ₄) ₂ pip ($\lambda_{exc} = 415, \lambda_{em} = 649\text{nm}$)	$\tau_1 = 1,8$ $\tau_2 = 9,7$	96,7 3,3

Nos estudos com o dímero Zn,Fe(TPPF₄)₂pip [21] obteve-se um tempo de vida igual a 0,11 ns, que é cerca dez vezes menor do que o tempo de vida medido para o seu monômero (ZnTPPF₄pipH). Portanto os valores de tempo de vida obtidos para o sistema Zn,Mn(TPPF₄)₂pip revelam que não está havendo transferência de energia da unidade Zn(II)porfirina para a unidade Mn(III)porfirina, confirmando os resultados das medidas de fluorescência, que sugeriam que não ocorre transferência de energia.

Estes resultados podem estar associados à forte interação entre os orbitais do Mn(III) e os orbitais da porfirina⁶. Esta atribuição é reforçada quando comparamos Zn,Fe(TPPF₄)₂pip (onde há transferência de energia)¹⁴ e Zn,Mn(TPPF₄)₂pip (onde não há transferência de energia). Os orbitais do Fe(III) não interagem da mesma forma que os orbitais do Mn(III) com os orbitais da porfirina, conforme é facilmente observado por espectroscopia de absorção no UV-Vis para complexos Fe(III)porfirina, Mn(III)porfirina e porfirina base livre⁶.

Um outro fator importante responsável pela supressão na transferência de energia entre as unidades do dímero Zn,Mn(TPPF₄)₂pip é o efeito exercido pelo Mn(III) nos potenciais redox dos complexos de metaloporfirinas. Os dados mostrados na [Tabela 6](#) sugerem que a presença do Mn(III) desloca o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) para valores mais negativos, ou seja, o Mn(III) conduz a reduções mais difíceis. Mesmo a presença de um grupo pentafluorofenil, que é um grupo remover de elétrons do anel, não foi suficiente para deslocar o valor do $E_{1/2}$ para valores mais positivos, possibilitando, assim a transferência de energia entre a unidade doadora e a unidade receptora no dímero Zn,Mn(TPPF₄)₂pip.

Tabela 6: Potencial de $E_{1/2}$ para a redução de três complexos metálicos do perclorato de tetrakisfenilporfirina (TPPClO₄) em DCM ¹⁰.

Porfirina	CoTPPClO ₄	FeTPPClO ₄	MnTPPClO ₄
$E_{1/2}$ (V)	-0,21	-0,50	-0,63

Considerações Finais

Os espectros UV/Vis das porfirinas ZnF₅TPP e ZnTPPF₄pipH são semelhantes, não possibilitando a caracterização da ZnTPPF₄pipH. A caracterização foi realizada através de RMN ¹H e ¹⁹F, sendo os sinais dos prótons da piperazina a principal diferença entre os espectros da F₅TPPH₂ e a ZnTPPF₄pipH. Estes prótons, não puderam ser atribuídos a nenhum sistema, devido à mobilidade da estrutura da piperazina ao se ligar a porfirina. A caracterização do dímero, Zn,Mn(TPPF₄)₂pip, apresentou bastantes dificuldades devido à presença do Mn^{III}. O forte recobrimento dos orbitais dp do manganês e do sistema p da porfirina, aumenta a interação manganês-porfirina, alterando o espectro eletrônico UV/Vis e distorcendo os sinais de RMN ¹H e ¹⁹F do dímero. A caracterização do dímero por espectroscopia de absorção, excitação e emissão no UV/Vis, não foi suficiente, sendo as espectroscopias de RMN ¹H e ¹⁹F decisivas na determinação de sua estrutura. A presença do Mn^{III} desloca o valor de $E_{1/2}$ para potenciais mais negativos, o que conduz a reduções mais difíceis, impossibilitando a transferência de energia da zincoporfirina para manganêsporfirina. Mesmo com a presença de um grupo pentafluorofenil, que remove a densidade eletrônica do anel, não foi possível deslocar o valor do $E_{1/2}$ para valores mais altos e possibilitar a transferência de energia.

Agradecimentos:

Os autores agradecem pelo auxílio financeiro da FAPESP, CAPES e CNPq .

NERI, C.R., SERRA, O.A., VINHADO, F.S., MAESTRIN, A.P.J., IAMAMOTO, Y., FERREIRA, A.G. Dimer derivative of Zn and Mn Porphyrin: Synthesis, characterization and energy transfer studies. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: Porphyrins have revealed that factors as the energy transfer distance, molecular geometry and the difference of electronic potential, are important in a well defined electronic transfer. Porphyrin- containing donor-acceptor systems have been usefully employed to test various theoretical descriptions of electron transfer. The objective of this paper consists on the synthesis, purification and characterization by UV/Vis spectroscopy, ¹H and ¹⁹F NMR, luminescence and lifetime of new molecular models, allowing the investigation of energy transfer parameters. This

study was accomplished using the dimer $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$ and its monomers $ZnTPPF_4pipH$ and MnF_5TPP . The dimer characterization, $Zn,Mn(TPPF_4)_2pip$, was difficult due to the presence of Mn^{3+} . The strong overlap between dp orbitals of manganese and the porphyrin p system increases the interaction manganese-porphyrin in changing the UV/Vis electronic spectrum and distorting the 1H and ^{19}F NMR signals of dimer. The presence of Mn^{3+} shifts the reduction potential of $E_{1/2}$ of the porphyrin ring to more negatives values, what results in more difficult reductions, disabling the transfer of energy from Zincporphyrin to Manganeseporphyrin.

KEYWORDS: Energy transfer, dimer complex and NMR.

Referências Bibliográficas

- 1 BALZANI, V.; SCANDOLA, F. *Supramolecular photochemistry*. London: Ellis Horwood Limited, 1991. v.1, cap.1-3. [[Links](#)]
- 2 BIRNBAUM, E.R.; HODGE, M.W.G.; SCHAEFER, W.P.; HENLING, L.; LABINGER, J.A.; BERCAW, J.E.; GRAY, H.B. ^{19}F NMR Spectra and structures of halogenated porphyrins. *Inorg. Chem.*, v.34, p. 3625-3632, 1995. [[Links](#)]
- 3 CAVALEIRO, J.A.S.; GÖRNER, H.; LACERDA, P.S.S.; MacDONALD, J.G.; MARK, G.; NEVES, M.G.P.M.S.; NOHR, R.S.; SCHUCHMANN H-P.; SONNTAG C.V.; TOMÉ, A.C. Singlet oxygen formation and photostability of *meso*-tetraarylporphyrin derivatives and their copper complexes. *J. Photohem. Photobiol. A: Chemistry*, v.144, p.131-140, 2001. [[Links](#)]
- 4 CHOU, J-H.; KOSAL, M.E.; NALWA, H.S.; RAKOW, A.N.; SUSLICK K.S. In: KADISH, K.M.; SMITH, K.M.; GUILLARD, R. (Ed.). *The porphyrin handbook*. New York: Academic Press, 2000. v.6, cap. 41. [[Links](#)]
- 5 FREEMANTLE, M.; Fluorescent sensors. *C&EN*, v.2, p.35, 1998. [[Links](#)]
- 6 GUILARD, R.; TABARD, A.; CAEMELBECKE, E.V.; KADISH K.M. In: KADISH, K.M.; SMITH, K.M.; GUILLARD, R. (Ed.). *The porphyrin handbook*. New York: Academic Press, 2000. v.6, cap. 21. [[Links](#)]
- 7 GUST D.; MOORE, T.A. In: KADISH, K.M.; SMITH, K.M.; GUILLARD, R. (Ed.). *The porphyrin handbook*. New York: Academic Press, 2000. v.8, cap. 57. [[Links](#)]
- 8 LAKOWICZ, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1983. cap. 3. [[Links](#)]
- 9 LEHN, J.M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. *Science*, v.260, p.1762-1763, 1993. [[Links](#)]
- 10 LEVER, A. B. P.; Gray, H. B. *Iron porphyrins*. Canada: Addison-Wesley Publishing Company, 1983. p.237. [[Links](#)]
- 11 LINDSEY, J.S. In: KADISH, K.M.; SMITH, K.M.; GUILLARD, R. (Ed.). *The porphyrin*

- handbook*. New York: Academic Press, 2000. v.1, cap. 2. [[Links](#)]
- 12 LUMB, M.D.; *Luminescence spectroscopy*. New York: Academic Press, 1978. cap. 1-2. [[Links](#)]
- 13 MACLENDON, G. Long-distance electron transfer in proteins and model systems. *Acc. Chem. Res.*, v. 21, p.160-167, 1988. [[Links](#)]
- 14 MEDEIROS, M. A. C. *Sistemas supramoleculares para estudo de transferência de elétrons fotoinduzida. Síntese, espectroscopia, eletroquímica e espectroeletroquímica de porfirinas e metaloporfirinas fluorossustituídas*. 1994. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. [[Links](#)]
- 15 NERI, C.R. *Sistemas porfirínicos e terras raras*. 1999. 79p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. [[Links](#)]
- 16 PORTELA, C.F.; BRUNCKOVA, J.; RICHARDS, J.L.; SCHOLLOHORN, B.; IAMAMOTO, Y.; MAGDE, D.; TRAYLOR, T.G.; PERRIN, C.L.; Distance dependence of photoinduced electron transfer in metalloporphyrin dimers. *J. Phys. Chem. A*, v.103, p.10540-10552, 1999. [[Links](#)]
- 17 SESSLER, J. L.; JOHNSON, M. R.; LIN, T.; CREAGER, S. E. Quinone- Substituted Monometalated Porphyrin Dimers: Models for Photoinduced Charge Separation at Fixed Orientation and energy. *J. Am. Chem. Soc.*, v.110, p.3659-3661, 1988. [[Links](#)]
- 18 SHANMUGATHASAN S.; EDWARDS C.; BOYLE, R.W. Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, V.56, p.1025-1046, 2000. [[Links](#)]
- 19 TOMA, E.H.; ARAKI, K.; SILVA, O.S. Synthesis and characterization of a novel dodecanuclear porphyrin ruthenium cluster. *Monatsh. Chem.*, v.129, p.975-984, 1998. [[Links](#)]
- 20 VAIJAYANTHIMALA, G.; KRISHNAN, V. Convalently linked tetraphenylporphyrin trimers and tetramers and their coordination behavior. *J. Porph. Phthal.*, v.1, p.17-28, 1997. [[Links](#)]

Recebido em 01.03.2002.

Aceito em 08.04.2002.

*-Laboratório de Terras Raras – Departamento de Química da FFCLRP USP – 14040-901 – Ribeirão Preto – SP – Brasil.

**-Departamento de Química – UFSCar – 13565-905 – São Carlos – SP – Brasil.