

Universidade Federal do ABC

Bacharelado em Química

Pâmela do Prado Leite

Trabalho de Conclusão de Curso:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FTALOCIANINAS METALADAS

Santo André - SP

2014

Pâmela do Prado Leite

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FTALOCIANINAS METALADAS

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientador: Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro

Santo André - SP

2014

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. OBJETIVO.....	7
3. MÉTODOS.....	7
3.1. Síntese.....	7
3.2. Caracterização.....	8
3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	8
3.2.2. Solubilidade.....	9
3.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visível e cálculo da absorvidade molar.....	9
3.2.4. Espectroscopia de fluorescência.....	9
3.2.5. Eficiência na geração de oxigênio singlete.....	9
4. RESULTADOS.....	10
4.1. Síntese.....	10
4.2. Caracterização.....	10
4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	10
4.2.2. Solubilidade.....	12
4.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visível e cálculo da absorvidade molar.....	12
4.2.4. Espectroscopia de fluorescência.....	16
4.2.5. Eficiência na geração de oxigênio singlete.....	17
5. CONCLUSÃO.....	22
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22
ANEXO A - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível.....	25
ANEXO B - Espectros de absorção Uv-Vis e gráficos para cálculo das absorvidades molares.....	27

1. INTRODUÇÃO

Ftalocianinas (Pc) são compostos macro-cíclicos, altamente conjugados, planares e simétricos formados por quatro unidades isoindol, ligadas por nitrogênios (FIG 1)^[1].

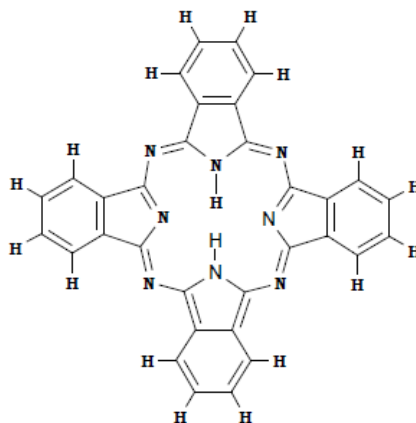


FIGURA 1 – Estrutura da ftalocianina.

Foram sintetizadas pela primeira vez em 1907 por Braun e Tcherniac através de experimentos com ftalimida e anidrido acético obtendo como resultado a formação de um precipitado azul, a o-cianobenzamida. Este composto, em 1933, veio a ser chamado de ftalocianina, cujo nome deriva de *phthalo* (anidrido ftálico) e *cyanine* (azul)^[2,3].

A região central da molécula de Pc pode ser ocupada por um par de átomos de hidrogênio ou por algum metal sendo que dezenas de metais diferentes podem ser introduzidos, interagindo com o anel através de ligações de coordenação. Quando uma espécie metálica ocupa a região central da molécula, ela passa a ser denominada de metaloftalocianina (MPc) ou ftalocianina metalada^[4].

A primeira MPc foi sintetizada em 1927, Diesbach e Von der Weid misturaram o-dibromobenzenocuproso e cianeto em piridina a 200°C obtendo um composto azul contendo cobre, posteriormente identificado como ftalocianina de cobre^[4,5].

Atualmente, as ftalocianinas podem ser sintetizadas a partir de diversas rotas, geralmente, empregando como precursores os derivados do ácido ftálico, ftalonitrilos,

anidridos ftálicos, ftalimidas, o-cianobenzamidas e diiminoisoindolinas através de ciclomerização (FIG 2). A síntese de ftalocianinas modificadas pode ser realizada por meio de reações de substituição aromática nucleofílica e eletrofílica, ou partindo-se de precursores previamente substituídos^[6].

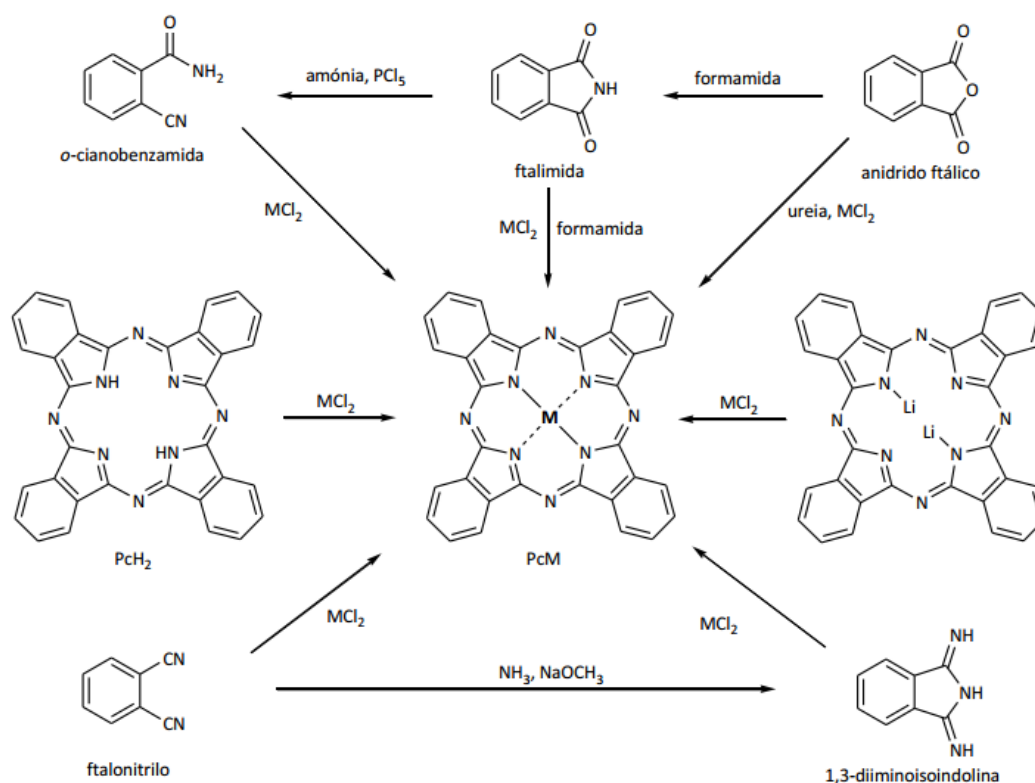


FIGURA 2 – Precursores usados na síntese de ftalocianinas

As Pc apresentam alta estabilidade térmica e química, semi-condutividade, reatividade fotoquímica e elevado potencial de oxidação. Estas propriedades são conferidas pela sua elevada conjugação no sistema π constituídos por 18 elétrons. Uma desvantagem da Pc é sua baixa solubilidade numa grande variedade de solventes orgânicos causado pela agregação das moléculas devido as já citadas interações do tipo $\pi - \pi$, porém, pode ser minimizada com a inserção de substituintes catiônicos ou aniônicos ligados diretamente às subunidades de isoindol^[1, 7, 8].

Em relação ao espectro de absorção, estes compostos apresentam bandas de absorção faixas de 400nm e de 600nm e 700nm (bandas Q) de grande intensidade e por isso sua

primeira aplicação foi como corante. Atualmente suas aplicações são amplas, e além de serem usadas para pigmentação de plásticos, couros e tintas também são encontradas em dispositivos como células fotovoltaicas, células combustível, transistores orgânicos, sensores químicos na adsorção de gás, e como alvo de inúmeros estudos na área de fotossensibilizadores graças à sua eficiente capacidade de absorção de luz na região do visível e de transferência de elétrons^[9, 10, 11].

Fotossensibilizadores (FS) são moléculas capazes de interagir com a luz e gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), oxigênio singlete e outras formas radicalares, levando à uma propriedade conhecida como efeito fotodinâmico, que pode ter aplicações bem distintas^[12].

Dentre as várias aplicações, o efeito fotodinâmico pode ser utilizado para remoção de contaminantes ambientais, para a inativação de microrganismos, inativação de agentes patogênicos no sangue e hemoderivados, para a descontaminação de alimentos e para o tratamento de infecções fúngicas, acne, e câncer^[13].

A técnica que utiliza o efeito fotodinâmico para o tratamento de câncer recebe o nome de terapia fotodinâmica (TFD). Atualmente, existem protocolos clínicos para o tratamento de doenças malignas de pele, câncer de pulmão, bexiga, cérebro, mama, pescoço, oral e para cânceres do trato aerodigestivo em países como Canadá, Alemanha, EUA, Japão, Brasil entre outros^[12, 13, 14, 15].

A terapia consiste na administração de um FS, que se incorpora seletivamente nas células cancerígenas, e sua subsequente ativação por uma fonte de luz cujo comprimento de onda é definido de acordo com o espectro de absorção do FS, resultando em danos fotodinâmicos geralmente irreversíveis e conseqüentemente, na morte das células cancerígenas. Para uso em TFD, as Pc tem sido vistas como promissoras uma vez que elas apresentam forte absorção da luz vermelha distante entre os comprimentos de onda de 600 e

850 nm, que tem maiores propriedades de penetração de tecidos, e satisfatória geração de oxigênio singlete^[12, 13, 14, 15].

Uma aplicação antiga do efeito fotodinâmico e que continua alvo de estudos, é na inativação de microrganismos. Há mais de cem anos Raab publicou o primeiro artigo sobre efeitos fotodinâmicos de compostos químicos (eosina e alaranjado de acridina) contra microrganismos. Contudo, a técnica foi abandonada devido à popularização das sulfonamidas e da penicilina. O retorno da pesquisa e aplicação antimicrobiana de FS na última década é resultado de dois fatores: a disseminação da AIDS e o enorme crescimento das infecções hospitalares devido às bactérias resistentes aos fármacos. Estes fatores mostram a importância desta aplicação, uma vez que os FS agem via produção de oxigênio singlete, não provocando a resistência microbiana natural^[13, 16].

2. OBJETIVO

Sintetizar, caracterizar e comparar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas de ftalocianinas metaladas de zinco, cobalto, níquel e cobre modificadas, a partir do precursor substituído nitroftalonitrilo.

3. MÉTODOS

3.1. Síntese

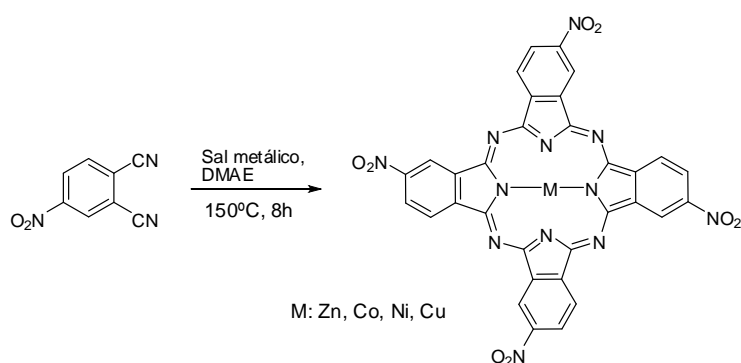
Em um tubo fechado, foram adicionados 0,5g (2,9 mmol) do precursor nitroftalonitrilo, 1,5 mmol do sal metálico e dissolvidos em 3mL de N,N-dimetilaminoetanol (DMAE). A TABELA 1 apresenta as quantidades de reagentes empregadas e o sal metálico utilizados nas sínteses das tetranitroftalocianinas (TnPc): de zinco (ZnTnPc), de cobalto (CoTnPc), de níquel (NiTnPc) e de cobre (CuTnPc).

TABELA 1 – Reagentes para síntese das ZnTnPc, CoTnPc, NiTnPc e CuTnPc

Tubo	Ftalocianina	Nitroftalonitrilo	DMAE*	Sal metálico
1	ZnTnPc	0,5 g	3mL	0,329g de acetato de zinco
2	CoTnPc	0,5 g	3mL	0,373g de acetato de cobalto
3	NiTnPc	0,5g	3mL	0,360g de cloreto de níquel
4	CuTnPc	0,5 g	3mL	0,300g de acetato de cobre

**N,N*-dimetilaminoetanol

Os tubos fechados foram submetidos a aquecimento em banho a 150°C por 8 horas sob agitação magnética (ESQUEMA 1). Após esfriar, utilizando-se metanol, etanol e por último acetona passou-se o sólidos formados, separadamente, por sucessivas etapas de lavagem e centrifugação. Após as lavagens, os sólidos recolhidos foram levados à estufa até secura e pesados.



ESQUEMA 1 – Rota sintética para obtenção das tetranitroftalocianinas metaladas.

3.2. Caracterização

3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Para a obtenção de espectros na região do infravermelho misturou-se uma pequena porção de cada TnPc metalada com brometo de potássio em pó utilizando-se gral e pistilo até se obter um pó fino e homogêneo. A mistura foi colocada no molde (pastilhador), prensada e a pastilha formada foi encaixada no suporte adequado no espectrofotômetro da Varian modelo FTIR-660.

3.2.2. Solubilidade

Para verificar a solubilidade das substâncias sintetizadas, misturou-se uma pequena quantidade destas a solventes orgânicos, dimetilsulfóxido (DMSO) e *N,N*-dimetilformamida (DMF), e levou-as ao ultrassom.

3.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visível e cálculo da absortividade molar

Foram feitos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível no espectrofotômetro UV/Vis da Varian modelo Cary 50, um para cada uma das quatro TnPc em meio de DMSO e DMF.

Os espectros para o cálculo das absortividades molares, foram feitos somente para as TnPc mais solúveis, a de cobalto e de zinco. Para tanto, preparou-se soluções cujas concentrações abrangeram valores: de 4,9 a 10,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ZnTnPc em DMF; de 4,9 a 9,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ZnTnPc em DMSO; de 4,7 a 10,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CoTnPc em DMF e; de 4,6 a 10,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CoTnPc em DMSO.

3.2.4. Espectroscopia de fluorescência

Estas análises foram realizadas em soluções de TnPc em DMF e em DMSO no espectrofluorímetro da Varian modelo Cary Eclipse para a determinação dos comprimentos de onda de emissão e excitação.

3.2.5. Eficiência na geração de oxigênio singlete

Para a verificação qualitativa da eficiência de geração de oxigênio singlete foram obtidos diversos espectros na região do ultravioleta-visível com e sem irradiação. Preparou-se soluções de 1,3-difenil-isobenzofurano (DPBF), que é um supressor, tanto em DMF quanto em DMSO, partes destas soluções foram transferidas para cubetas e a elas foram adicionados pequenos volumes de solução das ZnTnPc e de CoTnPc, separadamente. As cubetas foram levadas para o espectrofotômetro Varian modelo Cary 50, adaptado com um sistema de agitação e irradiação de luz com comprimento de onda de 630nm e potência de 23mV. Para a

realização de espectros em que se tinha o interesse de acompanhar a geração de oxigênio singlete o sistema foi submetido a irradiação em 630nm durante 180 segundos por 30 ciclos consecutivos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese

Ao final da secagem obteve-se sólidos escuros esverdeados, e através de suas massas calculou-se os rendimentos para cada um dos compostos sintetizados, que estiveram próximos a 80%.

Através dos valores de rendimentos pode se observar que a resultados da síntese foram bons, visto que na literatura são reportados rendimentos que geralmente variam de 15% a 60%, não deixando de lado uma possível revisão no método de purificação utilizado^[6, 7].

4.2. Caracterização

4.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma serie de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia

rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em número de ondas, utilizando a unidade centímetro inverso ($4000-400\text{cm}^{-1}$) ou em micrômetros ($2,5-16\ \mu\text{m}$)^[17].

Os espectros obtidos tanto do precursor, nitroftalonnitrilo, quanto das TnPc sintetizadas estão dispostos abaixo (FIG 3).

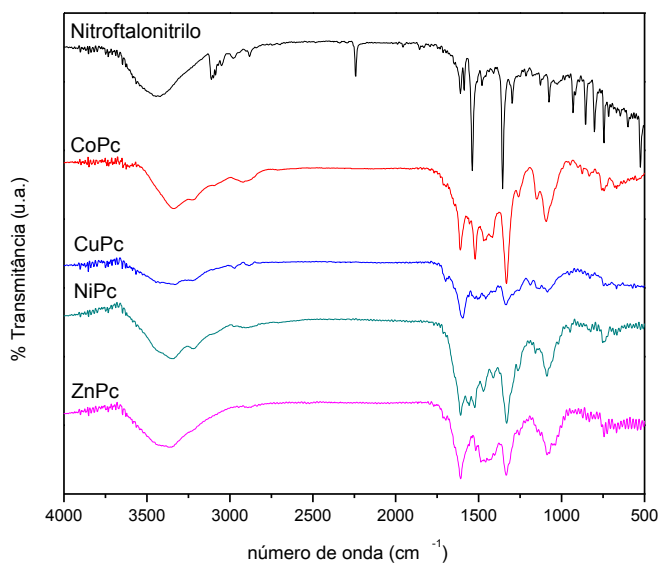


FIGURA 3 – Espectros na região do infravermelho do precursor e dos compostos sintetizados obtidos por pastilhas de KBr. Equipamento: espectrofotômetro da Varian modelo FTIR-660.

No espectro do nitroftalonnitrilo é possível observar bandas em 1330cm^{-1} e 1520cm^{-1} características do grupo nitro, e uma banda em 2250cm^{-1} específica das nitrilas. Nos espectros das TnPc nota-se a permanência das duas bandas do grupo nitro, a ausência da banda da nitrila, e o surgimento de uma banda mais pronunciada entre $1000 - 1200\text{cm}^{-1}$, que atribui-se às vibrações das ligações tipo C-N do isoindol, do pirrol e do anel, donde pode-se inferir que de fato ocorreu a formação das Pc desejadas^[17, 18, 19].

4.2.2. Solubilidade

A solubilidade das ftalocianinas, é uma característica muito importante, pois sua aplicação em diversas áreas como, por exemplo, TFD dependem intrinsecamente desta, entre outras. Porém devido à superfície plana e alta conjugação do sistema π , as ftalocianinas tendem a formar agregados de baixa solubilidade^[7].

Embora as ftalocianinas sintetizadas tenham como substituinte o grupo nitro, que é um grupo polar, somente as ZnTnPc e as CoTnPc mostraram-se visivelmente mais solúveis tanto em DMF quanto em DMSO, já as de níquel e cobre pouco se solubilizaram nos dois solventes testados, o que pode ser resultado de uma possível agregação e também de impurezas que estavam presentes nestas duas últimas TnPc.

4.2.3. Espectroscopia UV-VIS e cálculo da absorvidade molar

A espectroscopia de absorção molecular é uma técnica baseada na interação da matéria com radiação eletromagnética compreendida entre os comprimentos de onda 180 – 400 nm (ultravioleta) e 400 - 780 nm (visível). Geralmente a absorção nesta região leva a transições eletrônicas em que a molécula absorve um quantum de energia e um dos elétrons é excitado ao orbital que ocupa no estado fundamental a outro de maior energia^[17].

Para a grande maioria das espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas, a concentração do composto está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a lei de Lambert Beer:

$$A = - \log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

Onde: A = absorbância; T = transmitância; I_0 = intensidade da luz incidente; I = intensidade da luz transmitida; c = concentração do analito; b = comprimento do caminho ótico e; ϵ = absorvidade molar^[17].

Observando a lei de Beer (EQUAÇÃO 1) é possível verificar que ϵ é uma constante que independe do caminho ótico e da concentração, porém, está relacionado ao meio em que o

composto está dissolvido e ao comprimento de onda utilizado. Ela é a medida do quão fortemente uma espécie química absorve luz num dado comprimento de onda, referindo-se ao máximo de absorção de uma banda que aparece num espectro eletrônico^[17, 20].

Nos espectros obtidos para as TnPcZn (FIG 4) e TnPcCo (ANEXO A.1) pode-se distinguir duas bandas, largas, em 360 nm e 690 nm para a de zinco; em 330 nm e 680 nm para a de cobalto, ou seja, bandas em comprimentos próximos aos esperados para ftalocianinas comprovando a sua síntese. Pela observação dos espectros acredita-se que as duas bandas que geralmente ocorrem por volta dos 600 nm e 700 nm uniram-se dando origem a uma única banda larga devido à problemas de solubilidade e possível agregação das moléculas sintetizadas.

Nos espectros para as moléculas contendo níquel (ANEXO A.2) e cobre (ANEXO A.3), tanto em DMF quanto em DMSO, praticamente não se observa bandas definidas, isto pode indicar assim como já observado, visivelmente, que estas TnPc possivelmente estavam mais agregadas que as de zinco e cobalto.

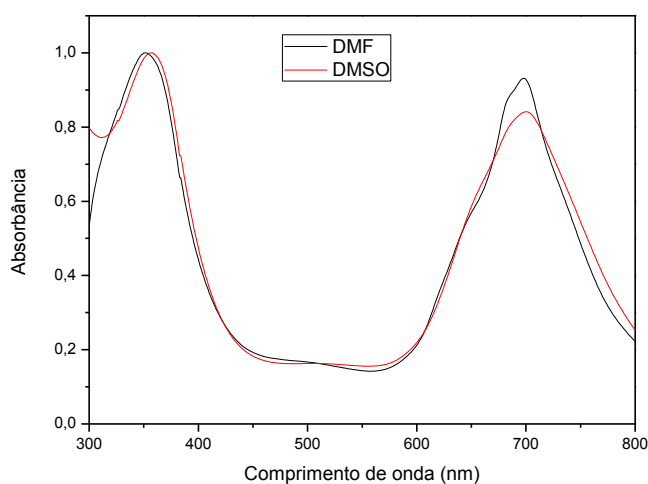


FIGURA 4 – Espectro de absorção da ZnTnPc em DMF e DMSO. Equipamento: espectrofotômetro UV/Vis da Varian modelo Cary 50.

A partir dos espectros realizados com base em concentrações conhecidas de soluções em DMF e DMSO das ZnTnPc (FIG 5 e 6) e CoTnPc (ANEXOS B.1 e B.2) sintetizadas foi possível obter o valor máximo de absorção para cada uma delas e traçou-se um gráfico de absorbância versus concentração e verificou-se uma linearidade com relação aos resultados, o que mostra que a lei de Beer foi respeitada, e através dela então foi possível calcular as absorptividades molares (ϵ) dos compostos sintetizados.

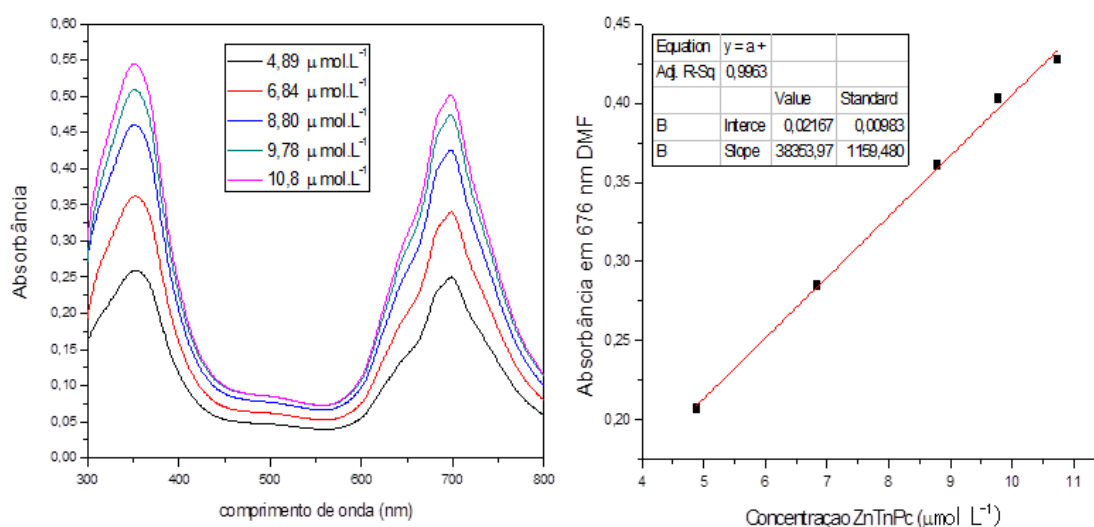


FIGURA 5 – Espectro das soluções de ZnTnPc em DMF, concentrações de 4,9 a 10,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (esquerda); Gráfico para cálculo da absorptividade molar (direita). Equipamento: espectrofotômetro

UV/Vis da Varian modelo Cary 50

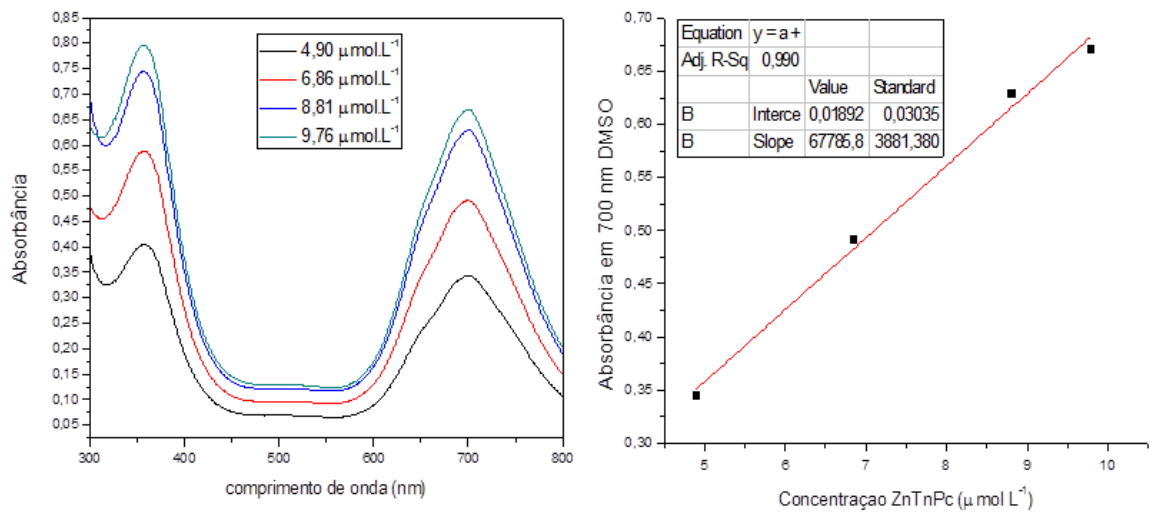


FIGURA 6 - Espectro das soluções de ZnTnPc em DMSO, concentrações de 4,9 a 9,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (esquerda); Gráfico para cálculo da absorvidade molar (direita). Equipamento: espectrofotômetro UV/Vis da Varian modelo Cary 50

Como em cada espectro obtido apresentou duas bandas distintas de absorção as absorvidades molares (ϵ) foram calculadas para cada uma delas em cada um dos solventes empregados, DMF e DMSO (TABELA 2).

TABELA 2 – Resultados de (ϵ) expressos em logaritmo

LOG ϵ							
Zn em DMF		Zn em DMSO		Co em DMF		Co em DMSO	
676 nm	358 nm	700 nm	356 nm	676 nm	326 nm	680 nm	326 nm
4,58	4,68	4,83	4,91	4,62	4,13	4,78	4,14

Em todos os casos os valores de absorvidade molar (ϵ) foram consideravelmente altos, como já era esperado uma vez que ftalocianinas possuem ϵ da ordem de $10^5 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [20].

A capacidade de geração de oxigênio singlete está relacionada a capacidade de absorção de energia pelo FS, valores altos de ϵ são muito importantes, ainda mais em bandas em comprimentos de onda maiores que 650nm, região em que a penetração de luz visível no tecido humano é mais eficiente, sendo interessante para aplicação em TFD^[1, 20].

4.2.4. Espectroscopia de fluorescência

Na técnica de espectroscopia de fluorescência as moléculas do analito são excitadas por uma fonte de radiação ultravioleta/visível e logo em seguida, há uma emissão rápida de um fóton, na mesma gama espectral, retornando a molécula ao estado fundamental. Nos sistemas atômicos a emissão pode ocorrer com energia igual à da radiação absorvida, ou seja, a emissão e absorção ocorrem ao mesmo comprimento de onda. Este tipo de fluorescência, na qual a radiação absorvida é reemitida sem alteração da frequência, é designada por radiação ressonante ou fluorescência de ressonância^[17].

Algumas espécies moleculares também exibem fluorescência de ressonância. Contudo, a grande maioria, apresenta bandas de fluorescência (ou fosforescência) centradas a comprimentos de onda mais elevados que os da linha de ressonância. Este desvio para comprimentos de onda mais elevados, ou energias mais baixas, é denominado por desvio de Stokes^[17].

Os dados (TABELA 3) mostram que para a CoTnPc possui comprimento de onda máximo de emissão em 700 nm, com excitação em 350nm, independente do solvente. Já para a ZnTnPc, provavelmente devido à menor agregação de suas moléculas, foram observados valores um pouco diferentes, como em DMF uma excitação em 620 nm resultando em um máximo de emissão em 702 nm. Comparando-se os resultados obtidos nos espectros de absorção (item 4.2.3) com os de emissão pode-se verificar o desvio de Stokes, em que as emissões foram em comprimentos de onda maiores que os obtidos nos espectros de absorção.

TABELA 3 – Valores máximos de emissão

Ftalocianina	Solvente	Excitação, $\lambda_{Ex}(nm)$	Emissão, $\lambda_{Em}(nm)$
CoTnPc	DMF	350	700
	DMSO	350	700
ZnTnPc	DMF	620	702
	DMSO	622	708

4.2.5. Eficiência na geração de oxigênio singlete

Para a verificação qualitativa da geração do oxigênio singlete utilizou-se o método indireto através do supressor 1,3-difenil-isobenzofurano (DPBF). Neste método o DPBF, que possui uma banda de absorção eletrônica em 413nm, reage com oxigênio singlete gerado no meio que está inserido, resultando em um produto com propriedades eletrônicas diferentes e que não possui banda de absorção nesta região. Portanto, sua degradação por ser relacionada indiretamente com a quantidade de oxigênio singlete presente no meio (FIG 7)^[21,22,23, 24].

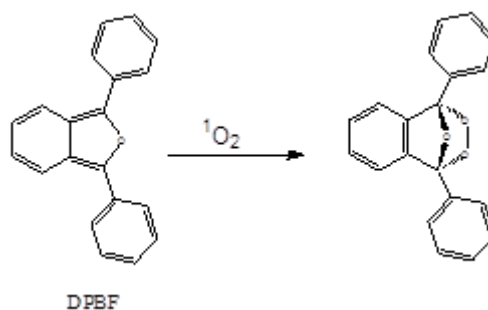


FIGURA 7 - Reação do DPBF com espécies reativas de oxigênio.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do sistema formado pela ZnTnPc em DMF (FIG 8) e DMSO (FIG 9), junto com o DPBF, obtidos nos 30 ciclos de 6 segundos, sob irradiação. Neles é possível observar uma bandas de absorção em 413nm e uma outra menor em 700nm, correspondente ao DPBF e a ZnTnPc, respectivamente. A cada ciclo de leitura, que é representado por uma cor diferente no espectro, verifica-se uma diminuição na intensidade de absorção em 413nm. Estes resultados são esperados uma vez que o sistema estava sob irradiação em 630 nm, levando à geração oxigênio singlete pela ZnTnPc. Este reage com o supressor (DPBF) diminuindo sua absorção no comprimento de 413nm. A banda em 700 nm não teve alterações significativas, o que também era esperado, pois essa banda corresponde a absorção da ZnTnPc, que não é degradada quando irradiada.

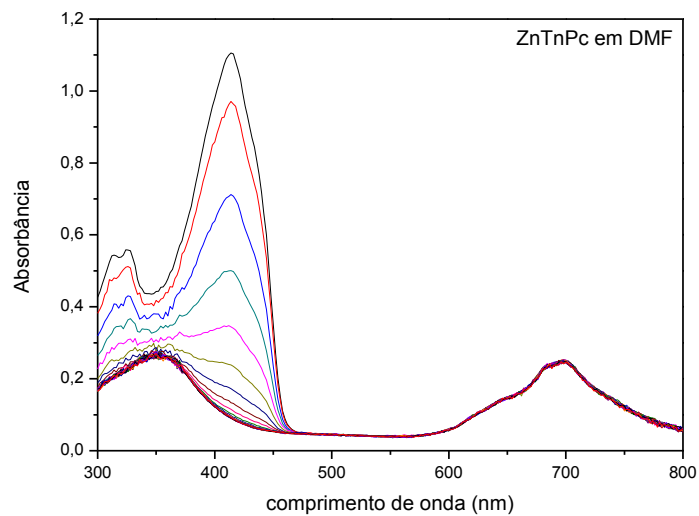


FIGURA 8 – Espectro de absorção no UV-VIS com o sistema DPBF e ZnTnPc, sob irradiação em 30 ciclos de 6 segundos, em DMF. Equipamento: espectrofotômetro Varian modelo Cary 50, adaptado com um sistema de agitação e irradiação de luz com comprimento de onda de 630nm e potência de 23mV.

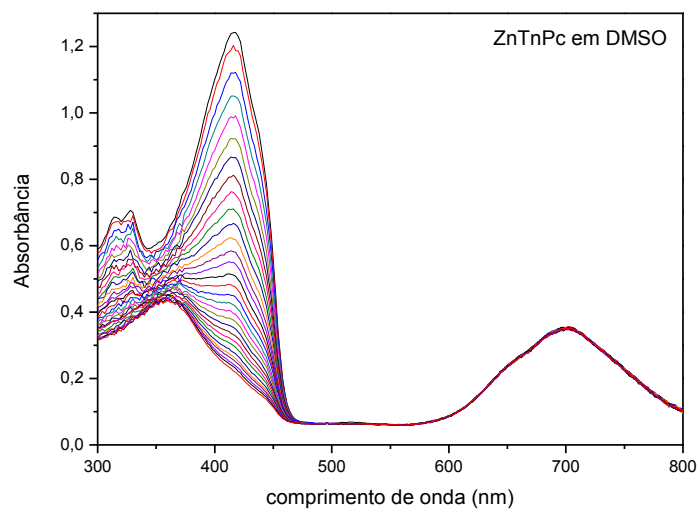


FIGURA 9 - Espectro de absorção no UV-VIS com o sistema DPBF e ZnTnPc, sob irradiação em 30 ciclos de 6 segundos, em DMSO. Equipamento: espectrofotômetro Varian modelo Cary 50, adaptado com um sistema de agitação e irradiação de luz com comprimento de onda de 630nm e potência de 23mV.

Através dos espectros obtidos, pode-se verificar como a absorbância das TnPc em 682nm, e do DPBF em 413 nm, se comportaram durante a realização do experimento (FIG 10, 11 e 12).

No primeiro gráfico (FIG 10), estão os dados de absorbância das TnPc em 682 nm *versus* tempo durante os ciclos de leitura com irradiação em 630nm. Apesar de pequenas flutuações, devidas ao condicionamento do sistema, a absorbância manteve-se constante em todos os casos, demonstrando que como esperado as substâncias sintetizadas apenas absorvem energia e não sofrem alterações com o passar do tempo, mesmo quando irradiadas.

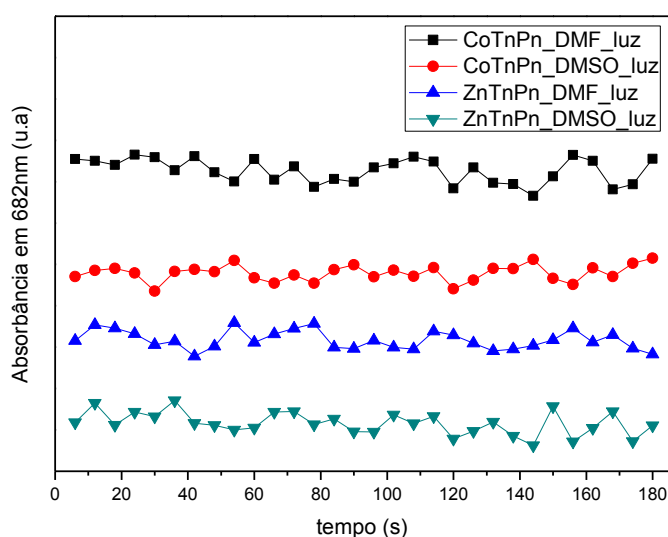


FIGURA 10 – Intensidade de absorção em 682 nm *versus* tempo, sob irradiação em 30 ciclos de 6 segundos.

Noutro gráfico (FIG 11) estão expostos os dados de comportamento da absorbância do DPBF *versus* o tempo, em sistemas em que TnPc de zinco e de cobalto tanto em DMF quanto em DMSO foram irradiadas no comprimento de onda de 630 nm. Os resultados mostram que a CoTnPc praticamente não causou efeito na intensidade de absorção do DPBF no período de 180s, indicando que a geração de oxigênio singlete não foi eficiente. Já para as ZnTnPc, verificou-se uma grande mudança na absorbância em 413 nm à medida que os ciclos foram realizados, principalmente para a TnPc solubilizada em DMF, em que o sinal cai à uma assíntota próxima a

zero em menos da metade do tempo estudado, mostrando uma boa eficiência na geração do oxigênio singlete.

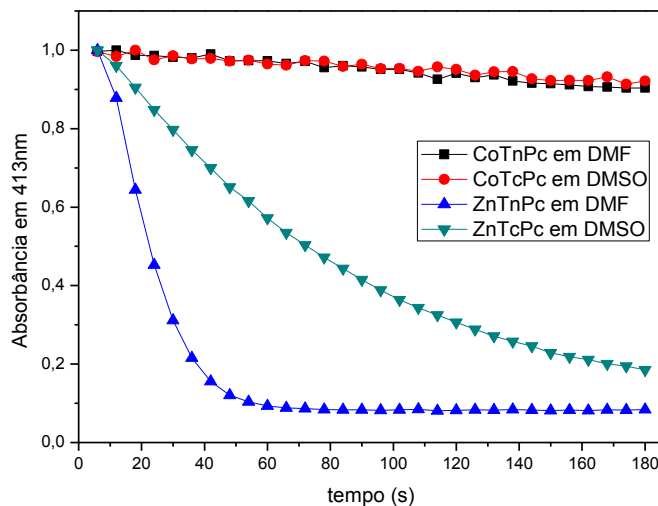


FIGURA 11 - Intensidade de absorção em 413nm *versus* tempo, sob irradiação em 30 ciclos de 6 segundos.

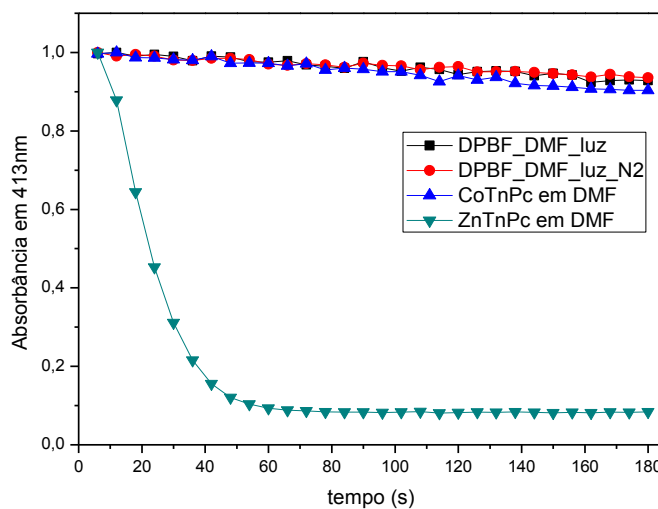


FIGURA 12 – Intensidade de absorção em 413 *versus* tempo, em sistemas variados.

Na FIGURA 12 está relacionada a intensidade de absorção em 413 nm *versus* tempo, agrupados em quatro sistemas estudados em 30 ciclos de 6 segundos com irradiação de luz em

630 nm e acompanhamento pelo espectro na região do ultravioleta-visível, onde foi possível observar:

- Somente o DPBF solubilizado em DMF sob irradiação (linha preta), onde verifica-se que apesar da radiação sem as TnPc não há a degradação do supressor, pois a absorbância não diminui sua intensidade com o passar do tempo;
- O DPBF e a ZnTnPc solubilizados em DMF em atmosfera inerte de N₂ (linha vermelha), em que fica claro que mesmo na presença da TnPc e da luz não há a degradação do DPBF (intensidade de absorção do DPBF constante), isto porque não houve geração de oxigênio singlete uma vez que não havia oxigênio disponível no meio;
- O DPBF e CoTnPc solubilizados em DMF sob radiação (linha azul), em que se verifica, como discutido anteriormente, que não houve degradação do DPBF, mostrando que a CoTnPc não foi eficiente na geração de oxigênio singlete;
- DPBF e ZnTnPc solubilizados em DMF (linha verde), onde observa-se que DPBF foi degradado, mostrando que este sistema estudado que possuía os quatro elementos essenciais para a verificação de oxigênio singlete (supressor, oxigênio no meio, FS e radiação em comprimento de onda adequado), levaram à uma efetiva geração de oxigênio singlete.

De acordo com os dados apresentados, percebe-se que com relação à eficiência na geração de oxigênio singlete, de forma qualitativa, a ZnTnPc destacou-se quando solubilizada em DMF. E que como já era esperado para se verificar essa geração são necessários quatro elementos fundamentais: O DPBF, a ftalocianina, o oxigênio no meio, e a luz em comprimento de onda apropriado.

5. CONCLUSÃO

Tendo em vista que os objetivos deste trabalho eram realizar a síntese e a caracterização de ftalocianinas metaladas de zinco, cobalto, níquel e cobre modificadas, a partir do precursor substituído nitroftalonitrilo, pode-se concluir através dos espectros de infravermelho que tais objetivos foram alcançados, embora para as tetranitroftalocianinas de níquel e cobre não ter sido aplicável as demais técnicas que foram utilizadas para as de cobalto e zinco, que corroboraram para a caracterização destas últimas. Levando ainda a concluir que as CoTnPc e ZnTnPc sintetizadas possuem boas absorvidades molares, que é um fator importante quando se pensa em utiliza-las como FS, e que em meio a DMF a ZnTnPc foi a que apresentou os melhores resultados, isto claramente devido à sua menor agregação neste solvente, o que mostra a importância da solubilidade quando se trata da síntese e caracterização de ftalocianinas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

^[1] SAKAMOTO, K.; OKUMURA, E. Syntheses and functional properties of phthalocyanines. *Materials*, 2(3), 1127-1179, 2009.

^[2] KADISH, K.M.; K.M. SMITH; R. GUILARD, *The Porphyrin Handbook: Applications of phthalocyanines*. Academic Press, 19, 105-146, 2003.

^[3] CENTURION, Lilian. *Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores*. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Física Aplicada) Instituto de física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

^[4] MCKEOWN, N. *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge Univ. Press, 1-149, 1998.

^[5] SOARES, R. *Sistemas baseados em ftalocianinas: síntese, propriedades e aplicações*. Dissertação (Doutorado – Química) Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 2011.

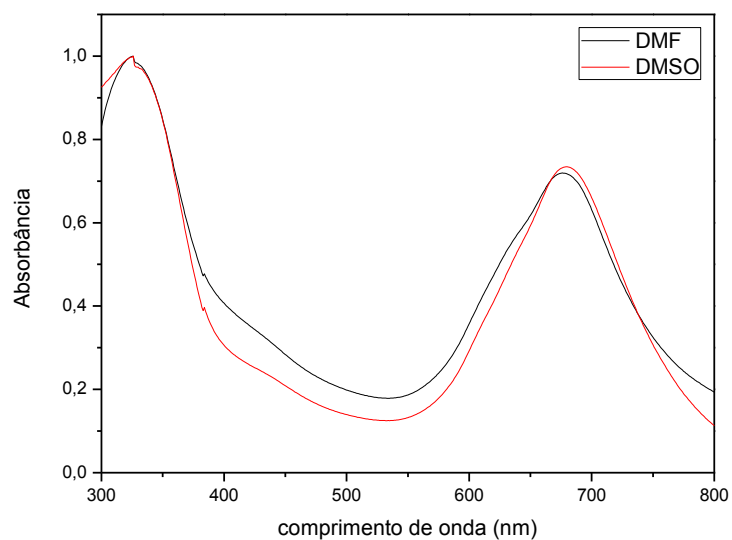
^[6] KADISH, K.M.; K.M. SMITH; R. GUILARD, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: synthesis*. Academic Pres, 15, 1-257, 2003.

-
- [7] CARVALHO, E. F. A. *Síntese de ftalocianinas funcionalizadas com grupos sulfonamida*. Dissertação (Mestrado – Química orgânica e produtos naturais) Departamento de Química da Universidade de Aveiro, 2009.
- [8] TORRE, G.; BOTARRI, G. *Funcional Phthalocyanine Molecular Materials*. Springer, 32-37, 2010.
- [9] KASUGA, K.; TSUTSUI, M. Some developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, 32(1), 67-95, 1980.
- [10] LEVER, A. B. P.; MILAEVA, E. R.; SPEIER, G. The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution. *The phthalocyanines, properties and applications*, 2, 6-32, 1992.
- [11] MACHADO, A. E. H., et al. Characterization and Evaluation of the Efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation. *International Journal of Photoenergy*, 2008.
- [12] SILVA R. C. *Avaliação da eficiência fotodinâmica de fotossensibilizadores com aplicação em terapia fotodinâmica*. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2007.
- [13] PERUSSI, J. M. Inativação fotodinâmica de microrganismos. *Quim. Nova*, 30(4), 988-994, 2007.
- [14] MACHADO, A. E. H. Terapia Fotodinâmica: Princípios, Potencial de aplicações e Perspectivas, *Quim. Nova* 23(2), 147-290, 2000.
- [15] TOMAZINI, M. V.; et al. Terapia fotodinâmica com ftalocianina de zinco tópica: avaliação da intensidade de fluorescência, absorção cutânea, alterações histológicas e imuno-histoquímicas na pele do modelo animal. *An Bras Dermatol.* 82(6), 535-541, 2007.
- [16] BASTOS, L. N. B.; NITSCHKE, M.; PARIZOTTO, N. A. Análise da ação da quimioterapia fotodinâmica antimicrobiana (PACT) com Ftalocianina cloro-alumínio (FC-CIAl) sobre os microrganismos *Pseudomonasaeruginosa* (Gram –) e *Staphylococcus aureus* (Gram +) *Rev. Bras. Eng. Biom.*, 29(2), 175-183, 2013.
- [17] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*, 6ªed, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [18] LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Quim. Nova*, 27(4), 670-673, 2004.
- [19] SEOUDI, R.; EL-BAHY, G.S.; EL SAYED, Z.A. FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753(1-3), 119–126, 2005.
- [20] SETÚBAL, C.A. *Procura por novos fotossensibilizadores para uso em terapia fotodinâmica*. Dissertação (Mestrado em Físico - Química) Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [21] IDOWU, M.; NYOKONG, T. Synthesis, photophysical and photochemical studies of water soluble cationic zinc phthalocyanine derivatives. *Polyhedron*. 28, 416-424, 2009.

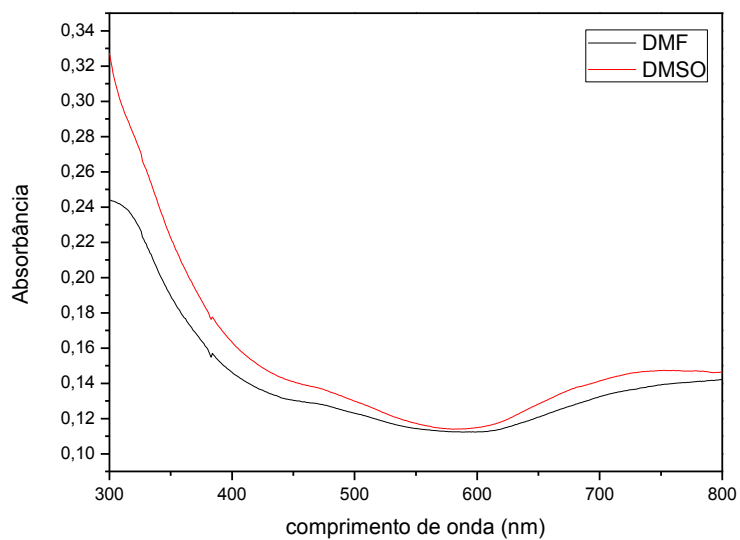
-
- ^[22] HADJUR, C.; LANGE, N.; REBSTEIN, J.; MONNIER, P.; BERGH, H.; WAGNIERES, G. Spectroscopic studies of photobleaching and photoproduct formation of *meta*(tetrahydroxyphenyl) chlorin (m-THPC) used in photodynamic therapy. The production of singlet oxygen by m-THPC. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 45(2-3),170-178, 1998.
- ^[23] GOSLINSKI, T.; et al. Photophysical properties and photocytotoxicity of novel phthalocyanines – potentially useful for their application in photodynamic therapy. *Polyhedron*. 30, 1538-1546, 2011.
- ^[24] DE ROSA, M.C, CRUTCHELEY, R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 351- 371, 2002.

ANEXO A – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível. Equipamento: espectrofotômetro UV/Vis da Varian modelo Cary 50.

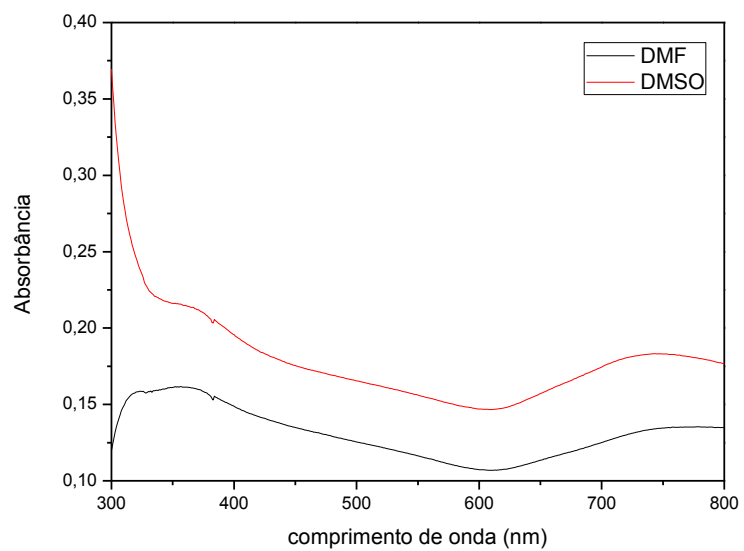
A.1 – Espectro, Uv-Vis, da CoTnPc em DMF e DMSO.



A.2 - Espectro, Uv-Vis, da NiTnPc em DMF e DMSO.



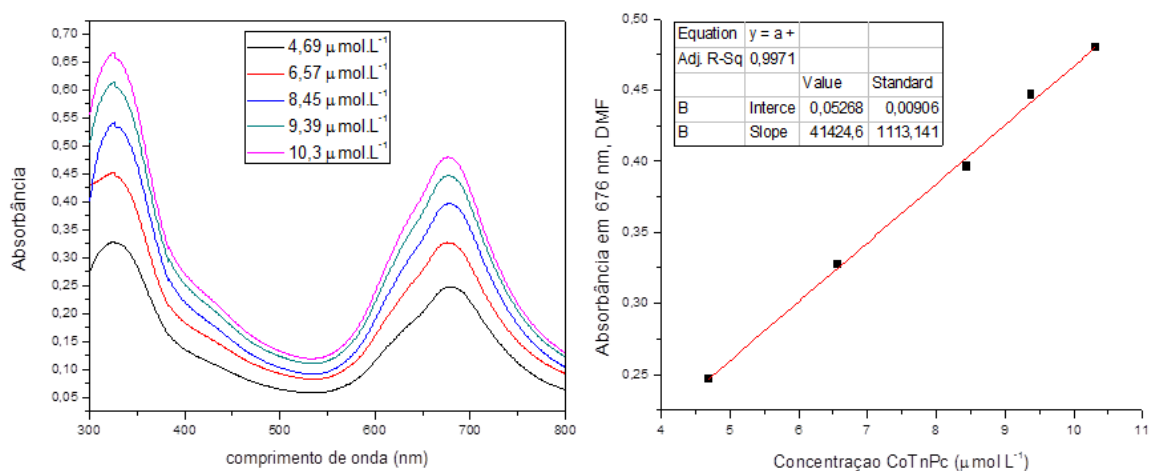
A.3 – Espectro, Uv-Vis, da CuTnPc em DMF e DMSO.



ANEXO B – Espectros de absorção Uv-Vis gráficos para cálculo das absorptividades molares.

Equipamento: espectrofotômetro UV/Vis da Varian modelo Cary 50.

B.1 – Espectro da CoTnPc em DMF, concentrações de 4,7 a 10,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (esquerda); Gráfico para cálculo da absorptividade molar (direita).



B.2 - Espectro da CoTnPc em DMSO, concentrações de 4,6 a 10,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (esquerda); Gráfico para cálculo da absorptividade molar (direita).

