

SÉRGIO PAULO DO CARMO ALVES

DISPOSITIVOS MOLECULARES FLUORESCENTES  
CONTENDO RECEPTORES POLIAMÍNICOS

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Química,  
especialidade de Química-Física, pela Universidade Nova de Lisboa,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia.

LISBOA

2006



## Agradecimentos

Gostaria de deixar o meu agradecimento às seguintes pessoas e entidades:

Ao Prof. Fernando Pina, meu orientador, por tudo o que ele me transmitiu e tornou possível nessa qualidade.

Ao Carlos Lodeiro, João Carlos Lima e Jorge Parola por toda a ajuda e conselhos que me prestaram ao longo de todos estes anos, e por terem estado sempre disponíveis para o fazer. Sem a vossa presença, creio que muito provavelmente este trabalho não teria chegado até aqui.

À Maria Alexandra Bernardo e Maria João Melo agradeço também toda a ajuda prestada, em particular na fase inicial do meu trabalho.

Aos colegas de percurso Ana Roque, André Saint-Maurice, Leticia Giestas, Margarida Moncada, Nádia Ribeiro e Sara Moura, o meu muito obrigado por todos os ensinamentos e ajuda que me deram, no meu trabalho e fora dele. À Margarida deixo um agradecimento especial pelas semanas que passou a me ensinar as técnicas de HPLC e Electroquímica.

A Enrique García-España, Conxa Soriano, Francisco Escartí, Juan Aguilar, Laura Gil Cívico y Pilar Díaz, del Grupo de Química Supramolecular de la Universitat de València, España, quería expresarles mi gratitud por la cálida acogida con que me recibieron durante el periodo que pasé allí y también por los conocimientos que me transmitieron. Un especial agradecimiento a Enrique por toda la colaboración que me ha prestado al largo de los años, y a Conxa y Laura por el tiempo que dedicaron a enseñarme síntesis orgánica de compuestos poliamínicos. También desearía agradecer al Grupo los numerosos compuestos y datos potenciométricos y de RMN que me proporcionaron, y que permitieron el desarrollo de una parte muy significativa de este trabajo.

Ao Departamento de Química e ao Centro de Química Fina e Biotecnologia da FCT-UNL pela disponibilização das instalações e equipamentos, bem como à ajuda dos seus funcionários, indispensáveis à elaboração deste trabalho. Em particular: À Dra. Maria do Rosário Caras Altas, pela ajuda nos muitos espectros de RMN. À Dra. Carla Rodrigues, pelas numerosas análises elementares. À D. Idalina Martins e D. Maria Conceição Luís pela preciosa ajuda prestada na lavagem do material de laboratório, que me permitiu dedicar muitas horas noutros trabalhos, e pelos milhares de litros de água destilada que me dispensaram. À D. Vera Valverde por com o seu trabalho me ter permitido trabalhar num laboratório em boas condições de limpeza e higiene. À Dra. Fátima Silva, D. Isabel Costa, Eng. Lúcia Pereira, D. Maria José Carapinha e D. Maria Manuel, por todo o apoio prestado na

parte administrativa. Ao António Nunes, Carlos Rodrigues, João Fraga e Prof. Jorge Lampreia pelo apoio informático.

A Alberto Freiria Doval, Alexandre Jesus, Ana Claro, André Pinheiro, Berta Covelo, Bruno Pedras, Carlos Pinheiro, Damián Fernández, Elena Malpica, Filomena Macedo, Francisco Galindo, Joana Ferreira, João Sotomayor, José Juan Hernández, José Luís Capelo, Laura Rodríguez, Madalena Dionísio, Maite Viciosa, M. Teresa Albelda, Marta Andrade, Micaela Sousa, Paloma Arranz, Paolo Passaniti, e a todas as outras pessoas que passaram pelo meu caminho de uma forma mais significativa no Grupo de Fotoquímica ou no Departamento de Química e a quem muito injustamente não cito pelo nome, o meu obrigado pelo contributo que deram para o meu trabalho e para a minha construção como pessoa.

À Sandra Tomás, pela preciosa ajuda na estruturação e organização da tese, para além de todo o restante apoio.

À Doutora Graça Figueiredo Dias do GAPA-FCT-UNL, ao Pe. Abel Bandeira e à Dra. Elsa Neto pelo aconselhamento prestado no âmbito da elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Carlos Afonso por toda a colaboração prestada e pela disponibilização do aparelho de medição de pontos de fusão.

Ao Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL pela disponibilização do seu espectrofotómetro IV.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo financiamento através de uma Bolsa de Doutoramento (PRAXIS XXI/BD/21614/99) e dos projectos POCTI/QUI/47357/2002/FEDER, POCTI 32442/2000 e PRAXIS/C/QUI/10074/98, bem como à Comissão Europeia através do projecto HPTN-CT-2000-00029, que tornaram este trabalho possível.

A todos os amigos que me acompanharam durante este período, agradeço todo o apoio que me deram, em particular nas horas mais difíceis desta caminhada.

Aos meus pais, José António Alves e Maria de Fátima Alves, e à minha prima, Maria João Gil, um agradecimento muito especial por tudo o que me deram neste período e ao longo da minha vida.

## Resumo

O objectivo desta tese é a caracterização global de algumas famílias de compostos poliamínicos com grupos aromáticos fluorescentes. Estes têm potencial de aplicação como dispositivos moleculares, incluindo quimiossensores, interruptores moleculares, máquinas moleculares ou sistemas de processamento de informação moleculares.

Estes compostos possuem poliaminas que podem actuar como unidades receptoras de várias espécies químicas, como protões, iões metálicos ou aniões, e os tornam solúveis em água. Contêm também grupos aromáticos fluorescentes (naftaleno, antraceno, pireno), que actuam como unidades sinalizadoras do estado do receptor.

No Capítulo 1 são apresentados métodos de síntese e purificação de compostos poliamínicos, juntamente com descrições pormenorizadas das sínteses.

Nos Capítulos 2 a 8 são caracterizados diversos compostos, quando livres em solução aquosa, e na presença de iões de metais de transição e de ATP. São usadas técnicas de espectrofotometria no UV-visível, espectrofluorimetria no estado estacionário e de contagem de fóton único correlacionada no tempo, complementadas com dados potenciométricos e de RMN fornecidos pelo grupo do Prof. Enrique García-España da Universidade de Valência, Espanha.

No Capítulo 2 estudam-se compostos com grupos antraceno. Verifica-se supressão de emissão a pH básico, comum a todos os compostos poliamínicos, e caracterizam-se factores que influenciam nesse fenómeno.

No Capítulo 3 analisam-se compostos de naftaleno. Verificam-se excímeros intramoleculares em compostos com dois grupos naftaleno. Para os formar ocorre um movimento fotoinduzido de flexão, pelo que esses compostos podem ser considerados máquinas moleculares.

No Capítulo 4 estudam-se compostos com grupos pireno. Observam-se excímeros intramoleculares nos compostos com dois fluoróforos.

No Capítulo 5 caracterizam-se compostos com dois grupos aromáticos diferentes (vários compostos com naftaleno e antraceno, um com pireno e antraceno e um com pireno e naftaleno). Verifica-se transferência de energia do grupo naftaleno para o antraceno (que parece evoluir de acordo com a teoria de Förster), de pireno para antraceno e de naftaleno para pireno.

No Capítulo 6 examinam-se dois compostos de antraceno na presença de iões metálicos. Verifica-se aumento de emissão presença de Zn(II) e Cd(II), e supressão de emissão na

presença de Cu(II) e Ni(II). Caracteriza-se o comportamento de um deles do ponto de vista de operações lógicas ao nível molecular.

No Capítulo 7 caracteriza-se um composto de naftaleno na presença de vários íons metálicos. Verifica-se supressão de emissão com íons de metais de transição do 3º período com níveis *d* incompletamente preenchidos, e com Hg(II), e aumento de emissão na presença de Zn(II), Cd(II) e Al(III). Não se verifica efeito na presença de íons alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos, Sn(II) e Pb(II).

No Capítulo 8 estuda-se a interacção de compostos poliamínicos com ATP. Verifica-se em qualquer pH a ocorrência de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos aromáticos do ATP e composto poliamínico, e ancoragem do grupo polifosfato do ATP com a poliamina. Verifica-se supressão de emissão do composto poliamínico a pH ácido, principalmente por transferência electrónica fotoinduzida do seu grupo aromático para o grupo adenina protonado do ATP. Num composto com antraceno e naftaleno, continua-se a verificar transferência de energia.

## Abstract

The aim of this thesis is the global characterization of some families of polyamine compounds containing fluorescent aromatic groups. They have potential applications as molecular devices, like chemosensors, molecular switches, molecular machines or molecular information processing systems.

These compounds have polyamines that can act as receptor units of many chemical species, such as protons, metal ions or anions, and also make them water soluble. They also have aromatic fluorescent groups (naphthalene, anthracene, pyrene) that act as signal generating units that inform of the receptor's state.

In Chapter 1 synthesis and purification methods of polyamine compounds are presented, together with detailed descriptions of the synthesis carried on.

In Chapters 2 to 8 are characterized several compounds in aqueous solution, in their free form, and in the presence of transition metal ions and ATP. There are used spectrophotometry, steady-state spectrofluorimetry, and time correlated single photon counting techniques, complemented with potentiometric and nuclear magnetic resonance data supplied by Prof. Enrique García-España's group from the University of Valencia, Spain.

In Chapter 2 anthracene polyamine compounds are studied. Emission quenching at basic pH is observed, as in all polyamine compounds, and several factors that can influence this phenomenon are characterized.

In Chapter 3 naphthalene polyamine compounds are analysed. There are observed intramolecular excimers in compounds with two naphthalene groups. In order to form them, a photoinduced bending movement has to occur, so these compounds can be considered molecular machines.

In Chapter 4 pyrene polyamine compounds are studied. Intramolecular excimers in compounds with two fluorophores are observed.

In Chapter 5 compounds with two different aromatic groups are characterized, including several anthracene and naphthalene compounds, a pyrene and anthracene compound and a pyrene and naphthalene compound. Energy transfers are observed from the naphthalene to the anthracene moiety (seeming to follow the Förster theory predictions), from pyrene to anthracene and from naphthalene to pyrene.

In Chapter 6 two anthracene compounds are examined in the presence of metal ions. A chelation enhancement of fluorescence effect is observed in the presence of Zn(II) and Cd(II), as well as a chelation enhancement of quenching effect in the presence of Cu(II) and Ni(II).

One of the polyamine compounds is characterized in the molecular-level logic operations viewpoint.

In Chapter 7 a naphthalene compound is studied in the presence of several metal ions. A chelation enhancement of quenching effect is observed in the presence of 3<sup>rd</sup> period transition metal ions with incomplete *d* orbitals, as well as with Hg(II). A chelation enhancement of fluorescence effect is observed in the presence of Zn(II), Cd(II) and Al(III). No effect is observed in the presence of alkaline, alkaline earth, lanthanide, Sn(II) and Pb(II) metal ions.

In Chapter 8 the interaction of polyamine compounds with ATP is studied. It is observed a  $\pi$ - $\pi$  stacking between the aromatic groups of ATP and the polyamine compound at any pH value, and the triphosphate group also interacts with the polyamine. It is observed a quenching of the fluorescence of the polyamine compound at acidic pH, mostly due to photoinduced electron transfer from its aromatic group to the protonated adenine group of ATP. In an anthracene and naphthalene compound, energy transfer still occurs.

## Simbologia e notações

$\alpha$	Posição $\alpha$ : Posição adjacente Fosfato $\alpha$ (ATP): Grupo fosfato ligado ao grupo adenosina Fracção $\alpha$ (Capítulo 3): fracção molar da espécie $LH_n$
$\beta$	Constante de estabilidade cumulativa $\left( L + xM + yN \stackrel{\beta}{\rightleftharpoons} LM_xN_y; \beta = \frac{[LM_xN_y]}{[L][M]^x[N]^y} \right)$ Posição $\beta$ : Posição imediatamente seguinte à posição $\alpha$ Fosfato $\beta$ (ATP): Grupo fosfato intermédio da cadeia trifosfato Factor $\beta$ (Capítulos 2 e 3): Ver Equações 2.2 (Sub-capítulo 2.5) ou 3.3 (Sub-capítulo 3.3.3) Fracção $\beta$ (Capítulo 3): fracção molar da espécie $LH_{n-1}$
$\gamma$	Fosfato $\gamma$ (ATP): Grupo fosfato exterior da cadeia trifosfato Fracção $\gamma$ (Capítulo 3): fracção molar da espécie $LH_{n-2}$
$\delta$	Desvio químico (em escala $\delta$ )
$\delta_C$	Desvio químico de carbono-13
$\delta_H$	Desvio químico de protões
$\delta_P$	Desvio químico de fósforo-31
$\Delta$	Calor; Temperatura; Processo térmico Variação
$\Delta\delta$	Variação de desvio químico
$\Delta G^*$	Variação de energia de Gibbs no estado excitado
$\Delta G^{o*}$	Variação de energia de Gibbs padrão no estado excitado
$\Delta H^*$	Variação de entalpia no estado excitado
$\Delta H^{o*}$	Variação de entalpia padrão no estado excitado
$\Delta S^*$	Variação de entropia no estado excitado
$\Delta S^{o*}$	Variação de entropia padrão no estado excitado
$\varepsilon$	Coefficiente de absorção molar

$\eta_{TE}$	Eficiência de transferência de energia
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{emi}$	Comprimento de onda de emissão de fluorescência
$\lambda_{exc}$	Comprimento de onda de excitação
$\mu\text{l}$	Microlitros ( $10^{-6}$ m)
$\mu\text{m}$	Micrómetros ( $10^{-9}$ m)
$\nu$	Frequência
$\Pi$	Produto
$\pi$	Orbital de simetria Pi
$\pi\text{-}\pi$	Interacção entre orbitais Pi
$\rho$	Densidade
$\Sigma$	Soma
$\tau$	Tempo de vida do estado excitado
$\tau_0$	Tempo de vida inicial do estado excitado
$\tau_D$	Tempo de vida do estado excitado do dador na ausência de transferência de energia
$\tau_{DA}$	Tempo de vida do estado excitado do dador envolvido num processo de transferência de energia
$\phi$	Rendimento quântico
$\phi_0$	Rendimento quântico inicial
$\phi_f$	Rendimento quântico de emissão de fluorescência
$\phi_f^0$	Rendimento quântico de emissão de fluorescência inicial
$\chi^2$	Qui-quadrado
$\chi(X)$	Fracção molar da espécie X
$[X]$	Concentração de uma dada espécie X
$[X]_0$	Concentração inicial de uma dada espécie X

A	Absorvância
	Introdução Geral, Capítulo 8: ATP, ADP ou AMP
Å	Angstrong ou Ångström ( $10^{-10}$ m)
$A_x$	Absorvância da espécie $x$ ou no comprimento de onda $x$
$a_i$	Factores pré-exponenciais normalizados
Abs.	Absorvância
A.C.	Funções de auto-correlação
AEFC	Aumento da Emissão de Fluorescência por Complexação
AND	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica $E$ (Conjunção)
BUFFER	(ou YES) Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Afirmção</i>
cm	Centímetro
C	Concentração
$C_0$	Concentração inicial
$C_x$	Concentração da espécie $x$
CAS	Chemical Abstracts Service (Serviço de Resumos Químicos)
CCF	Cromatografia de camada fina
COSY	CORrelation SpectroscopY (Espectroscopia de Correlação)
$^{13}\text{C}$ RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
DMSO	Dimetil sulfóxido
d	Dupleto
dd	Dupleto de dupletos
dm	Decímetro
$e$	Número de Neper (2,71828182846, arredondado às primeiras 10 casas decimais)
eV	Electrão-Volt
EXNOR	(ou XNOR) Exclusive-Nor. Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Equivalência</i>

EXOR	(ou XOR) Exclusive-Or. Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Ou Exclusivo</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
g	Gramma
h	Hora
$H_n$	Protão na posição $n$
h $\nu$	Incidência de luz / excitação por fotões
$^1\text{H}$ RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protão
Hz	Hertz
I	Intensidade de emissão
$I_0$	Intensidade de emissão inicial
$I_a$	Intensidade de luz absorvida total
$I_x$	Intensidade de emissão da espécie $x$ ou no comprimento de onda $x$
$I_{\max}$	Intensidade de emissão máxima
$I_{\text{lim}}$	Intensidade de emissão limite (espécie completamente complexada)
IMPLICATION	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Implicação</i>
INHIBIT	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Inibição</i>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional da Química Pura e Aplicada)
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento escalar Joule
K	Kelvin Constante de equilíbrio
$k$	Constante de velocidade
$k_1, k'_1, k''_1$	Constantes de velocidade de formação do excímero (espécies não desprotonada, monodesprotonada e didesprotonada, respectivamente)

$k_{-1}, k'_{-1}, k''_{-1}$	Constantes de velocidade de dissociação do excímero (espécies não desprotonada, monodesprotonada e didesprotonada, respectivamente)
$K_a$	Constante de acidez $\left( AH + H_2O \xrightleftharpoons{K_a} A^- + H_3O^+; K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \right)$
$K_{cond}$	Constante de estabilidade condicional efectiva (ver Equação 8.4)
$k_f$	Constante de velocidade de emissão de fluorescência (do monómero, se houver excímero)
$k'_f$	Constante de velocidade de emissão de fluorescência do excímero
$k_E, k'_E, k''_E$	Constantes de velocidade de decaimento do excímero (espécies não desprotonada, monodesprotonada e didesprotonada, respectivamente)
$K_{ML}$	Constante de complexação metal-ligando $\left( M + L \xrightleftharpoons{K_{ML}} ML; K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \right)$
$k_N, k'_N, k''_N$	Constantes de velocidade para desactivação do estado excitado do monómero na ausência do processo de formação de excímero (espécies não desprotonada, monodesprotonada e didesprotonada, respectivamente)
$K_S$	Constante de estabilidade
$k_{sup}$	Constante de velocidade de supressão de emissão
$k'_{sup}, k''_{sup}$	Constantes de velocidade de supressão de emissão devidas a TEF do segundo e terceiro grupo amina desprotonado
$k_{sup}(0)$	Capítulos 2 e 3: Constante de velocidade de supressão de emissão à distância de 0 Å. Ver Equações 2.2 (Sub-capítulo 2.5) ou 3.3 (Sub-capítulo 3.3.3)
$k_{TE}$	Constante de velocidade de transferência de energia
kHz	Quilohertz
kJ	Quilojoule
L	Ligando (composto poliamínico) na sua forma completamente desprotonada
ln	Logaritmo Neperiano
log	Logaritmo decimal
M	Molar (mol.dm <sup>-3</sup> )

m	Multiplete Metro
max	Máximo
MHz	Megahertz
mg	Miligrama
min.	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimole
mol	Mole
nm	Nanómetro ( $10^{-9}$ m)
NAND	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Negação do “E”</i>
NOE	Nuclear Overhauser Effect (efeito Overhauser nuclear)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (espectroscopia de efeito Overhauser nuclear)
NOR	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Negação do “Ou”</i>
NOT	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Negação</i>
ns	Nanossegundo ( $10^{-9}$ s)
OF	Ozone Free (livre de ozono)
OR	Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Ou</i> (disjunção)
P( $\alpha$ )	Átomo de fósforo mais próximo do grupo adenosina do ATP
P( $\beta$ )	Átomo de fósforo intermédio da cadeia trifosfato do ATP
P( $\gamma$ )	Átomo de fósforo mais afastado do grupo adenosina do ATP
p.f.	Ponto de fusão
pH	$-\log [H^+]$
pK <sub>a</sub>	$-\log (K_a)$
ppm	Partes por milhão
r	Razão de intensidades de emissão

<i>R</i>	Raio; Distância
<i>R<sub>0</sub></i>	Distância crítica de Förster.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROESY	Rotational Overhauser Effect Spectroscopy (espectroscopia de efeito Overhauser rotacional)
s	Singuleto Segundo
SEFC	Supressão da Emissão de Fluorescência por Complexação
T	Temperatura
t	Tripleto
td	Tripleto de dupletos
TEF	Transferência de Electrão Fotoinduzida
TTL	Transistor-Transistor Logic (lógica Transistor-Transistor), uma família de portas lógicas
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
V	Volt Volume
Vis	Visível
V/V	Volume por volume
W	Watt
XNOR	(ou EXNOR) Exclusive-Nor. Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Equivalência</i>
XOR	(ou EXOR) Exclusive-Or. Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Ou Exclusivo</i>
YES	(ou BUFFER) Porta lógica que implementa fisicamente a função lógica <i>Afirmação</i>

## Índice de Matérias (Resumido)

Introdução geral .....	1
Capítulo 1: Síntese de compostos poliamínicos.....	30
Capítulo 2: Compostos poliamínicos com fluoróforos antraceno.....	98
Capítulo 3: Compostos poliamínicos com fluoróforos naftaleno .....	116
Capítulo 4: Compostos poliamínicos com fluoróforos pireno .....	150
Capítulo 5: Compostos poliamínicos com dois grupos aromáticos diferentes .....	170
Capítulo 6: Complexação de compostos com grupos antraceno com metais de transição. Operações lógicas à escala molecular .....	203
Capítulo 7: Complexação do composto N2222L com diversos íons metálicos.....	229
Capítulo 8: Interação entre compostos poliamínicos e ATP .....	242
Considerações finais .....	270
Parte experimental.....	276
Apêndice I: Prefixos numéricos.....	287
Apêndice II: Introdução à lógica e suas aplicações .....	289
Bibliografia .....	299

# Índice de Matérias (Completo)

Introdução geral.....	1
I.1    Fotoquímica.....	1
I.2    Química supramolecular.....	2
I.3    Dispositivos moleculares.....	4
I.3.1    Interruptores moleculares.....	5
I.3.2    Quimiossensores.....	6
I.3.3    Máquinas moleculares.....	9
I.3.4    Sistemas de informação baseados em componentes moleculares.....	11
I.4    Compostos poliamínicos fluorescentes.....	12
I.4.1    Parte receptora.....	13
I.4.2    Parte sinalizadora.....	14
I.4.3    Transferência de Electrão Fotoinduzida (TEF).....	15
I.5    Nomenclatura.....	16
I.5.1    Nomenclatura IUPAC tradicional.....	16
I.5.2    Nomenclatura IUPAC para fanos.....	16
I.5.3    Nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos.....	19
I.6    Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos.....	21
I.6.1    Estudo das propriedades ácido-base dos compostos.....	22
I.6.2    Estudos de complexos.....	27
Capítulo 1: Síntese de compostos poliamínicos.....	30
1.1    Introdução.....	30
1.2    Procedimento geral.....	31
1.2.1    Síntese.....	31
1.2.1.1    Formação de iminas por condensação de aldeídos aromáticos com poliaminas lineares.....	31
1.2.1.2    Redução de iminas a aminas com NaBH <sub>4</sub> .....	32
1.2.1.3    Isolamento da poliamina funcionalizada com o grupo aromático.....	32
1.2.1.3.1    Precipitação do sal de cloreto de amónio em etanol.....	33
1.2.1.3.2    Precipitação do sal de cloreto de amónio em solventes diferentes do etanol.....	33
1.2.2    Purificação.....	34

1.2.2.1	Precipitação do sal de cloreto de amónio em etanol .....	34
1.2.2.2	Tentativas de recristalização .....	34
1.2.2.3	Cromatografia em colunas de sílica-gel .....	34
1.2.2.4	Cromatografia em coluna com sílica de fase reversa .....	35
1.2.2.5	Separação cromatográfica por HPLC .....	35
1.2.3	Caracterização .....	39
1.2.3.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de protão ( <sup>1</sup> H RMN) .....	39
1.2.3.2	Espectroscopia IV .....	40
1.2.4	Armazenamento .....	40
1.2.5	Nomenclaturas utilizadas .....	40
1.3	Família de derivados de antraceno .....	41
1.3.1	Introdução .....	41
1.3.2	Compostos sintetizados com bom grau de pureza .....	42
1.3.2.1	A2L .....	42
1.3.2.2	A22L .....	44
1.3.2.3	A222L .....	46
1.3.2.4	A3(22)3L .....	48
1.3.3	Compostos sintetizados com baixo grau de pureza .....	50
1.3.3.1	A2222L .....	50
1.3.3.2	A22222L .....	51
1.3.3.3	A222A .....	52
1.3.3.4	A323A .....	54
1.4	Família de derivados de naftaleno .....	55
1.4.1	Introdução .....	55
1.4.2	Compostos sintetizados com bom grau de pureza .....	57
1.4.2.1	N2L .....	57
1.4.2.2	N323L .....	59
1.4.2.3	N2222L .....	60
1.4.2.4	N3(22)3L .....	62
1.4.2.5	N22L (amina livre) .....	64
1.4.3	Compostos sintetizados com baixo grau de pureza .....	65
1.4.3.1	N222L (amina livre) .....	65
1.4.3.2	N22222L (amina livre) .....	66

1.5	Família de derivados de antraceno e naftaleno.....	67
1.5.1	Introdução.....	67
1.5.2	Compostos sintetizados com bom grau de pureza.....	68
1.5.2.1	A2N.....	68
1.5.2.2	A22N.....	70
1.5.2.3	A3(22)3N.....	73
1.5.3	Compostos sintetizados com baixo grau de pureza.....	75
1.5.3.1	A222N.....	75
1.5.3.2	A2222N.....	77
1.6	Família de derivados de pireno.....	79
1.6.1	Introdução.....	79
1.6.2	Compostos sintetizados com bom grau de pureza.....	81
1.6.2.1	P22L.....	81
1.6.2.2	P2P e P2L (impuro).....	83
1.6.2.3	P22P.....	87
1.6.3	Compostos sintetizados com baixo grau de pureza.....	89
1.6.3.1	P2222L.....	89
1.6.3.2	P2222P.....	90
1.7	Derivados de pireno com outros fluoróforos.....	92
1.7.1	Introdução.....	92
1.7.2	Compostos sintetizados com baixo grau de pureza.....	92
1.7.2.1	P22N.....	92
1.7.2.2	P22A.....	94
1.7.3	Compostos não obtidos.....	95
1.7.3.1	P22A22N.....	95
Capítulo 2: Compostos poliamínicos com fluoróforos antraceno.....		98
2.1	Introdução.....	98
2.2	Compostos estudados.....	98
2.3	Titulações espectrofluorimétricas.....	99
2.3.1	Comportamento geral.....	99
2.3.2	Resultados experimentais.....	101
2.4	Ordem de desprotonação.....	106

2.5	Influência da distância na supressão de emissão por transferência electrónica	108
2.6	Influência do comprimento da cadeia de poliamina	112
2.7	Influência da forma da cadeia de poliamina	114
2.8	Influência do número de grupos antraceno	115
Capítulo 3: Compostos poliamínicos com fluoróforos naftaleno		116
3.1	Introdução	116
3.2	Compostos estudados	116
3.3	Compostos com um único grupo naftaleno	117
3.3.1	Titulações espectrofluorimétricas	117
3.3.1.1	Observações gerais	117
3.3.1.2	Resultados experimentais	119
3.3.2	Ordem de desprotonação	123
3.3.3	Influência da distância na velocidade de supressão de emissão por transferência electrónica	124
3.3.4	Comparação da supressão de emissão nos compostos com grupos antraceno e naftaleno	131
3.4	Compostos com dois grupos naftaleno	131
3.4.1	Titulações espectrofluorimétricas	131
3.4.1.1	Observações gerais	132
3.4.1.2	Resultados experimentais	133
3.4.1.3	Comportamento ácido-base	137
3.4.2	Estudos de fluorescência resolvida no tempo	141
3.4.3	Efeito da temperatura	144
3.4.4	Movimento fotoinduzido de flexão	148
Capítulo 4: Compostos poliamínicos com fluoróforos pireno		150
4.1	Introdução	150
4.2	Compostos estudados	151
4.3	Observações gerais	151
4.3.1	Compostos com um único grupo pireno	151
4.3.2	Compostos com dois grupos pireno	153
4.4	Estudos por titulação espectrofluorimétrica em solução aquosa	154

4.4.1	Compostos com um único fluoróforo.....	154
4.4.1.1	Comparação do comportamento ácido-base das famílias pireno, antraceno e naftaleno.....	157
4.4.2	Compostos com dois fluoróforos.....	159
4.5	Estudos em misturas de Metanol e Água.....	160
4.5.1	Titulações espectrofluorimétricas.....	160
4.5.1.1	Compostos com um único fluoróforo.....	160
4.5.1.2	Compostos com dois fluoróforos.....	163
4.5.2	Estudos de fluorescência resolvida no tempo.....	166
4.5.3	Movimento fotoinduzido de flexão.....	168
Capítulo 5: Compostos poliamínicos com dois grupos aromáticos diferentes.....		170
5.1	Compostos com antraceno e naftaleno.....	170
5.2	Compostos com antraceno e naftaleno.....	171
5.2.1	Comportamento geral.....	172
5.2.2	Titulações espectrofluorimétricas.....	174
5.2.3	Estudos de fluorescência resolvida no tempo.....	178
5.2.4	Eficiência do processo de transferência de energia electrónica.....	181
5.3	Compostos de pireno com outro grupo aromático.....	186
5.3.1	Composto P22A.....	186
5.3.1.1	Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos.....	186
5.3.1.2	Estudos de fluorescência resolvida no tempo.....	189
5.3.1.3	Eficiência do processo de transferência de energia electrónica.....	192
5.3.1.3.1	Cálculo de $\eta_{TE}$ pelos espectros de absorção e excitação.....	192
5.3.1.3.2	Cálculo de $\eta_{TE}$ pelos tempos de vida de fluorescência.....	193
5.3.1.4	Discussão.....	194
5.3.2	Composto P22N.....	195
5.3.2.1	Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos.....	195
5.3.2.2	Estudos de fluorescência resolvida no tempo.....	198
5.3.2.3	Eficiência do processo de transferência de energia electrónica.....	200
5.3.2.4	Discussão.....	201
5.4	Conclusão.....	201
Capítulo 6: Complexação de compostos com grupos antraceno com metais de transição. Operações lógicas à escala molecular.....		203
6.1	Introdução.....	203

6.2	Compostos estudados.....	204
6.3	Titulações espectrofluorimétricas .....	205
6.3.1	Comportamento geral.....	205
6.3.2	Resultados experimentais.....	206
6.3.3	Discussão .....	214
6.3.3.1	Estabilidade dos complexos metálicos .....	215
6.3.3.2	Complexos de Zn(II) e Cd(II): Efeito AEFC .....	217
6.3.3.3	Complexos de Cu(II) e Ni(II): Efeito SEFC .....	217
6.4	Operações lógicas com o composto A2222L.....	218
6.4.1	Sistemas lógicos baseados num par SEFC-SEFC.....	220
6.4.2	Sistemas lógicos baseados num par AEFC-AEFC .....	222
6.4.3	Sistemas lógicos baseados num par AEFC-SEFC .....	223
6.4.3.1	Par Zn(II)-Cu(II).....	223
6.4.3.2	Par Cd(II)-Cu(II) .....	225
6.4.3.3	Par Zn(II)-Ni(II) .....	226
6.4.4	O problema da integração .....	227
Capítulo 7: Complexação do composto N2222L com diversos íões metálicos.....		229
7.1	Introdução .....	229
7.1.1	Íões e ligandos duros e moles .....	230
7.2	Titulação espectrofluorimétrica do ligando livre .....	231
7.3	Estudos com íões metálicos .....	233
7.3.1	Íões de metais de transição da série de Irving-Williams.....	234
7.3.2	Outros íões de metais de transição.....	236
7.3.3	Metais alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos.....	238
7.4	Discussão do uso como quimiossensor.....	239
7.5	Conclusão.....	240
Capítulo 8: Interação entre compostos poliamínicos e ATP .....		242
8.1	Introdução .....	242
8.2	Resultados anteriores .....	242
8.2.1	Estudos potenciométricos e de <sup>31</sup> P RMN.....	243
8.2.2	Estudos espectrofluorimétricos e espectrofotométricos.....	248
8.3	Resultados obtidos e sua discussão.....	252
8.3.1	Compostos estudados.....	252

8.3.2	Estudos de especiação .....	253
8.3.3	Estudos de RMN.....	258
8.3.4	Estudos fotoquímicos .....	262
8.4	Conclusão .....	268
	Considerações finais.....	270
	Parte experimental.....	276
1	Aparelhagem.....	276
1.1	Espectrofotômetros.....	276
1.2	Espectrofluorímetros .....	276
1.3	Tempos de vida de fluorescência.....	276
1.4	Potenciômetros .....	277
1.5	Micropipetas .....	278
1.6	Banhos termostatizados .....	278
1.7	Balanças.....	278
1.8	Cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC).....	278
1.9	Espectrômetro de ressonância magnética nuclear .....	278
1.10	Espectrofotômetro de infravermelho .....	279
1.11	Cromatografia em coluna .....	279
1.12	Cromatografia em camada fina.....	279
1.13	Medidor de ponto de fusão .....	279
1.14	Análise elementar .....	279
1.15	Estudos potenciométricos .....	279
2	Metodologia.....	281
2.1	Preparação de soluções mãe .....	281
2.2	Titulações ácido-base espectrofotométricas e espectrofluorimétricas....	281
2.3	Estudos de contagem de fóton único correlacionada no tempo.....	282
2.4	Concentrações.....	283
2.5	Grau de pureza dos solventes e compostos .....	283
2.6	Tampões e electrólitos de suporte .....	284
2.7	Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).....	285
2.8	Estudos potenciométricos .....	285
	Apêndice I: Prefixos numéricos .....	287
	Apêndice II: Introdução à lógica e suas aplicações.....	289
	AII.1 Variáveis e funções.....	289
	AII.2 Variáveis e funções lógicas. Tabelas da verdade. ....	290

AII.3 Sistemas digitais. Portas lógicas.....	292
AII.4 Funções lógicas mais importantes .....	293
AII.4.1 Função conjunção. Porta AND.....	293
AII.4.2 Função disjunção. Porta OR.....	293
AII.4.3 Função negação ou inversão. Porta NOT.....	294
AII.4.4 Outras funções lógicas .....	294
AII.5 Implementação de funções lógicas nos sistemas digitais.....	298
Bibliografia .....	299

## Índice de Figuras

Figura I.1: Supramoléculas covalentemente ligadas e os seus componentes moleculares.....	3
Figura I.2: Esquerda: Metáfora do interruptor aplicada ao nível molecular. Direita: Exemplo concreto da estrutura de um interruptor molecular.....	6
Figura I.3: Estrutura genérica de um quimiossensor.....	7
Figura I.4: Estruturas químicas da morina e da fenantrolina (quimiossensores intrínsecos).....	8
Figura I.5: Estrutura dos éteres de coroa de Sousa e Larson (quimiossensores combinados).....	9
Figura I.6: Quimiossensores intrínsecos e combinados.....	9
Figura I.7: Exemplo de uma máquina molecular. Rotaxano $1^{6+}$ e representação esquemática dos mecanismos intramolecular (esquerda) e sacrificial (direita) para o movimento fotoinduzido de vai-vem do macrociclo R entre as duas estações $A_1$ e $A_2$ .....	10
Figura I.8: Até quando durará a lei de Moore?.....	12
Figura I.9: Estrutura dos compostos poliamínicos fluorescentes estudados nesta dissertação. Exemplo para o composto A222L.....	13
Figura I.10: Possíveis transferências electrónicas fotoinduzidas.....	15
Figura I.11: Exemplo da inibição da fluorescência por TEF com o composto A2L.....	16
Figura I.12: Obtenção do esqueleto simplificado de hidrocarboneto.....	17
Figura I.13: Obtenção do esqueleto simplificado para uma molécula com heteroátomos no esqueleto simplificado.....	18
Figura I.14: Obtenção do esqueleto simplificado para um dos compostos estudados neste trabalho.....	19
Figura I.15: Obtenção do nome de um composto pela nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos.....	20
Figura I.16: Exemplos das aplicações da nomenclatura IUPAC tradicional, da nomenclatura IUPAC para fanos e da nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos.....	21
Figura I.17: Estrutura do composto A222L.....	21
Figura I.18: Espectros de absorção do composto A222L.....	22
Figura I.19: Espectros de emissão de fluorescência do composto A222L a diversos pH's.....	23
Figura I.20: Ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com as distribuições de fracções molares das várias espécies presentes em solução em função do pH.....	26
Figura I.21: Ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com as distribuições de fracções molares das várias espécies presentes em solução em função do pH. $L = A222L$ , $A = ADP$ , $H = H^+$ , $I_0 =$ emissão da forma completamente protonada de L antes da adição de ADP.....	28

Figura 1.1: Procedimento de Richman e Atkins. ....	30
Figura 1.2: Ataque nucleofílico da cadeia de poliamina ao aldeído do fluoróforo pretendido, seguido de redução com NaBH <sub>4</sub> . ....	31
Figura 1.3: Espectros de absorção obtidos no detector do cromatógrafo utilizado nas separações HPLC. Esquerda: compostos com fluoróforos naftaleno, antraceno, e ambos, do cromatograma da Figura 1.4; Direita: compostos apenas com fluoróforos pireno, pireno e naftaleno, e pireno e antraceno, do cromatograma da Figura 1.5. ....	37
Figura 1.4: Cromatograma obtido para o composto A222N na presença de impurezas. ....	38
Figura 1.5: Cromatograma obtido para o composto P22A na presença de impurezas. ....	38
Figura 1.6: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do composto A2L em D <sub>2</sub> O acidificada. ....	41
Figura 1.7: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do composto N2L em D <sub>2</sub> O acidificada. ....	56
Figura 1.8: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do composto A2N em CDCl <sub>3</sub> . ....	67
Figura 1.9: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do composto P22L em CDCl <sub>3</sub> . ....	80
Figura 2.1: Estruturas dos compostos da família antraceno estudados neste capítulo. ....	99
Figura 2.2: Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto A222L. ....	99
Figura 2.3: Espectros de absorção do composto A222L. ....	100
Figura 2.4: Espectros de emissão de fluorescência do composto A222L. ....	100
Figura 2.5: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2L. ....	101
Figura 2.6: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22L. ....	102
Figura 2.7: Titulação espectrofluorimétrica do composto A222L. ....	102
Figura 2.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2222L. ....	102
Figura 2.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22222L. ....	103
Figura 2.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22222A. ....	103
Figura 2.11: Titulação espectrofluorimétrica do composto A323L. ....	103
Figura 2.12: Titulação espectrofluorimétrica do composto A3(22)3L. ....	104
Figura 2.13: Titulação espectrofluorimétrica do composto A323. ....	104
Figura 2.14: Ordem de desprotonação de alguns dos compostos poliamínicos com um grupo antraceno. ....	107
Figura 2.15: Análise global dos decaimentos de fluorescência do composto A22L. ....	109
Figura 2.16: Sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica (Å) para os compostos A22222L, A323L e A3(22)3L. ....	110
Figura 2.17: Constantes de velocidade de supressão de emissão obtidas a partir da Equação 2.1 e ajuste através da Equação 2.2. ....	112
Figura 2.18: Estrutura das cadeias poliamínicas não funcionalizadas. ....	113

Figura 3.1: Estruturas dos compostos poliamínicos com um único grupo naftaleno estudados neste capítulo. ....	116
Figura 3.2: Estruturas dos compostos poliamínicos com dois grupos naftaleno estudados neste capítulo. ....	117
Figura 3.3: Espectros do composto N2222L (absorção; emissão de fluorescência). ....	118
Figura 3.4: Espectros de absorção do composto N2222L a diversos pH's. ....	118
Figura 3.5: Espectros de emissão de fluorescência do composto N2222L a diversos pH's... ..	119
Figura 3.6: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22L. ....	120
Figura 3.7: Titulação espectrofluorimétrica do composto N222L. ....	120
Figura 3.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2222L. ....	121
Figura 3.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22222L. ....	121
Figura 3.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto N3(22)3L.....	121
Figura 3.11: Espectros de <sup>13</sup> C RMN do composto N22L a diversos valores de pH.....	123
Figura 3.12: Sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica (Å) obtidas para os compostos N22L, N222L, N2222L, N22222L e N3(22)3N. ....	126
Figura 3.13: Dependência exponencial das constantes de supressão com a distância em água. Ajuste através da Equação (3.3). ....	126
Figura 3.14: Análise global dos decaimentos de fluorescência do composto N22L a pH = 3 e a pH = 6,4. ....	129
Figura 3.15: Dependência exponencial das constantes de supressão com a distância em água deuterada. Ajuste através da Equação 3.3. ....	131
Figura 3.16: Espectros de absorção do composto N2222N a diversos pH's.....	132
Figura 3.17: Espectros de emissão de fluorescência do composto N2222N a diversos pH's. ....	133
Figura 3.18: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2N.....	135
Figura 3.19: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22N.....	135
Figura 3.20: Titulação espectrofluorimétrica do composto N222N.....	135
Figura 3.21: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2222N.....	136
Figura 3.22: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22222N.....	136
Figura 3.23: Titulação espectrofluorimétrica do composto N3(22)3N. ....	136
Figura 3.24: Estruturas das cadeias poliamínicas não funcionalizadas. ....	139
Figura 3.25: Estruturas dos compostos poliamínicos da família benzeno.....	139
Figura 3.26: Processos que ocorrem nos compostos com dois grupos naftaleno.....	141
Figura 3.27: Decaimentos de fluorescência de diversos compostos da família naftaleno (N22L, pH = 1,7; N2N, pH = 2,47; N22222N, metanol; N22N, pH = 0,85; N22N, pH = 4,64; N22222N, pH = 2,0. ....	143

Figura 3.28: Dependência com a temperatura da emissão de fluorescência a $\lambda_{exc} = 280$ nm, pH = 5,9 e 6,3, respectivamente, para N22L e N22N. Inserido: Gráfico de $\ln(I_E/I_M)$ vs $1/T$ . .....	144
Figura 3.29: Variação das constantes de velocidade para a formação de excímero e dissociação para o composto N2222N (A) e N22222N (B) à temperatura de 20°C em função da carga (grau de protonação) do composto. ....	147
Figura 3.30: Movimento fotoinduzido de flexão nos compostos de naftaleno bis-fluorofóricos. Exemplificação com o composto N22222N. ....	149
Figura 3.31: Interruptor molecular do movimento fotoinduzido de flexão observado no composto N22N. ....	149
Figura 4.1: Estruturas dos compostos estudados neste capítulo. ....	151
Figura 4.2: Espectros do composto P2222L, dissolvido em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V) a pH 2,0. (Absorção; Emissão de fluorescência). ....	152
Figura 4.3: Espectros de emissão de fluorescência em estado estacionário do composto P2222L dissolvido numa mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	152
Figura 4.4: Espectros do composto P2222P dissolvido em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V) a pH 2,1 (Absorção; Emissão de fluorescência); Espectros de absorção e emissão do P2222L (mostrados na Figura 4.2). ....	153
Figura 4.5: Espectros do composto P2222P na concentração de $4 \times 10^{-7}$ M, dissolvido em mistura água:metanol 1:1 (V/V). ....	154
Figura 4.6: Titulação do composto P2L em solução aquosa. ....	155
Figura 4.7: Titulação do composto P22L em solução aquosa. ....	156
Figura 4.8: Titulação do composto P2222L em solução aquosa. ....	156
Figura 4.9: Estruturas dos análogos poliamínicos não funcionalizados e da família antraceno.. .....	158
Figura 4.10: Espectros de absorção e emissão do composto P22P. ....	159
Figura 4.11: Espectros de absorção e emissão do composto P2222P. ....	160
Figura 4.12: Titulação do composto P2L em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	161
Figura 4.13: Titulação do composto P22L em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	162
Figura 4.14: Titulação do composto P2222L em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	162
Figura 4.15: Titulação do composto P2P em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	164
Figura 4.16: Titulação do composto P22P em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	164
Figura 4.17: Titulação do composto P2222P em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V). ....	165
Figura 4.18: Decaimentos de fluorescência do composto P22L em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V) a pH < 2, obtidos a $\lambda_{exc} = 337$ nm. ....	167

Figura 4.19: Decaimentos de fluorescência do composto P22P em mistura H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (V/V) a pH 3,5 (aproximadamente), obtidos a $\lambda_{exc} = 337$ nm.....	168
Figura 4.20: Movimento fotoinduzido de flexão nos compostos com dois grupos pireno. ...	169
Figura 5.1: Esquema do processo de transferência de energia electrónica intramolecular entre dois componentes (A e B) da supramolécula A.B.....	170
Figura 5.2: Compostos com grupos antraceno e naftaleno estudados neste capítulo.....	171
Figura 5.3: Estruturas dos compostos A22N, N22L e A22L. ....	172
Figura 5.4: Espectros de absorção dos compostos A22N, A22L e N22L em NaCl 0,15 M nas formas completamente protonadas; Soma dos espectros de N22L e A22L; Espectro de excitação do A22N com recolha de emissão a 420 nm. ....	172
Figura 5.5: Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário do composto A22N $1,0 \times 10^{-5}$ M quando excitado a 280 e 368 nm comparados com os espectros de emissão normalizados dos análogos N22L (excitado a 280 nm) e A22L (excitado a 378 nm) na mesma concentração.....	173
Figura 5.6: Espectros de absorção e emissão do composto A22N $1,3 \times 10^{-5}$ M a diversos pH's. $\lambda_{exc} = 280; 368$ nm.....	174
Figura 5.7: Esquerda: Espectros de emissão do composto A2N $1,0 \times 10^{-5}$ M. ( $\lambda_{exc} = 280; 368$ nm); Direita: curvas de titulação em função do pH.....	175
Figura 5.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22N $1,0 \times 10^{-5}$ M.....	175
Figura 5.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto A222N $1,3 \times 10^{-5}$ M.....	175
Figura 5.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2222N $1,1 \times 10^{-5}$ M.....	176
Figura 5.11: Titulação espectrofluorimétrica do composto A3(22)3N $1,0 \times 10^{-5}$ M.....	176
Figura 5.12: Curvas de titulação dos compostos A22N ( $\lambda_{exc} = 280$ nm, $\lambda_{emi} = 416$ nm) comparada com as dos compostos A22L e N22L. ....	178
Figura 5.13: Decaimentos de fluorescência do composto A22N em solução aquosa a pH < 2, obtidos a $\lambda_{exc}$ compreendido entre 200 e 360 nm. ....	180
Figura 5.14: Decaimentos de fluorescência do composto A22N em solução aquosa a pH < 2, obtidos a $\lambda_{exc} = 370$ nm. ....	181
Figura 5.15: Espectros de absorção dos compostos A22N e A22L e espectro de excitação do composto A22N recolhido a 420 nm.....	182
Figura 5.16: Cálculo de $R_0$ através da Equação 5.4.....	185
Figura 5.17: Composto L <sup>4</sup> usado num outro estudo. Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.24 e 5.29. ....	185

Figura 5.18: Compostos poliamínicos funcionalizados com um grupo pireno e outro grupo aromático estudados neste capítulo.....	186
Figura 5.19: Espectros de absorção e emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos P22N e P22L em misturas de água e metanol 1:1 (V:V) e de A22L em meio aquoso, nas formas completamente protonadas.....	187
Figura 5.20: Espectros de absorção (A) e emissão (B: $\lambda_{exc} = 342$ nm; C: $\lambda_{exc} = 368$ nm) do composto P22A $3 \times 10^{-6}$ M a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (D).....	188
Figura 5.21: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol a $pH < 2$ , obtidos a $\lambda_{exc} = 337$ nm e $\lambda_{emi} = 374$ nm.....	190
Figura 5.22: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol a $pH < 2$ , obtidos a $\lambda_{exc} = 337$ nm e $\lambda_{emi} = 410$ e $450$ nm. De notar que os decaimentos a $410$ e $450$ nm aparecem sobrepostos.....	191
Figura 5.23: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a $pH < 2$ , obtidos a $\lambda_{exc} = 370$ nm e $\lambda_{emi} = 420$ nm.....	192
Figura 5.24: Composto L <sup>6</sup> usado num outro estudo. Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.17 e 5.29.....	194
Figura 5.25: Espectros de absorção e emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos P22N e P22L em misturas de água e metanol equivolúmetricas e de N2222L em meio aquoso, nas formas completamente protonadas. Encontra-se realçada no espectro de absorção a zona onde o peso relativo da absorção do naftaleno na absorção total é maior. ....	196
Figura 5.26: Espectros de absorção (A) e emissão (B: $\lambda_{exc} = 290$ nm; C: $\lambda_{exc} = 342$ nm) do composto P22N $1,5 \times 10^{-6}$ M a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (D).....	197
Figura 5.27: Decaimentos de fluorescência do composto P22N em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a $pH < 2$ , obtidos com um intervalo de excitação compreendido entre $200$ e $360$ nm e $\lambda_{emi} = 400$ nm. ....	199
Figura 5.28: Decaimentos de fluorescência do composto P22N em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a $pH < 2$ , obtidos a $\lambda_{exc} = 337$ nm e $\lambda_{emi} = 400$ nm.....	200
Figura 5.29: Composto L <sup>5</sup> usado num outro estudo.[69] Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.17 e 5.24. ....	201
Figura 6.1: Efeitos SEFC e AEFC que ocorrem em compostos poliamínicos funcionalizados com grupos aromáticos por acção do pH ou de alguns iões metálicos. ....	204
Figura 6.2: Estruturas dos compostos da família antraceno estudados neste capítulo.....	204

Figura 6.3: Espectros de absorção e emissão ( $\lambda_{exc} = 391 \text{ nm}$ ) do composto A2222L $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ a pH 4 na ausência de íons de metais de transição e na presença de íons Cu(II) $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .....	205
Figura 6.4: Espectros de absorção e emissão do composto A2222L $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ a pH 8.5 na ausência de íons de metais de transição e na presença de íons Zn(II) $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . .....	205
Figura 6.5: Titulação do composto A2222L na ausência de íons de metal de transição. ....	206
Figura 6.6: Titulação do composto A22222L na ausência de íons de metal de transição. ....	207
Figura 6.7: Titulação do composto A2222L na presença de íão Zn(II). .....	207
Figura 6.8: Titulação do composto A22222L na presença de íão Zn(II). .....	208
Figura 6.9: Titulação do composto A2222L na presença de íão Cd(II). .....	208
Figura 6.10: Titulação do composto A22222L na presença de íão Cd(II). .....	209
Figura 6.11: Titulação do composto A2222L na presença de íão Cu(II). .....	209
Figura 6.12: Titulação do composto A22222L na presença de íão Cu(II). .....	210
Figura 6.13: Titulação do composto A2222L na presença de íão Ni(II). .....	210
Figura 6.14: Titulação do composto A22222L na presença de íão Ni(II). .....	211
Figura 6.15: Fórmulas de estrutura dos compostos A2222L e A22222L.....	214
Figura 6.16: Estruturas dos compostos L222L, L2222L, L22222L e A323L.....	216
Figura 6.17: Estrutura de raios-X do complexo de Cu(II) do composto A323L.....	216
Figura 6.18: Comparação da emissão de fluorescência do composto A2222L a 420 nm livre e complexado com íons Zn(II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II) (ver Figuras 6.5, 6.7, 6.9, 6.11 e 6.13 para mais pormenores). .....	219
Figura 6.19: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os íons Cu(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.....	221
Figura 6.20: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os íons Zn(II) e Cd(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.....	222
Figura 6.21: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os íons Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.....	224
Figura 6.22: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os íons Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.....	225

Figura 6.23: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. ....	226
Figura 7.1: Estrutura dos compostos N2222L e L2222L. ....	229
Figura 7.2: Titulação do composto N2222L. Espectros de absorção no UV-visível, emissão e curva de titulação em função do pH. ....	232
Figura 7.3: Espectros de emissão do composto N2222L na ausência de iões metálicos e na presença de iões da série de Irving-Williams. ....	234
Figura 7.4: Intensidades de emissão dos complexos de iões metálicos relativas à do composto N2222L não complexado a pH 6,3 e 9,5. São também apresentadas as configurações electrónicas dos iões metálicos. ....	235
Figura 7.5: Espectros de emissão do composto N2222L $1 \times 10^{-5}$ M na ausência de iões metálicos (branco) e na presença de iões da série de Irving-Williams na concentração de $1 \times 10^{-4}$ M. ....	236
Figura 7.6: Intensidades de emissão dos complexos de iões metálicos relativas à do composto N2222L não complexado a pH 6,3 e 9,5. São também apresentadas as configurações electrónicas dos iões metálicos. ....	237
Figura 8.1: Compostos anteriormente estudados. ....	243
Figura 8.2: Estrutura dos nucleótidos ATP, ADP e AMP. ....	243
Figura 8.3: Titulação do composto A323L na presença de ATP. ....	244
Figura 8.4: Constantes de estabilidade condicionais efectivas ( $K_{\text{cond}}$ ) em função do pH para os sistemas ATP-L, ADP-L e AMP-L (L = A323L). ....	246
Figura 8.5: Constantes de estabilidade condicionais efectivas em função do pH para os sistemas A323L-ATP, A2222L-ATP, A22222L-ATP e A22222A-ATP. ....	247
Figura 8.6: Curvas de titulação espectrofluorimétrica dos compostos A323L, A22222A e A323: na ausência e na presença de ATP. ....	249
Figura 8.7: Gráficos de intensidade de emissão de fluorescência em função de $[\text{ATP}]/[\text{L}]$ . ....	250
Figura 8.8: Alteração da disposição relativa da ancoragem do ATP ao ligando A323L pelo pH. A pH ácido, os grupos aromáticos de ambas as moléculas estão sobrepostos, ocorrendo empilhamento $\pi$ - $\pi$ e conseqüente supressão de emissão (posição “Ligado”). A pH menos ácido, altera-se a sua disposição relativa e deixa de haver supressão de emissão resultante da presença de ATP (posição “Desligado”). ....	251
Figura 8.9: Estruturas dos compostos estudados neste capítulo. ....	253
Figura 8.10: Gráficos dos logaritmos das constantes condicionais efectivas $K_{\text{cond}}$ para a interacção do ATP com: a) Compostos com 2 grupos naftaleno (N22N, N222N, N2222N	

e N22222N); b) Compostos com 1 grupo naftaleno (N22L, N222L, N2222L e N22222L).	257
.....	257
Figura 8.11: Gráficos dos logaritmos das constantes condicionais efectivas $K_{\text{cond}}$ para a interacção do ATP com as tetraminas N222N, N222L, A222N e A222L.	258
Figura 8.12: Espectros de $^1\text{H}$ RMN em $\text{D}_2\text{O}$ dos sistemas ATP, N222L e ATP·N222L adquiridos a pH 6.	258
Figura 8.13: Estruturas dos compostos N222L, A22222L e do ATP. Estão destacados os protões e átomos de fósforo mais importantes nas análises dos espectros de RMN.	259
Figura 8.14: Variação com o pH das diferenças de desvios químicos $[-\Delta\delta (\text{ppm}) = -(\delta_{\text{complexado}} - \delta_{\text{livre}})]$ observadas nos sinais H-C(2) (= H2), H-C(8) (=H8) e H-C(1') (= H1') do ATP na interacção com o composto N222L (ver Figura 8.12).; Diagrama de distribuição de fracções molares das espécies em equilíbrio no sistema N222L·ATP.	260
Figura 8.15: Modelo proposto para a interacção A22222L·ATP.	260
Figura 8.16: Espectros de absorção (A) e emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ) (B) do composto N222L a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (C).	263
Figura 8.17: Curva de titulação espectrofluorimétrica para o sistema A222N·ATP. $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ (o); $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ (•); Intensidade de emissão na ausência de ATP (+).	264
Figura 8.18: Gráficos da intensidade de emissão em função da quantidade de ATP adicionado para: a) A222L ( $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ ); b) N222L ( $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 324 \text{ nm}$ ); pH = 2.	265
Figura 8.19: Titulações espectrofluorimétricas do composto A222N $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ na presença de quantidades crescentes de ATP, a pH = 2,0. Espectros de emissão: a) $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$ ; b) $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$ ; Curvas de ajuste: c) $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ ; d) $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ .	266
Figura AII.1: Exemplos de modos de dispor as variáveis independentes em tabelas da verdade de 1, 2 ou 3 variáveis lógicas.	292
Figura AII.2: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica AND.	293
.....	293
Figura AII.3: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica OR.	293
Figura AII.4: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica NOT.	294
.....	294
Figura AII.5: Quando usado em conjunto com outras portas, o símbolo da negação reduz-se à adição de um círculo.	294

Figura AII.6: Funções lógicas com uma variável de entrada.....	295
Figura AII.7: Funções lógicas com duas variáveis de entrada.....	295
Figura AII.8: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).....	296
Figura AII.9: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).....	296
Figura AII.10: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).....	297
Figura AII.11: Funções lógicas com três variáveis de entrada mais importantes.....	297

## Índice de Tabelas

Tabela I.1: Constantes de protonação para o composto L = A222L. As cargas são omitidas para maior clareza. Para cada espécie final LH <sub>i</sub> , tem-se que $K_a$ é obtido pela equação (3.5) fazendo $(n-i) = (q+1)$ , e $\beta$ pela Equação I.8 fazendo $i = (n-q)$ . ....	26
Tabela I.2: Intensidades de emissão relativas à emissão da espécie completamente protonada para cada espécie. L = A222L. ....	27
Tabela I.3: Constantes globais de complexação para o composto A222L (L) com ADP (A) e H <sup>+</sup> (H). As constantes de formação das espécies LH a LH <sub>4</sub> são as obtidas no estudo ácido-base anterior.....	28
Tabela I.4: Intensidades de emissão de cada espécie relativas à da forma completamente protonada de A222L (L) antes da adição de ADP (A). As emissões relativas das espécies L a LH <sub>4</sub> são as obtidas no estudo ácido-base anterior. ....	29
Tabela 1.1: Gradiente A utilizado nas separações por HPLC. ....	36
Tabela 1.2: Gradiente B utilizado nas separações por HPLC.....	36
Tabela 1.3: Tempos de retenção observados nos cromatogramas HPLC para as diferentes combinações de fluoróforos naftaleno, antraceno e pireno. ....	37
Tabela 2.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão. ....	105
Tabela 2.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. ....	105
Tabela 2.3: Constantes de supressão em solução aquosa. <sup>a</sup> Ver Figura 2.16 para a sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo antraceno, 6,3 Å. Foi usado o valor de 5,2 Å para traçar a Figura 2.16. I = A2L, II = A22L, III = A222L, IV = A2222L, V = A22222L, VI = A323L, VII = A3(22)3L.. ....	111
Tabela 2.4: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para as poliaminas não funcionalizadas em força iónica 0,1 M (L2L = etilenodiamina, L22L = dietilenotriamina, L222L = trietilenotetramina, L2222L = tetraetilenopentamina, L22222L = pentaetilenohexamina) e para os compostos A2L, A22L, A222L, A2222L e A22222L (constantes espectrofluorimétricas apresentadas na Tabela 2.1, sendo realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão).....	113
Tabela 2.5: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os compostos A222L, A323L, A3(22)3L e A323 (constantes espectrofluorimétricas apresentadas na Tabela 2.1, sendo realçadas as	

constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão).	115
Tabela 3.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 3.2).	122
Tabela 3.2: Emissões relativas à da espécie completamente protonada.	122
Tabela 3.3: Constantes de supressão em solução aquosa. <sup>a</sup> Ver Figura 3.12 para a sequência de desprotonação. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo naftaleno, 6,25 Å. I = N22L, II = N222L, III = N3(22)3N, IV = N2222L, V = N22222L.	127
Tabela 3.4: Constantes de supressão em água deuterada e água. <sup>a</sup> Ver Figura 3.12 para a sequência de desprotonação. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo naftaleno, 6,25Å.	130
Tabela 3.5: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 3.6).	137
Tabela 3.6: Emissões relativas à da espécie completamente protonada. $\lambda_{exc} = 280$ nm, $\lambda_{emi} = 334$ ou 418 nm. $r = (\text{emissão a } 418 \text{ nm}) / (\text{emissão a } 334 \text{ nm})$ .	137
Tabela 3.7: Constantes de acidez para os compostos L2L, N2N, B2B e A2L.	139
Tabela 3.8: Constantes de acidez para os compostos L22L, N22L, N22N, B22B e A22L.	139
Tabela 3.9: Constantes de acidez para os compostos L222L, N222L, N222N, B222B e A222L.	140
Tabela 3.10: Constantes de acidez para os compostos L2222L, N2222L, N2222N, B2222B e A2222L.	140
Tabela 3.11: Constantes de acidez para os compostos L22222L, N22222L, N22222N e A22222L.	140
Tabela 3.12: Constantes de acidez para os compostos L3(22)3L, N3(22)3L, N3(22)3N e A3(22)3L.	140
Tabela 3.13: Valores calculados para: $k_N$ (constantes de velocidade para desactivação do estado excitado do monómero na ausência do processo de formação de excímero), $k_E$ : (constantes de velocidade de decaimento do excímero), $k_1$ (constantes de velocidade de formação do excímero), $k_{-1}$ (constantes de velocidade de dissociação do excímero).	144
Tabela 3.14: Valores calculados para $k_1$ e $k_{-1}$ (anteriormente apresentados na Tabela 3.13), e para $\Delta H^*$ e $\Delta S^*$ .	146

Tabela 4.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.2 e Figuras 4.6 a 4.8). ....	157
Tabela 4.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. ....	157
Tabela 4.3: Constantes de acidez para os compostos L2L, A2L e P2L. ....	158
Tabela 4.4: Constantes de acidez para os compostos L22L, N22L, A22L e P22L. ....	158
Tabela 4.5: Constantes de acidez para os compostos L2222L, N2222L, A2222L e P2222L. ....	159
Tabela 4.6: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.7 e Figuras 4.12 a 4.14). ....	163
Tabela 4.7: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. ....	163
Tabela 4.8: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.6 e Figuras 4.15 a 4.17). ....	166
Tabela 4.9: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. $\lambda_{exc} = 342$ nm, $r = I_{490}/I_{374}$ . ....	166
Tabela 5.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabelas 5.2 e 5.3). ....	177
Tabela 5.2: Emissões relativas à da espécie completamente protonada e com $\lambda_{exc} = 368$ nm, $\lambda_{emi} = 420$ nm (A2N) ou 416 nm (A22N, A222N). ....	177
Tabela 5.3: Emissões relativas à da espécie completamente protonada e com $\lambda_{exc} = 368$ nm, $\lambda_{emi} = 416$ nm. ....	177
Tabela 5.4: Eficiências de transferência de energia obtidas pela Equação 5.2. ....	183
Tabela 5.5: Distâncias médias entre os grupos aromáticos calculadas para os diferentes compostos na sua forma completamente protonada. ....	184
Tabela 5.6: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os compostos P22A em mistura de água e metanol 1:1 (V/V), obtidas através da titulação espectrofluorimétrica. Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 5.7). ....	189
Tabela 5.7: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e com $\lambda_{exc} = 342$ nm, $\lambda_{emi} = 374$ nm do composto P22A; Intensidade de emissão a 416 nm relativa à intensidade de emissão a 374 nm quando o composto é excitado a 342 nm. ....	189
Tabela 5.8: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 5.9 e Figura 5.26). ....	198

Tabela 5.9: Emissões relativas à da espécie completamente protonada e com $\lambda_{exc} = 342$ nm, $\lambda_{emi} = 374$ nm do composto P22N. ....	198
Tabela 6.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados (L = ligando (A2222L ou A22222L), H = H <sup>+</sup> ). Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão.....	212
Tabela 6.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. A2222L: $\lambda_{exc} = 387$ nm, $\lambda_{emi} = 420$ nm; A22222L; $\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{emi} = 418$ nm. L = ligando, H = ião H <sup>+</sup> .....	212
Tabela 6.3: Logaritmos das constantes de complexação do composto A2222L com os iões metálicos estudados. (L = A2222L, M = ião de metal de transição, H = H <sup>+</sup> , OH = OH <sup>-</sup> ). ....	213
Tabela 6.4: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diferentes complexos de A2222L: Zn(II); Cd(II); Cu(II); Ni(II). (L = A2222L, M = ião de metal de transição, H = H <sup>+</sup> , OH = OH <sup>-</sup> ). ....	213
Tabela 6.5: Logaritmos das constantes de complexação do composto A22222L (L) com os iões metálicos estudados. (L = A22222L, M = ião de metal de transição, H = H <sup>+</sup> , OH = OH <sup>-</sup> ).....	214
Tabela 6.6: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diferentes complexos de A22222L: Zn(II); Cd(II); Cu(II); Ni(II). (L = A22222L, M = ião de metal de transição, H = H <sup>+</sup> ). ....	214
Tabela 6.7: Logaritmos das constantes de complexação de diversos iões metálicos (M) com os ligandos indicados (L) ( $\log K_{ML}$ , $L+M \rightleftharpoons LM$ ). ....	216
Tabela 6.8: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Cu(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH. ....	220
Tabela 6.9: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Cd(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH. ....	222
Tabela 6.10: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH. ....	224

Tabela 6.11: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Cd(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.....	225
Tabela 6.12: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.....	226
Tabela 7.1: Constantes de complexação da cadeia poliamínica L2222L (Figura 7.1) com iões metálicos estudados neste capítulo. ....	230
Tabela 7.2: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) e intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. $\lambda_{exc} = 280$ nm, $\lambda_{emi} = 322$ nm. Estão realçadas as $pK_a$ correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão. ....	233
Tabela 8.1: Constantes de estabilidade cumulativas e representativas ( $\log K$ ) para os sistemas ATP-L, ADP-L e AMP-L (L = A323L, H = H <sup>+</sup> , A = nucleótido) determinadas potenciometricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm <sup>-3</sup> de NaCl. ....	244
Tabela 8.2: Constantes de estabilidade cumulativa e representativas ( $\log K$ ) para os sistemas A2222L-ATP, A22222L-ATP e A22222A-ATP determinadas potenciometricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm <sup>-3</sup> de NaCl.....	248
Tabela 8.3: Tabela da verdade do sistema A323L-ATP, correspondendo à função lógica da porta lógica NAND.....	252
Tabela 8.4: Logaritmos das constantes de protonação passo a passo dos ligandos N222N e N222L e do ATP determinadas em NaCl 0,15 M e 1 M. As cargas das espécies nos equilíbrios estão omitidas para uma maior clareza. L = ligando poliamínico ou ATP nas formas completamente desprotonadas; H = H <sup>+</sup> . ....	254
Tabela 8.5: Constantes de estabilidade ( $\log K$ ) para a interacção dos receptores bicromofóricos N22N, N222N, N2222N, N22222N e A222N determinadas potenciometricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm <sup>-3</sup> de NaCl, salvo indicação em contrário. ....	254
Tabela 8.6: Constantes de estabilidade ( $\log K$ ) para a interacção dos receptores bicromofóricos N22L, N222L, A222L, N2222L e N22222L determinadas potenciometricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm <sup>-3</sup> de NaCl, salvo indicação em contrário. ....	255

Tabela 8.7: Alterações nos desvios químicos [ $\Delta\delta$ (ppm) = $\delta_{\text{complexado}}$ - $\delta_{\text{livre}}$ ] observadas pela interação do ATP com as poliaminas N222L, N22222L, A22222L e A323L na razão molar receptor:ATP 1:1. ....	261
Tabela AII.1: Exemplo da definição de uma função através de uma tabela. ....	290
Tabela AII.2: Definição de uma função que relaciona a cor de um semáforo com o comportamento esperado de um motorista que dele se aproxime. ....	290
Tabela AII.3: Definição de uma função lógica que relaciona a cor de um semáforo com o comportamento esperado de um motorista que dele se aproxime. ....	291
Tabela AII.4: Tabela da verdade para definição da função lógica representada pela Tabela AII.3. ....	291

## Introdução geral

### I.1 Fotoquímica

A fotoquímica é um ramo da química que podia também ser descrito, como a palavra indica, como “química da luz”. Ela estuda, precisamente, a interacção da luz com a matéria.

Os primeiros escritos científicos relacionados com a fotoquímica terão sido, talvez, as observações da fluorescência de um tipo de madeira feitos pelo médico e botânico espanhol Nicolas Monardes em 1565.[1] A primeira transformação fotoquímica estará talvez descrita nos escritos de Seele, o descobridor do cloro, que em 1775 registou que os halogenetos de prata escureciam por acção da luz do sol – descoberta que seria usada na invenção da fotografia uns cinquenta anos mais tarde. No entanto, ainda que a fotoquímica seja uma ciência relativamente recente, a luz e as reacções químicas onde ela intervém existem desde sempre, e a Humanidade desde cedo reconheceu a importância do Sol, fonte de força e calor, juntamente com a Lua e as Estrelas, que tantas vezes elevou à condição de deuses. A palavra “radiação”, em Inglês “radiation”, que tantas vezes usamos, presta homenagem a essa antiga importância, já que provém de Aton Ra, o antigo deus Sol Egípcio.[2-4]

A vida na Terra depende de processos fotoquímicos. A fotossíntese, onde a luz do Sol é captada e usada por organismos vivos, é talvez o exemplo mais óbvio. Dela dependem não só os organismos fotossintéticos, mas também todos os que não a fazem e por isso são obrigados a incluir, directa ou indirectamente, os primeiros na sua alimentação. A nossa atmosfera, que suporta a nossa vida e nos protege da destruição pelos raios ultra-violeta, tem a sua composição determinada por processos fotoquímicos. A Humanidade usa processos fotoquímicos de muitas outras maneiras, a começar pela visão, que nos dá informação sobre o mundo que nos rodeia, e continuando pela fotografia, síntese química e sistemas electrónicos, entre muitos outros exemplos. O uso medicinal da fotoquímica vem desde a antiguidade, como se pode ver por escritos da antiga Índia, onde está registado o uso de pigmentos fotossensibilizadores de plantas no tratamento da lepra, ou do antigo Médio Oriente, onde eram utilizadas furocumarinas para tratar a pele de pessoas albinas.[2-6]

## I.2 Química supramolecular

A química supramolecular<sup>1</sup>, como ramo individualizado da química, possui uma história muito recente. Na década de 1960 começaram os estudos que levariam à atribuição do Prémio Nobel da Química em 1987 a D. J. Cram, J.-M. Lehn e C. J. Pedersen “pelo desenvolvimento e uso de moléculas com interacções estruturais específicas de alta selectividade”. [9-12]

Destes três autores, o que contribuiu mais para a definição teórica deste novo ramo da química foi Lehn. Ele definiu “química supramolecular” como “*a ‘química para além da molécula’ assente na maior complexidade que resulta da associação de duas ou mais espécies químicas mantidas juntas por forças intermoleculares*”. [9] Ou seja, quando duas espécies químicas estão juntas, surge algo mais complexo e com novas propriedades que não existiam quando essas espécies estavam separadas. A síntese e o estudo dessas “supramoléculas” e respectivas novas propriedades é o objecto da química supramolecular.

Lehn foi muito claro na sua definição ao referir que essas duas espécies químicas tinham de estar unidas por forças intermoleculares. No entanto, para outros autores de grande renome essa não é uma condição necessária, podendo essas espécies químicas estar unidas por ligações covalentes. Para V. Balzani e F. Scandola, “*conceptualmente, a característica que distingue uma ‘supramolécula’ de uma ‘molécula grande’ é a possibilidade de dividir a supramolécula em subunidades moleculares individuais (‘componentes’) capazes de uma existência separada, tal como estão ou com modificações mínimas*”. [7]

Assim, para estes autores a definição de supramolécula de Lehn seria um caso particular desta definição, no qual os componentes são moléculas individuais unidas por forças intermoleculares. Mas a designação “supramolécula” poderia ser estendida a sistemas que contivessem componentes covalentemente ligados, como os representados na Figura I.1.

---

<sup>1</sup> Na literatura, são usados de forma um pouco indiscriminada os prefixos “super” e “supra”. [7] Por coerência com outros trabalhos em Português, será aqui sempre utilizado o prefixo “supra”. [3, 5, 8]

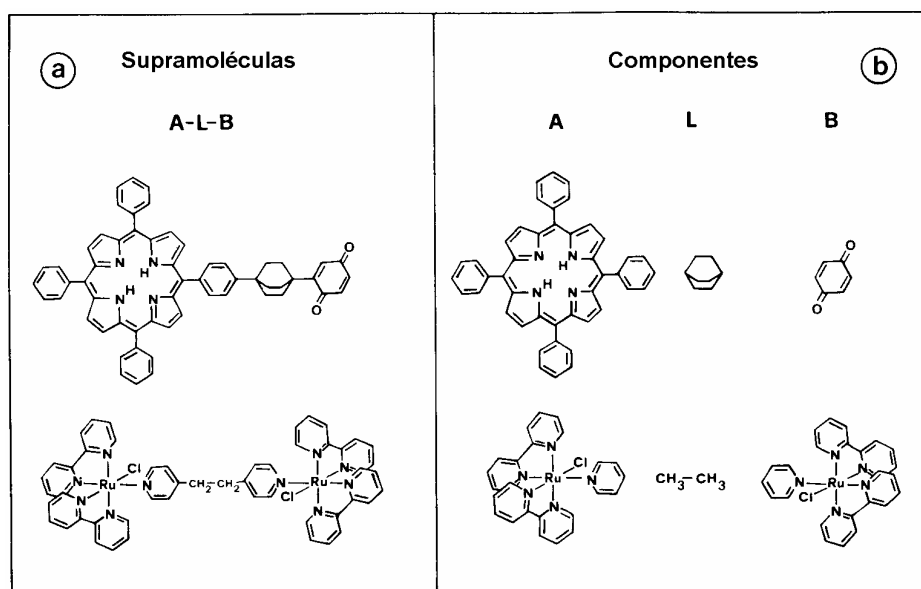


Figura I.1: Supramoléculas covalentemente ligadas (a) e os seus componentes moleculares (b).[7]

Tal como no caso da definição de Lehn, estas supramoléculas manteriam muitas das propriedades dos seus componentes, com alterações mínimas devido à sua perturbação mútua, mas as propriedades da supramolécula não se limitariam à sobreposição das propriedades dos seus componentes. Deveriam surgir novas propriedades resultantes de processos envolvendo dois ou mais componentes. Por exemplo, transferências entre dois componentes (tais como transferências de electrão ou de energia) e efeitos cooperativos (tais como a complexação de outras espécies por dois ou mais componentes). Também poderiam desaparecer algumas das características dos componentes isolados.[7]

No caso das supramoléculas indicadas na Figura I.1, é possível identificar dois tipos de componentes. Numa das supramoléculas temos um grupo porfirina e uma quinona, e na outra os complexos de ruténio (componentes *A* e *B*), que possuem propriedades espectroscópicas, fotofísicas, fotoquímicas ou redox que irão determinar na maior parte as propriedades da supramolécula, sendo por isso chamados de *componentes activos*. Por outro lado, temos os fragmentos derivados de biciclooctano ou de etano (componentes *L*), aos quais faltam propriedades fotoquímicas interessantes e que têm sobretudo um papel estrutural, ligando os componentes activos numa dada geometria (o que não significa necessariamente que o seu papel na supramolécula seja passivo). Fragmentos deste tipo são chamados *ligadores* ou *espaçadores*.[3, 7, 13]

O estudo das novas propriedades fotofísicas e fotoquímicas das supramoléculas constitui o objecto da *fotoquímica supramolecular*.[7]

### I.3 Dispositivos moleculares

Na nossa vida, utilizamos diariamente diversos dispositivos. Um dispositivo não é mais do que um conjunto de componentes montado de forma a poder levar a cabo uma dada função. Cada componente efectua uma dada acção elementar, permitindo a todo o dispositivo, no seu conjunto, efectuar uma ou mais acções complexas. Por exemplo, a função de um secador de cabelo (produção de um vento quente) é o resultado de acções efectuadas por um aquecedor, uma ventoinha, um interruptor, fios eléctricos correctamente ligados, todos montados numa estrutura de suporte apropriada.[7]

É possível estender o conceito de dispositivo ao nível molecular. Balzani e Scandola definiram *dispositivo molecular* como “*uma montagem de componentes moleculares (ou seja, uma supramolécula) desenhada de modo a permitir funções específicas. Cada componente molecular leva a cabo uma ou mais acções elementares, enquanto o dispositivo (supramolecular) completo leva a cabo uma ou mais funções complexas, características da montagem.*”[7]

A extensão do conceito de “dispositivo” ao nível molecular apresenta uma aproximação de miniaturização alternativa às técnicas convencionais usadas em microelectrónica (litografia). A aproximação convencional de se “esculpirem” circuitos cada vez mais pequenos é muitas vezes referida como “*de cima para baixo*”<sup>2</sup>. A utilizada nos dispositivos moleculares é muitas vezes chamada de aproximação “*de baixo para cima*”<sup>3</sup>. [7, 13]

Um dispositivo molecular que leva a cabo funções induzidas pela luz pode ser chamado um *dispositivo molecular fotoquímico*. Exemplos de funções que estes dispositivos podem levar a cabo são a transferência electrónica, transferência de energia ou o controlo da capacidade de actuarem como receptores.[7, 13]

Os dispositivos moleculares estão presentes há muitos milhões de anos na Natureza, e actualmente levam a cabo quase todas as acções necessárias à vida ao nível molecular. São exemplos óbvios as proteínas. Recentemente começaram a surgir outros fabricados pela mão humana, que possivelmente poderão ser usados para funções artificiais, como por exemplo a captação de energia solar. Podemos assim distinguir entre *dispositivos moleculares naturais* e *dispositivos moleculares artificiais*. [7]

Directamente relacionada com os dispositivos moleculares está a *nanotecnologia* (tecnologia à escala do nanómetro, ou seja, à escala atómica e molecular). A ideia do uso de sistemas moleculares para fins tecnológicos específicos como o processamento de informação

---

<sup>2</sup>Em Inglês, “*top-down*” ou “*large downward*”.

<sup>3</sup> Em Inglês, “*bottom-up*” ou “*small upward*”.

não é nova. Foi talvez introduzida numa palestra dada por Richard Feynman em 1959, intitulada “There’s plenty of room in the bottom”. [14] Aí foi, entre outras coisas, sugerido o uso de dispositivos moleculares para processamento de informação, máquinas ao nível molecular e “cirurgiões moleculares” para uso em medicina. [14] Esta ideia esteve adormecida algum tempo, tendo no entanto recebido nova atenção nos últimos anos. [15]

### I.3.1 Interruptores moleculares

Ligada aos dispositivos moleculares está a noção de *interruptor molecular* (em Inglês, *molecular switch* ou *molecular switchable system*).<sup>4</sup> Um interruptor, no nosso mundo macroscópico, permite-nos controlar os nossos dispositivos do dia-a-dia – por exemplo, acender ou apagar uma lâmpada. Analogamente, um *interruptor molecular* é um dispositivo molecular com propriedades que podemos controlar a partir do exterior. Por exemplo, ligando ou desligando a emissão de fluorescência de um componente emissivo, variando o pH de uma solução, que actua num componente de controlo. Esta ideia está ilustrada na Figura I.2. [3, 13, 16]

---

<sup>4</sup> Subjacente às expressões inglesas “*switch*” ou “*switchable system*” está a ideia de mudança de estados, importante a nível molecular, e que se perde na tradução para “*interruptor*”, palavra associada à interrupção do fluxo de corrente eléctrica. Há um sinónimo de interruptor, a palavra “*comutador*”, usada em electrotecnia profissional, que permitiria manter a ideia de mudança de estados. Atendendo a outros trabalhos em Português, utiliza-se a palavra “*interruptor*” ao longo deste texto. [3, 5, 6, 8]

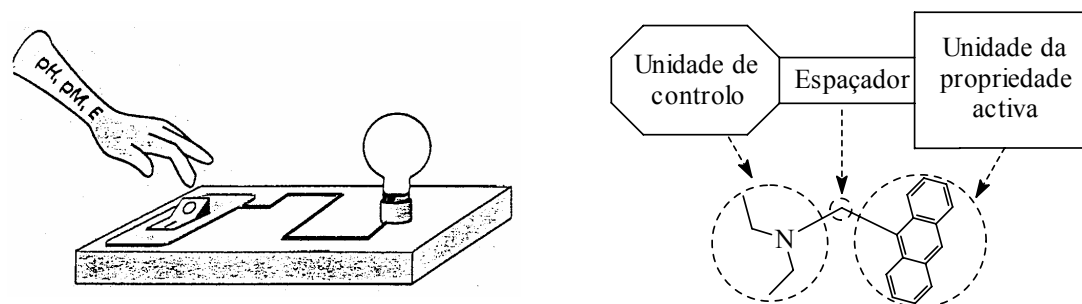


Figura I.2: Esquerda: Metáfora do interruptor aplicada ao nível molecular. O operador, variando um parâmetro da solução, como o pH, concentração de um ião metálico ou potencial eléctrico, liga ou desliga, através de uma unidade de controlo, uma propriedade activa do sistema, como a emissão de fluorescência de um componente emissivo. Direita: Exemplo concreto da estrutura de um interruptor molecular. Conforme o grupo amina está ou não protonado, ocorre ou não emissão de fluorescência no grupo antraceno.[16]

No caso do interruptor molecular exemplificado na Figura I.2, temos uma *unidade de controlo*, constituído por um grupo dietilamina, e uma unidade que dá ao sistema uma *propriedade activa* cujo estado pode ser controlado pela unidade de controlo. Neste caso, a unidade é o grupo antraceno e a propriedade activa a sua emissão de fluorescência. Existe também um *espaçador* a interligar as duas unidades. A pH ácido, a amina da unidade de controlo está protonada e não interfere com a emissão do grupo antraceno. A pH muito básico, essa amina estará desprotonada, o que permite que um dos seus electrões não ligantes (que a pH ácido estavam a ligar o azoto ao protão) seja transferido para o grupo antraceno excitado, suprimindo a sua emissão de fluorescência.[16]

### I.3.2 Quimiossensores

Todos já ouvimos falar no nosso dia-a-dia de sensores, e conhecemos vários. Alguns são directamente chamados de “sensores”, como por exemplo, os sensores de movimento que “acendem” as luzes das escadas quando entramos nos prédios. Outros não têm esse nome, mas também reconhecemos como tal, como os velocímetros dos carros ou os termómetros. Em comum, todos têm a particularidade de detectarem algo no meio em que vivemos e darem, seja directamente a nós ou a um dispositivo por nós construído, alguma informação sobre aquilo que detectaram.

Um *sensor* pode ser definido como “*um dispositivo que interage com a matéria ou energia dando uma resposta mensurável*”. [1]

Dentro dos sensores, alguns permitem detectar espécies químicas. Os exemplos mais comuns serão, talvez, os eléctrodos de membrana de vidro que usamos para medir o pH. Este tipo de sensor chama-se *sensor químico* e pode ser definido como “*um dispositivo, macroscópico ou microscópico, que interage reversivelmente com uma espécie química que queremos analisar, com transdução de sinal*”. A transdução de sinal é o mecanismo no qual a interacção da espécie a analisar com o sensor dá origem a uma forma de energia mensurável de alguma forma (electroquimicamente, por espectroscopia UV-visível, RMN, etc.)[1, 17]

Um sensor químico destinado a detectar a presença de moléculas de origem biológica chama-se *sensor biológico*. [1]

É possível construir dispositivos moleculares capazes de actuar como sensores químicos. Este tipo de dispositivos moleculares chama-se *quimiossensor* e pode ser definido como “*uma molécula capaz de reconhecer um dado substrato alvo, ligando-se a ele de uma forma reversível, e de produzir um sinal (ou alterar significativamente a sua intensidade de sinal) em resposta a este reconhecimento*”. [13]

Um dispositivo molecular de origem biológica que leve a cabo as funções de um quimiossensor é chamado *biossensor*. [1, 17]

Os quimiossensores em geral são constituídos por um *receptor*, que tem o papel de reconhecer e ligar-se reversivelmente à substância a analisar, e um *sinalizador*, que produz ou altera a intensidade do sinal que nos transmite a presença ou ausência desse analito. Estas unidades podem (ou não) estar separadas por um *espaçador*, que mantém o receptor e sinalizador ligados, e ao mesmo tempo controla a sua separação e arranjos geométricos, parâmetros que têm um papel crucial no comportamento do quimiossensor (Figura I.3). [3, 13]

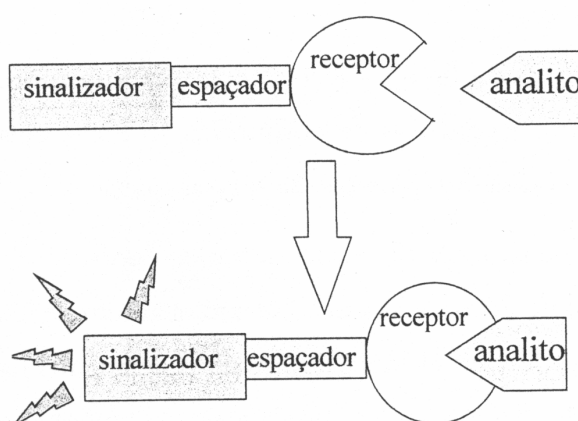


Figura I.3: Estrutura genérica de um quimiossensor. [3]

Um exemplo de um quimiossensor conhecido é o indicador ácido-base fenolftaleína. Em meio ácido, ele não absorve na zona da luz visível, pelo que o vemos na sua forma

incolor. Na presença de uma quantidade suficiente de  $\text{OH}^-$ , o indicador é desprotonado, dando origem a um sinal de absorção de luz visível a 552 nm, que dá a cor carmim que lhe é característica.[1]

Os quimiossensores podem ser classificados conforme a natureza do sinal emitido pelo sinalizador. Pode-se ter, por exemplo, quimiossensores ópticos, electroquímicos, de ressonância magnética ou fluorescentes.

Os quimiossensores fluorescentes têm sido dos mais comuns. Há várias razões para isso. A grande sensibilidade conseguida na detecção de sinais de fluorescência (que permite baixos limites de detecção). O facto de a fluorescência ser geralmente não destrutiva. A relativa simplicidade da técnica. O sinal de fluorescência pode ser medido em termos de intensidade, intensidade relativa ou tempos de vida. Quer a luz de excitação quer a emitida não necessitem de meios físicos como os fios eléctricos usados em electroquímica. Ou a possibilidade da sua posterior fixação em fibras ópticas para fazer sensores.[1, 3, 13]

Um grupo aromático capaz de emitir fluorescência, como o grupo sinalizador dos quimiossensores fluorescentes pode ser chamado de “*fluoróforo*”. [3]

A primeira descrição de um quimiossensor fluorescente foi provavelmente feita em 1867 por F. Goppelsroder, que desenvolveu um método de determinação do  $\text{Al(III)}$  pela formação de um complexo fluorescente com a morina (Figura I.4). Os primeiros quimiossensores fluorescentes eram moléculas heterocíclicas possuindo átomos doadores de electrões (por exemplo, a morina, já referida, e a fenantrolina) por onde se ligavam ao analito (Figura I.4). Neste caso, o receptor e o sinalizador não estão individualizados, fazendo parte da mesma molécula. Podem assim ser classificados como *quimiossensores intrínsecos*, e constituem a primeira geração de quimiossensores de fluorescência (Figura I.6).[1, 3, 18]

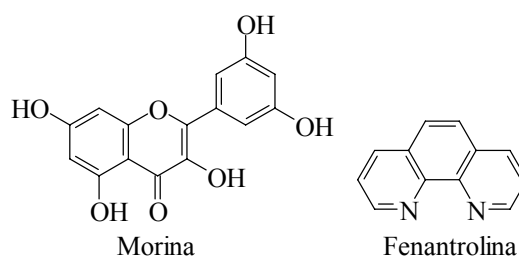


Figura I.4: Estruturas químicas da morina e da fenantrolina (quimiossensores intrínsecos).

Em 1977, Sousa e Larson usaram grupos naftaleno acoplados a éteres de coroa (Figura I.5) como quimiossensores de fluorescência para detectar metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Estes quimiossensores tinham a particularidade de possuírem grupos  $\text{CH}_2$  entre o grupo naftaleno e o éter de coroa, que provocam uma separação entre os sistemas electrónicos dos átomos doadores de electrões que complexam com o analito e o sistema  $\pi$  do grupo naftaleno,

responsável pela emissão de fluorescência. Possuem assim unidades receptoras (éter de coroa) e sinalizadoras (naftaleno) separadas por espaçadores ( $\text{CH}_2$ ), constituindo unidades individualizadas e bem definidas. Este tipo de estrutura constitui os *quimiossensores combinados*, pode ser considerada uma segunda geração de quimiossensores, e tem recebido grande atenção nos últimos 30 anos (Figura I.6).[1, 3, 18, 19]

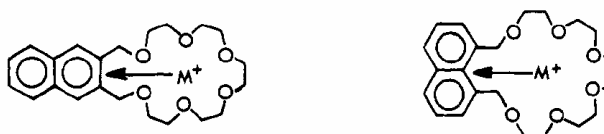


Figura I.5: Estrutura dos éteres de coroa de Sousa e Larson (quimiossensores combinados).

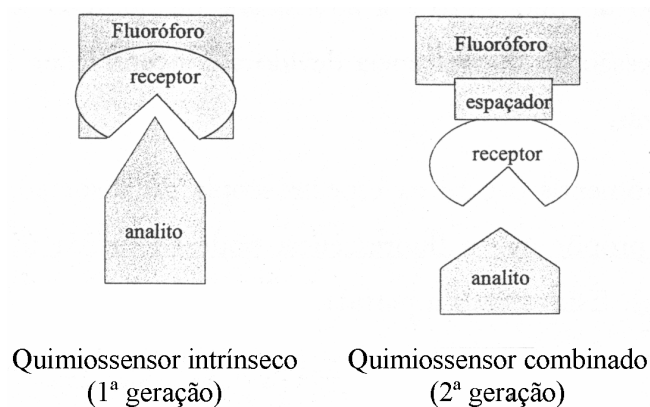


Figura I.6: Quimiossensores intrínsecos e combinados.[3]

### I.3.3 Máquinas moleculares

Ao nível macroscópico, uma máquina é uma combinação de mecanismos onde há movimento. Da mesma forma, uma *máquina molecular* pode ser definida como “*um sistema químico onde ocorrem reacções químicas que causam movimentos de grande amplitude à escala molecular, levando à translocação real de alguns dos seus componentes*”. [20]

Um exemplo de uma máquina molecular que opera através de reacções fotoquímicas está representado na Figura I.7.

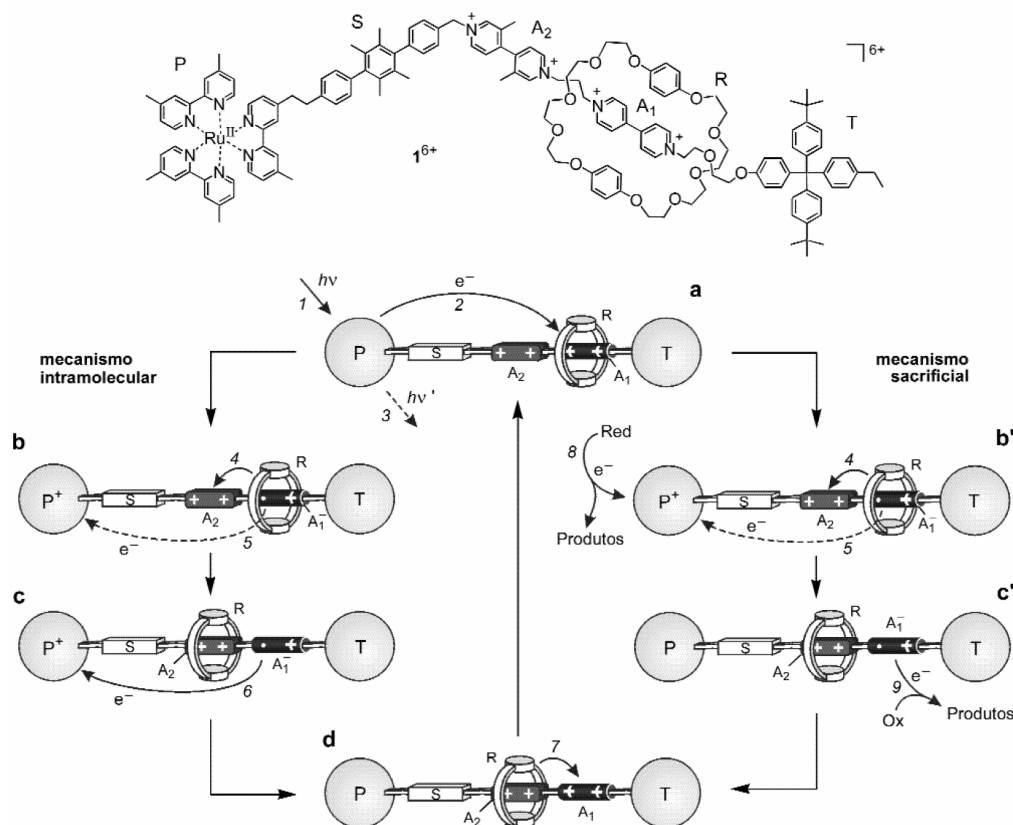


Figura I.7: Exemplo de uma máquina molecular. Rotaxano  $1^{6+}$  e representação esquemática dos mecanismos intramolecular (esquerda) e sacrificial (direita) para o movimento fotoinduzido de vai-vem do macrociclo **R** entre as duas estações **A<sub>1</sub>** e **A<sub>2</sub>**. [20]

No movimento de vai-vem que ocorre no rotaxano  $1^{6+}$  representado na Figura I.7, o “mecanismo intramolecular”, ilustrado à esquerda dessa figura, é baseado nas seguintes operações: [20]

- Desestabilização do isómero translaccional estável:* A excitação da unidade fotoactiva **P** (passo 1) é seguida por uma transferência de electrão do estado excitado para a estação **A<sub>1</sub>**, onde se encontra o anel **R** (passo 2), com a consequente “desactivação” desta estação. Esta transferência de electrão fotoinduzida tem de competir com o decaimento intrínseco do estado excitado de **P** (passo 3).
- Deslocamento do anel:* O anel move-se da estação reduzida **A<sub>1</sub><sup>-</sup>** para **A<sub>2</sub>** (passo 4), um passo que tem de competir com o processo de transferência electrónica inversa de **A<sub>1</sub><sup>-</sup>** (onde ainda se encontra o anel **R**) para a unidade fotoactiva oxidada **P<sup>+</sup>** (passo 5). Este é o passo mais difícil de concretizar no mecanismo intramolecular.
- Reiniciação electrónica:* Um processo de transferência electrónica inverso da estação reduzida “livre” **A<sub>1</sub><sup>-</sup>** para **P<sup>+</sup>** (passo 6) regenera o poder de aceitador de electrões à estação **A<sub>1</sub>**.

- d) *Reiniciação nuclear*: Como consequência da reiniciação electrónica, o anel R leva a cabo o movimento inverso de  $A_2$  para  $A_1$  (passo 7).

O caminho alternativo, o “mecanismo sacrificial”, é baseado no uso de um par redox externo (por exemplo, trietanolamina como redutor e  $O_2$  como oxidante).[20]

- a) *Desestabilização do isómero translaccional estável*: Como no mecanismo anterior.
- b) *Deslocamento do anel após redução da unidade fotoactiva oxidada*: Uma vez que a solução contém um redutor apropriado, a reacção rápida deste com  $P^+$  (passo 8) compete eficazmente com a reacção de transferência electrónica inversa (passo 5). Assim, a estação inicialmente ocupada mantém-se no seu estado reduzido  $A_1^-$ , e o deslocamento do anel R para  $A_2$  (passo 4), ainda que lento, tem lugar.
- c) *Reiniciação electrónica*: Após um intervalo de tempo apropriado, regenera-se o poder de aceitador de electrões à estação  $A_1$  através da oxidação de  $A_1^-$  com um oxidante apropriado, como o  $O_2$  (passo 9).
- d) *Reiniciação nuclear*: Como no mecanismo anterior (passo 7).

### I.3.4 Sistemas de informação baseados em componentes moleculares

A ideia do uso de sistemas moleculares para o processamento de informação foi sugerida por Richard Feynman na sua palestra “There’s plenty of room in the bottom” em 1959. Aí foram enunciadas muitas das possíveis vantagens da miniaturização dos sistemas electrónicos de processamento de informação, cujo ponto máximo estará nos sistemas de processamento de informação a nível molecular: em particular, o aumento da velocidade possível de processamento da informação ao reduzir o espaço que esta tem de percorrer, já que nunca poderá viajar além da velocidade da luz, e o aumento da densidade de informação, isto é, a quantidade de informação que é possível guardar num dado espaço. Isto para além da poupança em materiais, ou da eventual eliminação dos problemas de aquecimento que são hoje em dia um limite sério à velocidade dos processadores.

A electrónica tem evoluído imenso desde então, em grande parte graças à miniaturização sucessiva dos componentes e circuitos electrónicos, e com ela dos computadores. A continuação deste processo a tamanhos próximos de moléculas constitui o que se chama a aproximação “de cima para baixo” (em Inglês, “top-down”) à nanotecnologia.

Em 1965, um dos fundadores da Intel, Gordon Moore, publicou a predição, conhecida por “Lei de Moore”, de que os fabricantes iriam duplicar o número de transístores por circuito integrado em cada 18 meses.[21, 22] Essa predição tem sido até agora cumprida (ano de

2005).[22] No entanto, começam a aumentar cada vez mais os problemas envolvidos na aproximação “de cima para baixo”. Estes têm sido até agora resolvidos, por exemplo pela introdução de novas técnicas de desenho ou de fabrico,[23] mas seja como for, a previsão é que em dentro de poucas décadas se atinjam os limites desta aproximação (Figura I.8).[21]

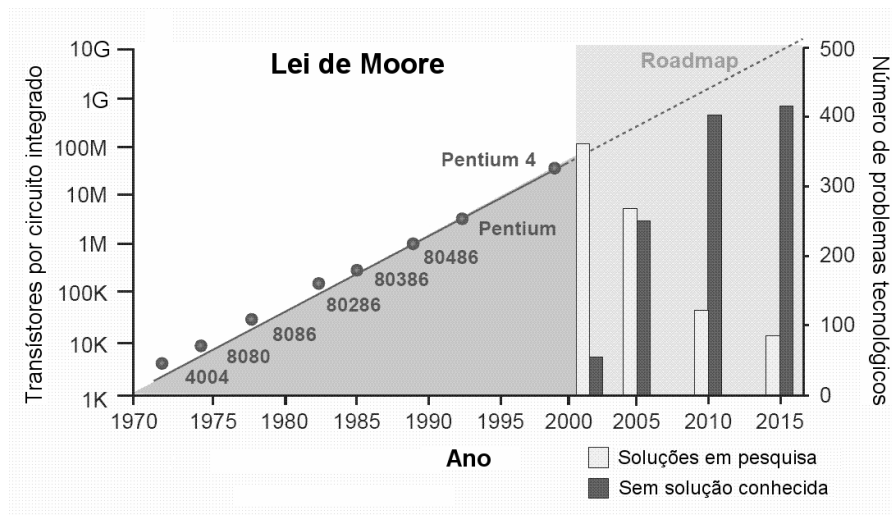


Figura I.8: Até quando durará a lei de Moore? Surgem cada vez mais problemas nos esforços para empacotar mais transistores nos circuitos integrados. Gráfico elaborado em 2001. “Roadmap” refere-se a dados do International Technology Roadmap for Semiconductors, uma previsão das principais indústrias deste sector.[21]

Por causa destes problemas, o tema do processamento de informação a nível molecular tem atraído especial atenção nos últimos anos, já que permitiria uma miniaturização muito para além dos limites das actuais técnicas.

Independentemente deste tipo de aplicações algum dia se tornar realidade, a construção de sistemas moleculares capazes de efectuar funções lógicas é de grande interesse científico por introduzir novos conceitos no campo da química e estimular a capacidade de criar dos investigadores.[24]

#### I.4 Compostos poliamínicos fluorescentes

Os compostos poliamínicos estudados nesta tese possuem a estrutura base de um quimiossensor, apresentada na Figura I.9. A parte receptora é constituída por uma cadeia poliamínica, que se pode ligar a vários substratos. A parte sinalizadora é constituída por um ou mais grupos aromáticos, sendo o sinal medido a sua emissão de fluorescência. O espaçador foi sempre um grupo metileno.

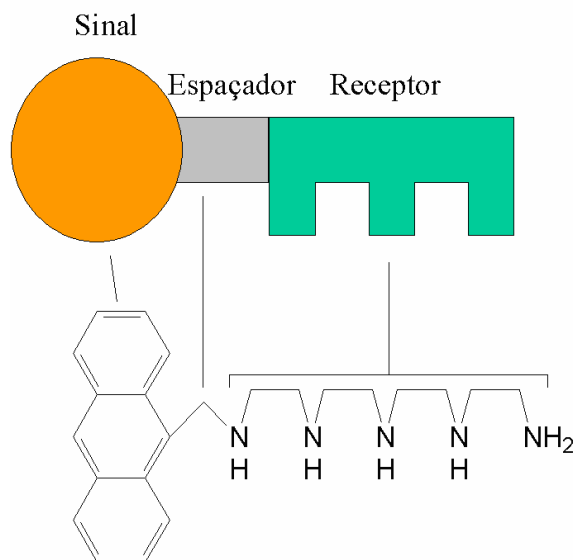


Figura I.9: Estrutura dos compostos poliamínicos fluorescentes estudados nesta dissertação. Exemplo para o composto A2222L.

#### I.4.1 Parte receptora

O grupo receptor poliamínico tem diversas características que o tornam um grupo receptor com grandes potencialidades. Por um lado, permite o desenho de moléculas solúveis em água, o que tem interesse por a água ser o solvente onde ocorrem a maior parte dos processos químicos no mundo que nos rodeia.[3, 13] Por outro lado, é também um grupo bastante versátil, uma vez que permite a coordenação de íões metálicos se houver um número suficiente de grupos amina desprotonados disponíveis para coordenação, ou de aniões se houver um número suficiente de grupos amina protonados.[3, 13]

Os compostos estudados neste trabalho têm em comum a característica de serem compostos de cadeia aberta, e não compostos macrocíclicos. Em termos da estabilidade dos complexos, isto deverá significar complexos menos estáveis termodinamicamente, e mais lábeis na complexação ou descomplexação, relativamente aos compostos macrocíclicos, devido à ausência de efeito macrocíclico.[25] Por outro lado, enquanto uma cadeia poliamínica linear apenas se poderia ligar a um grupo sinalizador num composto macrocíclico (já que ambas as pontas estariam ligadas a este), num composto de cadeia aberta pode estar ligada a dois grupos sinalizadores, iguais ou diferentes, o que permite à parte sinalizadora o uso de novas propriedades para a construção do sinal de fluorescência, como a formação de excímeros intramoleculares ou a transferência de energia de um grupo para o outro.

### I.4.2 Parte sinalizadora

Nos compostos aqui estudados, o sinal lido é a emissão de fluorescência. Para tal, a molécula do composto poliamínico deve ser dotada de um ou mais fluoróforos (grupos aromáticos fluorescentes). Os fluoróforos utilizados no âmbito desta tese foram o naftaleno, antraceno e pireno.

O uso da emissão de fluorescência como sinal tem as vantagens já referidas, em particular o facto de possibilitar respostas ao estímulo químico de uma forma fácil e rápida, com limites de detecção muito baixos.

A resposta à ligação do substrato à parte receptora é o aumento ou a diminuição da intensidade da emissão de fluorescência na parte sinalizadora. Se a intensidade da fluorescência aumenta, dizemos que estamos perante um “Aumento da Emissão de Fluorescência por Complexação<sup>5</sup>”, AEFC. Se a intensidade da fluorescência diminui, estamos perante uma “Supressão da emissão de Fluorescência por Complexação”, SEFC<sup>6</sup>.

Devido à existência do espaçador, constituído por um grupo metileno, entre a unidade receptora (cadeia poliamínica) e a unidade sinalizadora (fluoróforos), a identidade química destas unidades é preservada, verificando-se sempre que o cromóforo é o grupo aromático ou a soma dos grupos aromáticos, e o fluoróforo o resultante do grupo aromático ou da interacção fotoquímica entre os diversos grupos aromáticos

No caso de compostos com um único fluoróforo, vemos sempre simplesmente a fluorescência do seu estado excitado, excepto em casos em que é possível a formação de excímeros e em que a concentração do composto é suficientemente alta para a ocorrência de excímeros intermoleculares.

Se temos no composto dois fluoróforos iguais, a fluorescência observada pode ser devida não apenas ao estado excitado do fluoróforo, mas também devida a excímeros intramoleculares, se o fluoróforo permitir a formação de excímeros (caso do naftaleno e pireno) e se o pH for adequado e não houver outros factores que o impeçam.

Se o composto tiver dois fluoróforos diferentes, a fluorescência observada pode ser não a do fluoróforo excitado, mas a resultante da emissão do outro fluoróforo, que passou a estar excitado por transferência de energia.

---

<sup>5</sup> Sigla em inglês “CHEF” (CHelation Enhancement of Fluorescence).

<sup>6</sup> Sigla em inglês “CHEQ” (CHelation Enhancement of Quenching).

### I.4.3 Transferência de Electrão Fotoinduzida (TEF)

A Transferência de Electrão Fotoinduzida (TEF) é um dos mecanismos que pode conduzir à supressão do sinal de fluorescência.

Pode-se descrever a TEF como a transferência de um electrão entre estados excitados e fundamentais de moléculas. Uma explicação simples é de que uma espécie no estado excitado é simultaneamente melhor dador e aceitador de electrões. Melhor dador porque possui um electrão disponível para dar numa orbital de energia mais alta, que logo necessitará de menor energia para sair da espécie excitada. Melhor aceitador porque passou a ter uma orbital de energia mais baixa onde pode receber um electrão, com maior libertação de energia. Assim sendo, podemos ter facilmente transferências de electrão que envolvem espécies no estado excitado, quer como dadores quer como receptores de electrões, que não ocorreriam se essas espécies estivessem no estado fundamental (Figura I.10).

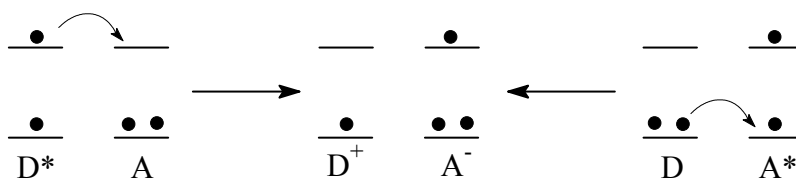


Figura I.10: Possíveis transferências electrónicas fotoinduzidas.

No caso dos compostos estudados neste trabalho (Figura I.11), a parte da molécula que passa ao estado excitado será o fluoróforo. Uma vez que as aminas são típicos dadores de electrões, será de esperar uma transferência de um electrão do par livre da amina no estado fundamental para o fluoróforo excitado. O electrão que foi promovido para a orbital de maior energia no fluoróforo fica assim impedido de voltar à orbital onde se encontrava inicialmente emitindo fluorescência, pelo que esta é suprimida. Este electrão acaba por ser posteriormente transferido de novo para a amina que anteriormente perdera o seu electrão.[3, 13]

Este efeito pode ser inibido se por alguma razão o par de electrões da amina não estiver livre, por exemplo por a amina estar protonada, resultando no aparecimento de emissão de fluorescência. Este é um exemplo do mecanismo AEFC anteriormente referido.[3, 13]

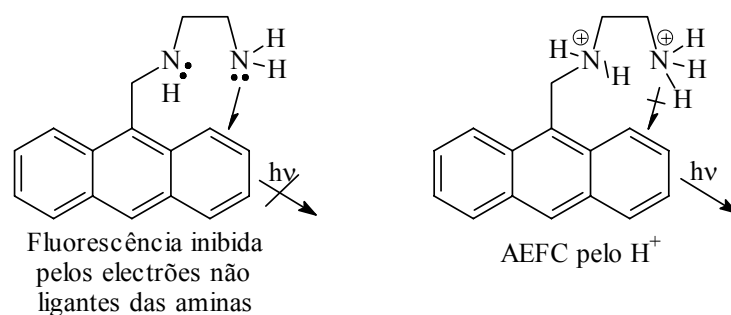


Figura I.11: Exemplo da inibição da fluorescência por TEF com o composto A2L

## I.5 Nomenclatura

### I.5.1 Nomenclatura IUPAC tradicional

Uma maneira possível de obter um nome IUPAC para estas moléculas é considerá-las como derivados de aminas e proceder de acordo com as regras IUPAC para a nomenclatura de derivados de amina.

A aplicação destas regras de nomenclatura é relativamente simples no caso dos compostos com cadeias pequenas, mas bastante confusa quando as cadeias se começam a prolongar, uma vez que começamos a ter derivados de derivados de derivados de derivados de aminas.

### I.5.2 Nomenclatura IUPAC para fanos

A nomenclatura IUPAC para fanos foi constituída para facilitar a nomenclatura IUPAC de estruturas orgânicas complexas.[26] No caso dos compostos aqui estudados, permite a obtenção de um nome IUPAC de uma forma em geral mais clara que a nomenclatura IUPAC tradicional.

Um “fano” não é um tipo de compostos em particular, mas sim um artifício criado para permitir a nomenclatura.

Nesta nomenclatura, os compostos são considerados como derivados de uma cadeia de hidrocarboneto. A ideia base é que este hidrocarboneto pode ser modificado através de uma operação chamada “amplificação” onde um ou mais átomos especiais (“superátomos”) é substituído por uma outra estrutura, como um anel aromático, ou um grupo amina.

Ou, pela visão inversa, um composto pode ser convertido, numa operação chamada “simplificação”, numa cadeia de hidrocarboneto onde estruturas como grupos aromáticos ou grupos funcionais foram substituídas por “superátomos”.

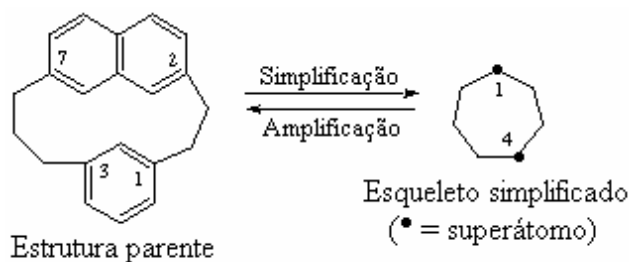


Figura I.12: Obtenção do esqueleto simplificado de hidrocarboneto. Adaptado de [26]

No exemplo da Figura I.12, pode-se ver que o composto original seria simplificado a um derivado de cicloheptano em que os átomos 1 e 4 são substituídos por 2 superátomos (os grupos naftaleno e benzeno, respectivamente). O nome IUPAC da estrutura pela nomenclatura de fanos é 1(2,7)-naftalena-4(1,3)-benzenacicloheptafano.

Dado o grande número de regras inerentes a esta nomenclatura, são aqui apresentadas apenas as regras estritamente necessárias à escrita dos compostos estudados neste trabalho. O conjunto completo de regras desta nomenclatura encontrava-se, à data da escrita deste trabalho, nas páginas web da IUPAC no endereço <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/phane>.

Para conseguir o nome do composto, começa-se por encontrar o nome do esqueleto simplificado. No exemplo da Figura I.12, seria o cicloheptano. A terminação “-no” é substituída por “-fano”.

O nome do esqueleto simplificado é assim “cicloheptafano”.

De modo a facilitar a nomenclatura das cadeias mais longas, apresenta-se no Apêndice I o modo de obter os prefixos numéricos utilizados para cadeias até 9999 átomos de carbono.

O nome dos superátomos é obtido a partir do nome dos grupos originais substituindo a vogal de terminação do seu nome por “a”. Por exemplo, “naftalena” para o grupo naftaleno, “benzena” para o benzeno, “antracena” para o antraceno, “pirena” para o pireno e “piperazina” para a piperazina.

Na ordem de citação, é dada prioridade de citação aos superátomos pelo número de heteroátomos no superátomo, e para superátomos com o mesmo número de heteroátomos, pelo número de anéis do superátomo.

No caso de existirem dois ou mais superátomos iguais, a designação do superátomo é precedida de di, tri, etc. (ex. “dinaftalena” se houvesse dois grupos naftaleno)

O nome dos superátomos é precedido de uma numeração, que consiste na posição deste no esqueleto seguido das posições de substituição no superátomo.

A numeração das posições do esqueleto é feita consecutivamente de uma ponta à outra, de modo a que os superátomos tenham preferencialmente números mais pequenos. No exemplo apresentado na Figura I.12, o grupo naftaleno ficará na posição 1 e o benzeno na posição 4.

A numeração das posições de substituição nos superátomos é feita de acordo com as numerações usuais dos grupos funcionais em causa.

Assim, tomando como exemplo o grupo naftaleno do composto da Figura I.12, a designação deste superátomo é “1(2,7)-naftalena”.

O nome final do composto será a junção das designações dos superátomos pela ordem de citação atrás indicada com a designação do esqueleto simplificado. Assim se obtém o nome “1(2,7)-naftalena-4(1,3)-benzenacicloheptafano” para a estrutura apresentada na Figura I.12.

No caso de existirem heteroátomos no esqueleto simplificado, a obtenção do nome é dividida em 2 passos:

1.Obtenção do nome da molécula considerando a cadeia de hidrocarboneto não substituída análoga.

2.Obtenção do nome da molécula com a cadeia de hidrocarboneto substituída, de modo análogo ao processo para obter o nome da cadeia com heteroátomos sem os superátomos.

Exemplificar-se-á com o composto mostrado na Figura I.13.

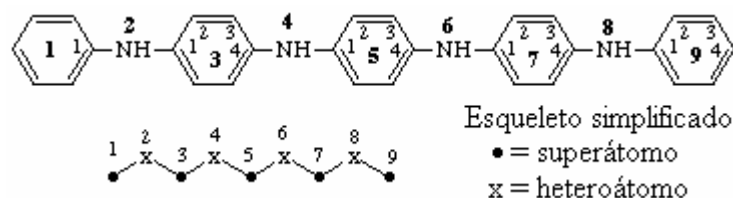


Figura I.13: Obtenção do esqueleto simplificado para uma molécula com heteroátomos no esqueleto simplificado.[26] (Adaptado)

Para a obtenção do nome do composto na Figura I.13, teríamos então:

Passo 1: 1,9(1),3,5,7(1,4)-pentabenzenanonafano

Passo 2: 2,4,6,8-tetraaza-1,9(1),3,5,7(1,4)-pentabenzenanonafano

Ilustrando o processo com um dos compostos aqui estudados:

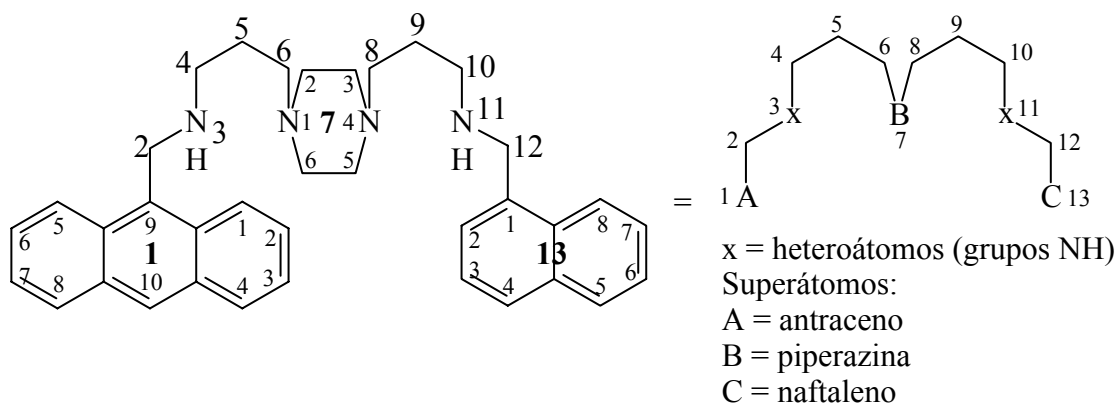


Figura I.14: Obtenção do esqueleto simplificado para um dos compostos estudados neste trabalho.

O alcano correspondente ao esqueleto simplificado apresentado na Figura I.14 (com 13 átomos de carbono) é o tridecano, pelo que este composto será um tridecafanó.

A ordem dos superátomos no nome do composto será: piperazina (2 heteroátomos), antraceno (3 anéis aromáticos), naftaleno (2 anéis aromáticos).

Como a cadeia do esqueleto simplificado é simétrica, não há nenhum modo de numeração que permita a obtenção de números mais pequenos para superátomos ou heteroátomos. Assim, optou-se por numerá-la de modo a que os superátomos “prioritários” tivessem menor número.

O nome do fano correspondente sem considerar os heteroátomos do esqueleto simplificado será:

7(1,4)-piperazina-1(9)-antracena-13(1)-naftalenatridecafanó

Acrescentando os heteroátomos ao esqueleto simplificado, obtemos o nome final:

3,11-diaza-7(1,4)-piperazina-1(9)-antracena-13(1)-naftalenatridecafanó

### I.5.3 Nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos

Uma vez que a nomenclatura IUPAC para os compostos sintetizados e estudados é complicada e pouco óbvia, adoptou-se a nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos proposta por A. Bernardo,[3] que é descrita em seguida.

Esta nomenclatura é constituída por letras e números. As letras são abreviaturas dos fluoróforos aromáticos presentes nas moléculas (N = naftaleno, A = antraceno, P = pireno), ou uma amina primária (L), que pode ser entendida como uma extremidade de cadeia de poliamina “Livre”, sem fluoróforo aromático ligado. Os números caracterizam a cadeia de poliamina, sendo cada número representativo do número de átomos de carbono entre cada

grupo amina, subentendendo-se sempre que para além dos números apresentados existirá sempre o grupo metilo espaçador entre o grupo aromático e o azoto da cadeia de poliamina ao qual este está ligado. No caso de compostos de cadeia fechada, onde ambas as extremidades da cadeia de poliamina estão ligadas ao mesmo grupo aromático, não se apresenta qualquer letra a seguir ao último azoto.

Apresenta-se em seguida um exemplo de atribuição do nome de um composto por esta nomenclatura.

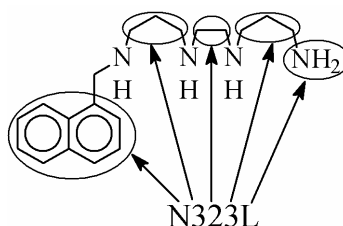


Figura I.15: Obtenção do nome de um composto pela nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos.

No caso do composto apresentado na Figura I.15, N323L, temos que **N** representará o grupo naftaleno, com um separador  $\text{CH}_2$  entre este e a primeira amina subentendido; Os números representam as cadeias de hidrocarbonetos que servem de ponte entre os grupos amina: **3** representa um grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , **2** representa um grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  e **3** representa um novo grupo  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; **L** representa que o último grupo amina se encontra “Livre”, ou seja, não está ligado a mais nada.

Seguem-se na Figura I.16 alguns exemplos da aplicação das 3 nomenclaturas, onde se apresenta o nome IUPAC tradicional (tradução para português do nome gerado pelo programa ACD/Name [27]), o nome pela nomenclatura IUPAC para fanos e o resultante da aplicação da nomenclatura aqui apresentada.

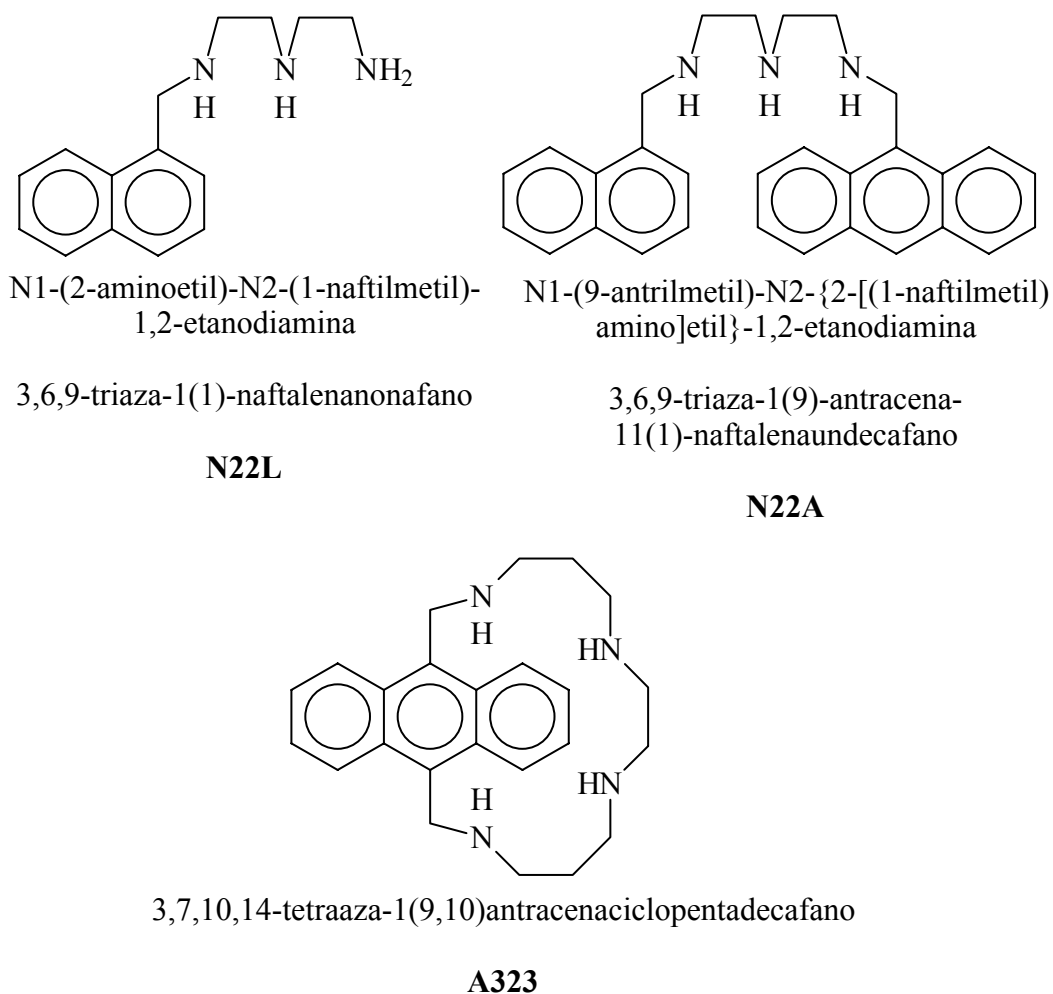


Figura I.16: Exemplos das aplicações da nomenclatura IUPAC tradicional, da nomenclatura IUPAC para fanos e da nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos

## I.6 Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos

Na caracterização dos diversos compostos, foram extensivamente usadas titulações espectrofotométricas e espectrofluorimétricas, que serão aprofundadas em seguida.

De modo a permitir uma explicação mais clara, exemplificar-se-á com o composto A222L, cuja estrutura está apresentada na Figura I.17.

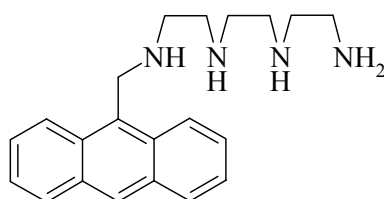


Figura I.17: Estrutura do composto A222L

### I.6.1 Estudo das propriedades ácido-base dos compostos

Os espectros de absorção dos compostos estudados geralmente variam muito pouco com o pH, com ligeiras diferenças que poderão dever-se à influência da cadeia de poliamina, como se pode ver no exemplo da Figura I.18.

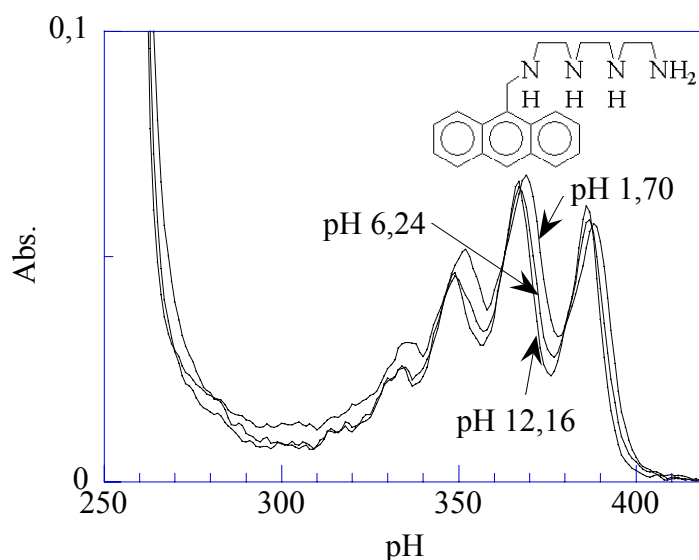


Figura I.18: Espectros de absorção do composto A222L na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a diversos pH's.

No caso dos espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário, verifica-se normalmente uma diminuição da intensidade de emissão, mas com poucas mudanças na forma do espectro. Pode ver-se, por exemplo, a Figura I.19. Tal deve-se ao processo de transferência de electrão fotoinduzida anteriormente referido.

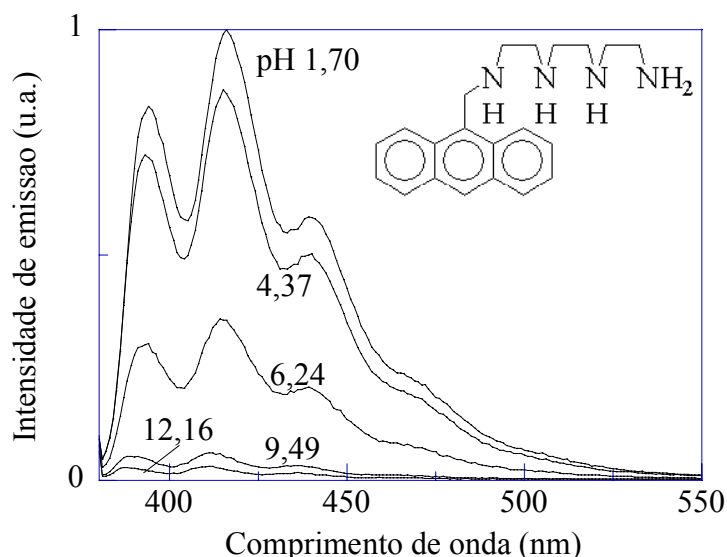


Figura I.19: Espectros de emissão de fluorescência do composto A222L na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M em solução aquosa na ausência de tampão ou força iônica (para além daquela que se deve ao ácido e base usados para acertar o pH) a diversos pH's ( $\lambda_{exc} = 379$  nm).

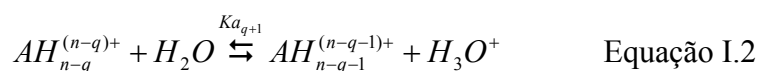
Normalmente tenta-se que o comprimento de onda de excitação usado para traçar os espectros de emissão seja num ponto isobéptico (ou seja, num ponto do espectro de absorção onde a absorvância não varie ao longo do estudo), de modo a que as variações na intensidade de emissão não resultem de variações na intensidade de absorção. Quando tal não é possível, a emissão é corrigida tendo em conta a absorção, através da Equação I.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{(n\tilde{a}o\ corr.)}}{(1 - 10^{-Abs.})} \quad \text{Equação I.1}$$

Nesta equação,  $I$  representa a intensidade de emissão e  $Abs.$  a absorvância no comprimento de onda de excitação.

Através das titulações espectrofotométricas e espectrofluorimétricas, pode-se obter as constantes de protonação do composto em causa, e confrontá-las com as obtidas por potenciometria. Em geral é feito um primeiro ajuste com as constantes de protonação previamente obtidas por potenciometria, e posteriormente feitas correções quando o ajuste não é conseguido.

A equação geral dos equilíbrios ácido-base dos sistemas estudados é a Equação I.2:[28]



Onde  $n$  representa o número total de átomos de azoto na cadeia, e  $q$  o número de átomos de azoto não protonados de uma dada espécie.

Para um dado comprimento de onda, a razão entre a absorção a um dado pH ( $A$ ) e a absorção da forma completamente protonada ( $A_0$ ) (obtida a um pH suficientemente ácido) pode ser descrita pela seguinte equação geral (Equação I.3):

$$\frac{A}{A_0} = \sum_{i=0}^n C_i \chi(AH_{(n-i)}^{(n-i)+}) \quad \text{Equação I.3}$$

Onde  $\chi(AH_{(n-i)}^{(n-i)+})$  representa a fracção molar da espécie contendo  $(n-i)$  protões e de carga positiva  $(n-i)$  e  $C_i$  representa a razão entre os coeficientes de absorção molar da espécie com  $(n-i)$  protões e a forma completamente protonada ( $C_0 = 1$ ).

No caso das titulações espectrofluorimétricas, não foram encontradas inflexões nas curvas de emissão em função do pH que possam ser atribuídas a transferências de protão no estado excitado, pelo que todas as variações observadas são devidas a propriedades ácido-base no estado fundamental. Pode-se assim exprimir de um modo semelhante a razão entre a intensidade de emissão a um dado pH ( $I$ ) e a intensidade de emissão da forma completamente protonada ( $I_0$ ) (Equação I.4):

$$\frac{I}{I_0} = \sum_{i=0}^n C'_i \chi(AH_{(n-i)}^{(n-i)+}) \quad \text{Equação I.4}$$

Neste caso,  $C'_i$  representa a razão entre a emissão da espécie com  $(n-i)$  protões e a forma completamente protonada ( $C'_0 = 1$ ).

Do mesmo modo, a razão entre a emissão ao pH em questão e a emissão máxima da curva de titulação exprime-se pela Equação I.5:

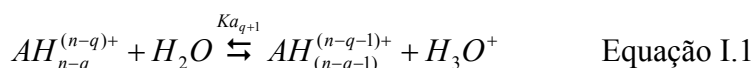
$$\frac{I}{I_{\max}} = \sum_{i=0}^n C''_i \chi(AH_{(n-i)}^{(n-i)+}) \quad \text{Equação I.5}$$

Onde  $C''_i$  representa a razão entre a emissão da espécie com  $(n-i)$  protões e a emissão máxima da curva de titulação. Se esta for igual à emissão da forma completamente protonada, as equações (I.4) e (I.5) são equivalentes, e ( $C''_0 = 1$ ).

Qualquer um destes coeficientes  $C'_i$  ou  $C''_i$  dependerá dos coeficientes de absorção molar e dos rendimentos quânticos de emissão da espécie em causa.

Para fazer o ajuste dos dados experimentais, é assim necessário calcular as fracções molares das várias espécies em função do pH a partir das constantes de protonação e da concentração inicial de ligando.

Recordando a equação geral dos equilíbrios ácido-base dos sistemas estudados (Equação I.1):

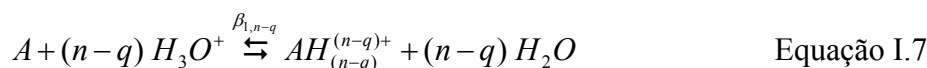


( $n$  representa o número total de átomos de azoto na cadeia, e  $q$  o número de átomos de azoto não protonados de uma dada espécie).

Tem-se que a constante de acidez  $K_{a_{q+1}}$  é expressa pela Equação I.6:

$$K_{a_{q+1}} = \frac{[H_3O^+][AH_{(n-q-1)}^{(n-q-1)+}]}{[AH_{(n-q)}^{(n-q)+}]} \quad \text{Equação I.6}$$

Também se pode exprimir o equilíbrio ácido-base global de formação da forma protonada  $AH_{n-q}^{(n-q)+}$  a partir da forma completamente desprotonada,  $A$ , e de  $H_3O^+$  (Equação I.7):



Sendo a constante de equilíbrio  $\beta_{1,n-q}$  expressa pela Equação I.8:

$$\beta_{1,n-q} = \frac{[AH_{(n-q)}^{(n-q)+}]}{[A][H_3O^+]^{n-q}} \quad \text{Equação I.8}$$

Através das Equações I.6 e I.8 pode-se relacionar ambos os tipos de constantes de equilíbrio (Equação I.9):

$$\beta_{1,n-q} = \frac{1}{\prod_1^{n-q} K_{a_i}} \quad \text{Equação I.9}$$

Aplicando logaritmos e atendendo a que  $pK_{a_i} = -\log K_{a_i}$

$$\log \beta_{1,n-q} = \sum_1^{n-q} pK_{a_i} \quad \text{Equação I.10}$$

Através da Equação I.8, é possível calcular as concentrações das várias espécies em função do pH, partindo das constantes  $\beta_{1,n-q}$  previamente obtidas por potenciometria. No entanto, atendendo à complexidade dos sistemas dado o grande número de constantes de protonação, utilizou-se para esse efeito o programa HySS.[29] A partir das concentrações obtidas, calculou-se posteriormente as fracções molares.

O exemplo de um ajuste para o composto A222L é mostrado em seguida.

As constantes de equilíbrio ácido-base obtidas no ajuste da titulação do composto A222L na ausência de espécies complexantes (Figura I.20) podem ser vistas na Tabela I.1.

Espécie final	$pK_a$	$\log \beta$
LH <sub>4</sub>	2,60	27,40
LH <sub>3</sub>	5,80	24,80
LH <sub>2</sub>	8,82	19,00
LH	10,18	10,18

Tabela I.1: Constantes de protonação para o composto L = A222L. As cargas são omitidas para maior clareza. Para cada espécie final LH<sub>i</sub>, tem-se que  $K_a$  é obtido pela equação (I.6) fazendo  $(n-i) = (q+1)$ , e  $\beta$  pela Equação I.8 fazendo  $i = (n-q)$ , sendo  $n$  o número total de átomos de azoto da cadeia e  $q$  o número de átomos de azoto não protonados de uma dada espécie.

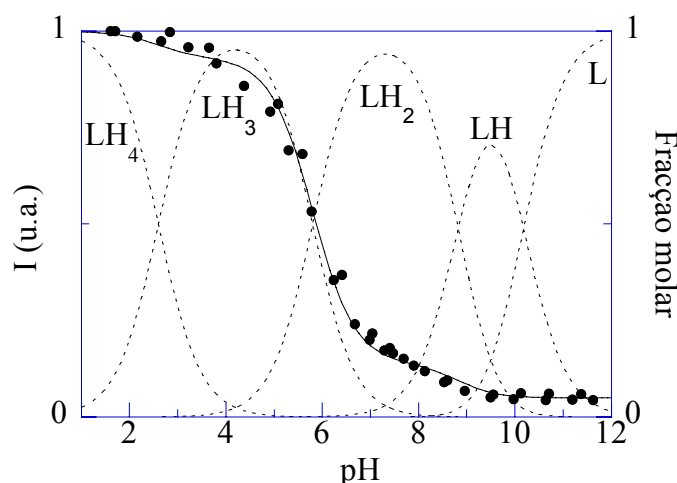


Figura I.20: Ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com as distribuições de frações molares das várias espécies presentes em solução em função do pH ( $\lambda_{\text{exc}} = 379$  nm).

Deste ajuste, é possível retirar a intensidade de emissão de cada espécie relativa à intensidade máxima de emissão. Por a absorvância no comprimento de onda de excitação ser constante, o espectro de emissão não altera significativamente a sua forma e  $I_{\text{max}} = I(\text{LH}_4)$ , então  $I/I(\text{LH}_4)$  serão os rendimentos quânticos de emissão de cada espécie relativos ao rendimento quântico de emissão da espécie completamente protonada. Os valores obtidos encontram-se na Tabela I.2.

Espécie	I/I(LH <sub>4</sub> )
LH <sub>4</sub>	1,00
LH <sub>3</sub>	0,93
LH <sub>2</sub>	0,14
LH	0,05
L	0,05

Tabela I.2: Intensidades de emissão relativas à emissão da espécie completamente protonada para cada espécie. L = A222L.

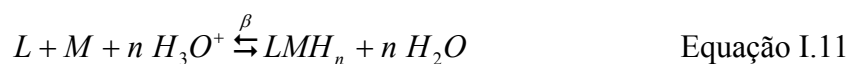
## I.6.2 Estudos de complexos

Após a caracterização das propriedades ácido-base dos compostos, por vezes efectuaram-se estudos relativos à sua complexação com outras espécies químicas.

Neste tipo de estudos, foram também efectuadas titulações espectrofotométricas e espectrofluorimétricas em função do pH. Tal como anteriormente, sempre que possível a excitação da titulação espectrofluorimétrica era feita num comprimento de onda onde existisse um ponto isobéstico. Caso tal não fosse possível, a emissão era corrigida tendo em conta a variação de absorvância.

Tal como anteriormente, as constantes de equilíbrio de complexação são calculadas através de um ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com a distribuição das fracções molares das diversas espécies em função do pH, a partir dos valores obtidos por potenciometria.

Utilizam-se as constantes de equilíbrio globais para a formação dos complexos a partir das formas completamente desprotonadas de ligando e complexante e de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Equação I.11 - nas equações, omite-se as cargas para maior clareza).



Sendo a constante de equilíbrio  $\beta$  expressa pela Equação I.12:

$$\beta = \frac{[LMH_n]}{[L][M][H_3O^+]^n} \quad \text{Equação I.12}$$

Pegando novamente no exemplo do ligando A222L, e tendo em conta a sua complexação com ADP (adenosina difosfato), obtém-se por ajuste (Figura I.21) as constantes da Tabela I.3.

Equilíbrio	$\log \beta$
$L+H \rightleftharpoons LH$	10,18
$L+2H \rightleftharpoons LH_2$	19,00
$L+3H \rightleftharpoons LH_3$	24,80
$L+4H \rightleftharpoons LH_4$	27,40
$L+A+2H \rightleftharpoons LAH_2$	21,97
$L+A+3H \rightleftharpoons LAH_3$	30,12
$L+A+4H \rightleftharpoons LAH_4$	35,74
$L+A+5H \rightleftharpoons LAH_5$	40,05
$L+A+6H \rightleftharpoons LAH_6$	42,81

Tabela I.3: Constantes globais de complexação para o composto A222L (L) com ADP (A) e  $H^+$  (H). As constantes de formação das espécies LH a  $LH_4$  são as obtidas no estudo ácido-base anterior.

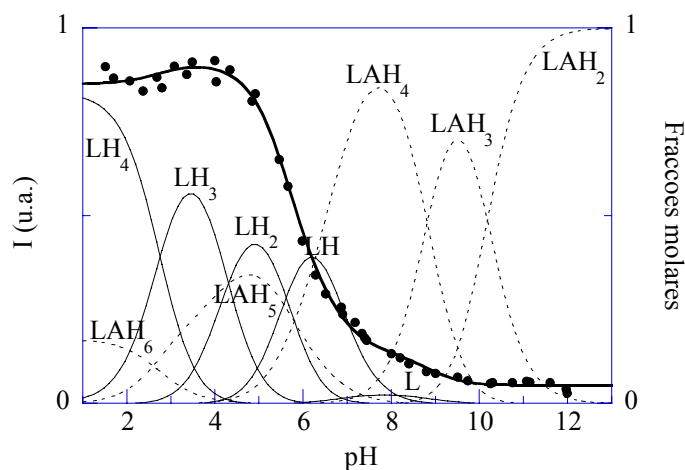


Figura I.21: Ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com as distribuições de frações molares das várias espécies presentes em solução em função do pH. L = A222L, A = ADP, H =  $H^+$ ,  $I_0$  = emissão da forma completamente protonada de L antes da adição de ADP.  $\lambda_{exc} = 379$  nm.

Deste ajuste, é possível retirar para cada espécie a emissão relativa à emissão da forma completamente protonada de A222L antes da adição de ADP (Tabela I.4).

---

Espécie	I/I(LH <sub>4</sub> )
<i>LH<sub>4</sub></i>	1,00
<i>LH<sub>3</sub></i>	0,93
<i>LH<sub>2</sub></i>	0,14
<i>LH</i>	0,05
<i>L</i>	0,05
LAH <sub>6</sub>	0,82
LAH <sub>5</sub>	0,90
LAH <sub>4</sub>	0,85
LAH <sub>3</sub>	0,30
LAH <sub>2</sub>	0,05

Tabela I.4: Intensidades de emissão de cada espécie relativas à da forma completamente protonada de A222L (L) antes da adição de ADP (A). As intensidades de emissão relativas das espécies L a LH<sub>4</sub> são as obtidas no estudo ácido-base anterior.

## Capítulo 1: Síntese de compostos poliamínicos

### 1.1 Introdução

A síntese de compostos poliamínicos nos grupos de Enrique García-España e Antonio Bianchi começou por ser feita através do procedimento de Richman e Atkins.[28, 30-32] Este procedimento consiste na condensação de uma poliamina tosilada com um derivado metil-halogenado do fluoróforo pretendido,[33] seguida da destosilação da cadeia poliamínica. Encontra-se ilustrado na Figura 1.1.

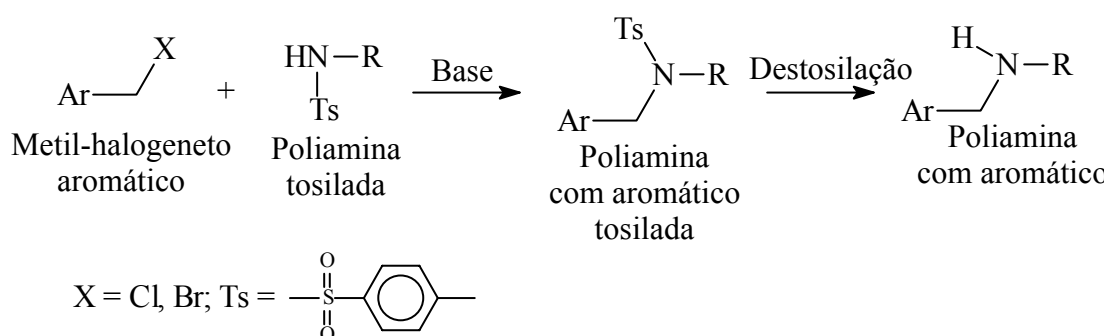


Figura 1.1: Procedimento de Richman e Atkins.[33]

O principal problema deste procedimento é o passo de destosilação. O procedimento “clássico”, proposto por Snyder *et al*, faz uso de fenol e HBr.[34, 35] Este processo de destosilação implica condições algo drásticas, o que, dependendo da molécula em causa, pode causar a sua degradação.

Existem outros procedimentos possíveis um pouco mais suaves, mas ainda assim algo violentos. Por exemplo o uso de HBr/CH<sub>3</sub>COOH [31, 32] ou de HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.[30]

Caso fosse usada uma cadeia com apenas um grupo amina, ou uma poliamina simétrica com apenas dois grupos amina, seria possível fazer um ataque nucleofílico ao metil-halogeneto aromático com a amina não tosilada, evitando assim a destosilação.[36] No entanto, nos compostos sintetizados utilizaram-se quase sempre poliaminas onde a presença de diversos grupos amina primários ou secundários levaria a uma mistura de compostos com o grupo aromático ligado a diferentes grupos amina (no caso das poliaminas tosiladas, apenas os azotos das pontas da cadeia de poliamina estão disponíveis para reagir).

Um outro método de síntese que permite evitar os problemas do método de Richman e Atkins é o ataque nucleofílico de uma amina não tosilada ao aldeído do fluoróforo aromático

pretendido, procedendo-se posteriormente à redução da imina obtida para dar origem à amina ligada ao fluoróforo aromático (Figura 1.2).

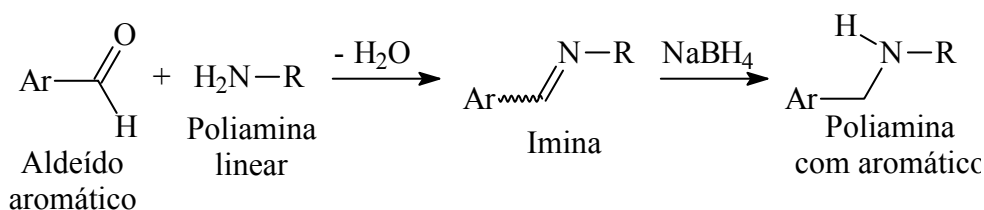


Figura 1.2: Ataque nucleofílico da cadeia de poliamina ao aldeído do fluoróforo pretendido,[37] seguido de redução com NaBH<sub>4</sub>.

Foi este o método utilizado na generalidade das sínteses levadas a cabo no âmbito desta tese. Exemplos da utilização deste tipo de síntese podem ser vistos na literatura.[38-42]

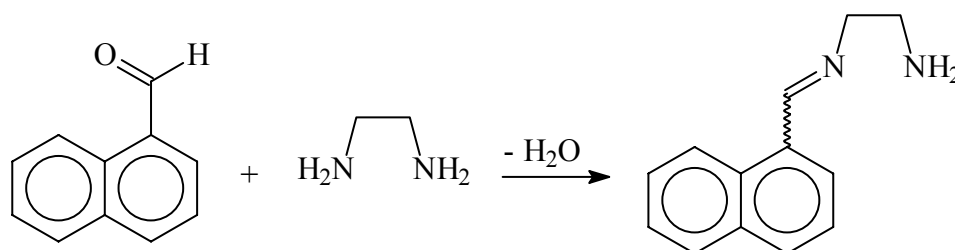
## 1.2 Procedimento geral

### 1.2.1 Síntese

O procedimento geral de síntese aqui utilizado consiste na condensação do aldeído do fluoróforo aromático com a cadeia de poliamina formando uma imina, a qual é depois reduzida com NaBH<sub>4</sub> no mesmo vaso reaccional, sem que seja previamente isolada.

Este procedimento, exemplificado para o composto N2L, é explicado em maior detalhe em seguida.

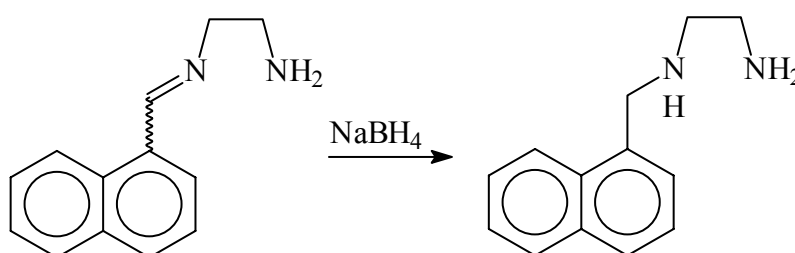
#### 1.2.1.1 Formação de iminas por condensação de aldeídos aromáticos com poliaminas lineares



Deixa-se o aldeído e a poliamina condensar para formar a imina em etanol absoluto, eventualmente misturado com clorofórmio caso algum destes não seja suficientemente solúvel. A reacção ocorre num balão tapado com um tubo de CaCl<sub>2</sub>, à temperatura ambiente, durante 48 ou 72 h.

Nos casos em que se quer obter compostos com um único grupo aromático, utiliza-se normalmente um excesso de poliamina de 5 vezes. Quando se pretende juntar um segundo grupo aromático diferente, utiliza-se um ligeiro excesso do aldeído face à poliamina (geralmente de 10%). Para poliaminas funcionalizadas com dois grupos aromáticos iguais, recorre-se também a um excesso de 10%, ou seja, 2,2 moles de aldeído por mole de poliamina.

### 1.2.1.2 Redução de iminas a aminas com $\text{NaBH}_4$



Sem isolar a imina obtida no passo anterior, procede-se à sua redução com  $\text{NaBH}_4$  no mesmo vaso reaccional. Utilizou-se 10 moles de  $\text{NaBH}_4$  por mole de aldeído inicial. A redução é feita durante aproximadamente 24 h à temperatura ambiente.

### 1.2.1.3 Isolamento da poliamina funcionalizada com o grupo aromático

Após evaporação do solvente das reacções, o isolamento é feito através de uma série de extracções de água a  $\text{pH} > 12$  para diclorometano (geralmente a água onde é dissolvida a mistura reaccional fica a um  $\text{pH}$  suficientemente básico sem adição de mais base). As cadeias de poliamina não funcionalizadas com grupos aromáticos, compostos derivados do  $\text{NaBH}_4$ , e outras eventuais impurezas solúveis em água ficam na fase aquosa, enquanto as poliaminas funcionalizadas com grupos aromáticos (que a este  $\text{pH}$  terão os seus azotos desprotonados), os derivados de aldeído que não reagiram e outras impurezas solúveis em diclorometano ficam na fase orgânica. Pode-se lavar a fase orgânica com água para retirar alguma impureza solúvel em água que reste, embora tal implique uma perda de composto que pode ser minimizada voltando a extrair essa água de lavagem com diclorometano.

A fase orgânica é seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada e evaporada à secura, isolando-se a amina na forma desprotonada (geralmente um óleo acastanhado), eventualmente contaminada com as impurezas solúveis em diclorometano.

### 1.2.1.3.1 Precipitação do sal de cloreto de amónio em etanol

A amina pode ser isolada na forma de cloridrato dissolvendo o óleo obtido em etanol absoluto e adicionando lentamente HCl 37% até que não se observe mais precipitação. Pode-se deixar alguns minutos no frio. O precipitado é então filtrado em funil de placa, lavado com etanol absoluto até que o pH do etanol seja neutro, e finalmente com éter dietílico, sendo então posto a secar sob alto vácuo.

Este processo permite retirar muitas impurezas que não tenham grupos protonáveis e por isso não precipitem, o que inclui eventuais derivados de aldeído que não tenha reagido. Não permite, no entanto, separar compostos com um único grupo aromático de compostos com dois, já que ambos terão cadeias de poliamina com azotos protonáveis.

### 1.2.1.3.2 Precipitação do sal de cloreto de amónio em solventes diferentes do etanol

Por vezes o óleo dos compostos de poliamina desprotonados são pouco solúveis em etanol, em particular se a cadeia de poliamina é curta ou se os compostos têm 2 grupos aromáticos. Assim sendo, fizeram-se tentativas de fazer a precipitação em outros solventes onde fossem mais solúveis, nomeadamente a acetona e o diclorometano.

O diclorometano é normalmente um excelente solvente da forma desprotonada das poliaminas. A sua grande desvantagem é que o HCl 37%, de base aquosa, é imiscível com este, ao contrário do que acontece ao utilizarmos etanol. É assim necessária uma agitação bastante vigorosa para permitir que a amina entre em contacto com o ácido e precipite. Dada essa imiscibilidade, é também difícil garantir que todos os azotos da cadeia se encontrem protonados.

A acetona não possui o inconveniente da imiscibilidade, e é geralmente um bom solvente mesmo em compostos insolúveis em etanol. Possui no entanto o grande inconveniente de ser reactiva com estes compostos em meios muito ácidos (embora essa reactividade seja aparentemente reversível), sendo assim necessário ter cuidado para não adicionar HCl além daquilo estritamente necessário para o composto precipitar.

No entanto, verificou-se experimentalmente que mesmo no caso de compostos à partida pouco solúveis em etanol na sua forma desprotonada é possível obter o sal de cloreto de amónio neste solvente, sendo este o procedimento que se apresentou como o mais indicado nestes casos.

## 1.2.2 Purificação

### 1.2.2.1 Precipitação do sal de cloreto de amónio em etanol

Este procedimento é, no fundo, a repetição do passo de isolamento do composto. Permite uma boa purificação de quase tudo, excepto impurezas que sejam solúveis em etanol numa forma desprotonada, e possam ser protonadas pela acção do HCl, precipitando juntamente com o nosso composto. É o caso de quando queremos separar compostos de poliamina com dois grupos aromáticos de outros com um único grupo aromático. Tal geralmente acontece em reacções onde a poliamina de partida já possuía um grupo aromático e onde a condensação com o segundo não foi completa, quando pretendemos um composto com 2 grupos aromáticos iguais mas em parte a amina apenas se condensou com um, ou se queremos apenas um grupo aromático mas parte da amina condensou-se com dois.

O procedimento consiste em dissolver o sal de cloreto de poliamónio em água a pH > 12, procedendo-se depois à extracção da amina desprotonada para diclorometano. Secar a fase orgânica com sulfato de sódio, filtrar, evaporar à secura e dissolver em etanol absoluto. Adicionar HCl 37% até não ocorrer mais precipitação. Filtrar o precipitado em funil de placa de poro fino (utilizou-se sempre poro G4), lavando primeiro com etanol absoluto, e quando o etanol sair a pH neutro lavar com éter dietílico. Secar em alto vácuo.

### 1.2.2.2 Tentativas de recristalização

É possível fazer uma recristalização dissolvendo os compostos em água a pH muito ácido e adicionando etanol ou acetona, solventes miscíveis com a água e onde a forma protonada é insolúvel. No entanto, tal procedimento exige que o composto seja bastante solúvel em água, o que geralmente só acontece em compostos com um único grupo aromático e uma cadeia de poliamina relativamente longa.

### 1.2.2.3 Cromatografia em colunas de sílica-gel

De modo a tentar retirar impurezas de outros compostos de poliamónio com grupos aromáticos, impossíveis de retirar pela precipitação com HCl em etanol, tentou-se a separação cromatográfica em colunas de sílica-gel. A alta polaridade das cadeias de poliamina, mesmo desprotonadas, implica uma enorme afinidade para a sílica, sendo necessário eluentes extremamente polares para que o composto se desloque na coluna. Os eluentes utilizados possuíam água, o que lhes conferia uma enorme viscosidade que inviabilizava a utilização de

colunas gravíticas, por a velocidade de eluição ser muito baixa. Por essa razão as colunas foram feitas sob pressão (cromatografia “flash”).[43]

Os eluentes utilizados foram, por ordem crescente de polaridade (% V/V):

80% acetona : 20% MeOH;

66% acetona : 17% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O;

66% acetona : 17% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O: 3,3 g/l KNO<sub>3</sub>;

66% acetona : 17% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O: KNO<sub>3</sub> saturado.

Através de Cromatografia de Camada Fina (CCF), é possível observar uma boa separação com um destes eluentes (aquele com polaridade mais adequada para o composto pretendido). O composto com maior factor de retardo é aquele que apresenta 2 grupos aromáticos, mais apolar que o que apenas apresenta um único.

No entanto, nenhuma das separações por coluna que se tentaram com este método resultou, tendo-se obtido sempre as fracções correspondentes a compostos com os 2 grupos aromáticos com impurezas da fracção com um único grupo aromático.

#### 1.2.2.4 Cromatografia em coluna com sílica de fase reversa

Ainda na tentativa de separar diferentes compostos com poliamina, foram feitas separações por cromatografia em coluna com fase estacionária de sílica de fase reversa (C8) [44] com algum sucesso. Os eluentes utilizados foram diclorometano e clorofórmio – iniciava-se a separação em diclorometano, passando-se posteriormente para o clorofórmio. Experimentaram-se também como eluentes metanol, etanol e *n*-hexano, sem sucesso. As colunas foram levadas a cabo sob pressão (cromatografia “flash”), mas mesmo assim as separações demoravam várias horas, dada a alta afinidade dos compostos para a fase estacionária. A separação cromatográfica foi seguida por cromatografia de camada fina com placas de sílica-gel convencional e um dos eluentes polares indicados anteriormente (Sub-capítulo 1.2.2.3) onde se visse uma boa separação.

#### 1.2.2.5 Separação cromatográfica por HPLC

A técnica de separação cromatográfica por HPLC pode ser utilizada quer como um indicador da pureza dos produtos obtidos, quer para a obtenção de pequenas quantidades de composto puro, suficientes para permitir uma posterior caracterização por emissão de fluorescência em estado estacionário ou resolvidos no tempo.

Foi experimentado, com bastante sucesso, o gradiente A em coluna de fase reversa (C18) (Tabela 1.1):[45]

Tempo (min.)	HClO <sub>4</sub> (aq) pH 1,5 (%)	CH <sub>3</sub> OH (%)	Fluxo (ml/min.)
0	93	7	1,7
2	93	7	1,7
8	85	15	1,7
25	25	75	1,7
27	20	80	1,7
29	0	100	1,7
40	0	100	1,7

Tabela 1.1: Gradiente A utilizado nas separações por HPLC

Em algumas separações, usou-se o gradiente B (ver Tabela 1.2), muito semelhante ao gradiente A, mas com um fluxo ligeiramente menor (1,5 ml/min. em vez de 1,7 ml/min.).

Tempo (min.)	HClO <sub>4</sub> (aq) pH 1,5 (%)	CH <sub>3</sub> OH (%)	Fluxo (ml/min.)
0	93	7	1,5
2	93	7	1,5
8	85	15	1,5
25	25	75	1,5
27	20	80	1,5
29	0	100	1,5
40	0	100	1,5

Tabela 1.2: Gradiente B utilizado nas separações por HPLC

Verificou-se que os tempos de retenção dos compostos nas separações efectuadas com estes gradientes são influenciados sobretudo pela natureza dos grupos aromáticos, e muito pouco pelo comprimento da cadeia de poliamina. Tal facto é explicado pela protonação da cadeia de poliamina pelo HClO<sub>4</sub>, conferindo-lhe pouca afinidade para a fase estacionária apolar.

Através dos espectros de absorção dos compostos e dos tempos de retenção, é possível identificar qual o composto correspondente a cada pico.

Os tempos de retenção observados, tendo em conta os fluoróforos existentes nas moléculas, são aproximadamente os seguintes (Tabela 1.3):

Número de fluoróforos			Tempo de retenção (min.)	Gradiente utilizado	Exemplos estudados
Naftaleno	Antraceno	Pireno			
1	-	-	14-15	B	N22L
2	-	-	20-21	B	N22N
-	1	-	18-19	A	A2L, A22L, A222L, A2222L, A3(22)3L
-	1	-	19-20	B	A22L
-	2	-	24-25	B	A22A
1	1	-	22-23	A	A2N, A22N, A222N, A2222N, A3(22)3N
-	-	1	20-21	A	P2L, P22L, P2222L
-	-	1	21-22	B	P22L
-	-	2	26-27	A	P2P, P22P, P2222P
-	-	2	26-27	B	P22P
1	-	1	24-25	B	N22P
-	1	1	25-26	B	A22P

Tabela 1.3: Tempos de retenção observados nos cromatogramas HPLC para as diferentes combinações de fluoróforos naftaleno, antraceno e pireno.

Com vista a apresentar o aspecto geral dos cromatogramas em função dos fluoróforos presentes nas moléculas, apresentam-se em seguida dois exemplos observados em compostos com grupos naftaleno, antraceno e pireno.

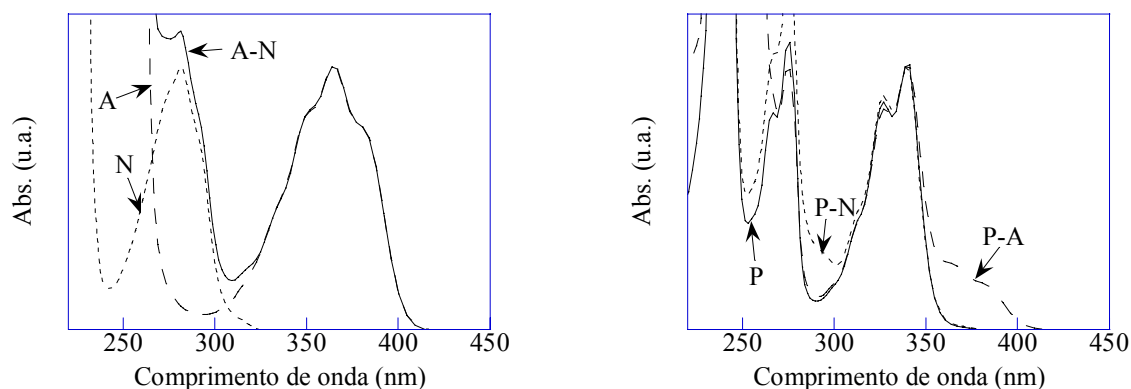


Figura 1.3: Espectros de absorção obtidos no detector do cromatógrafo utilizado nas separações HPLC. Esquerda: compostos com fluoróforos naftaleno (N, (...)), antraceno (A, (- -)) e ambos (A-N, (—)), do cromatograma da Figura 1.4; Direita: compostos apenas com fluoróforos pireno (P, (—)), pireno e naftaleno (P-N, (...)), e pireno e antraceno (P-A, (- -)), do cromatograma da Figura 1.5.

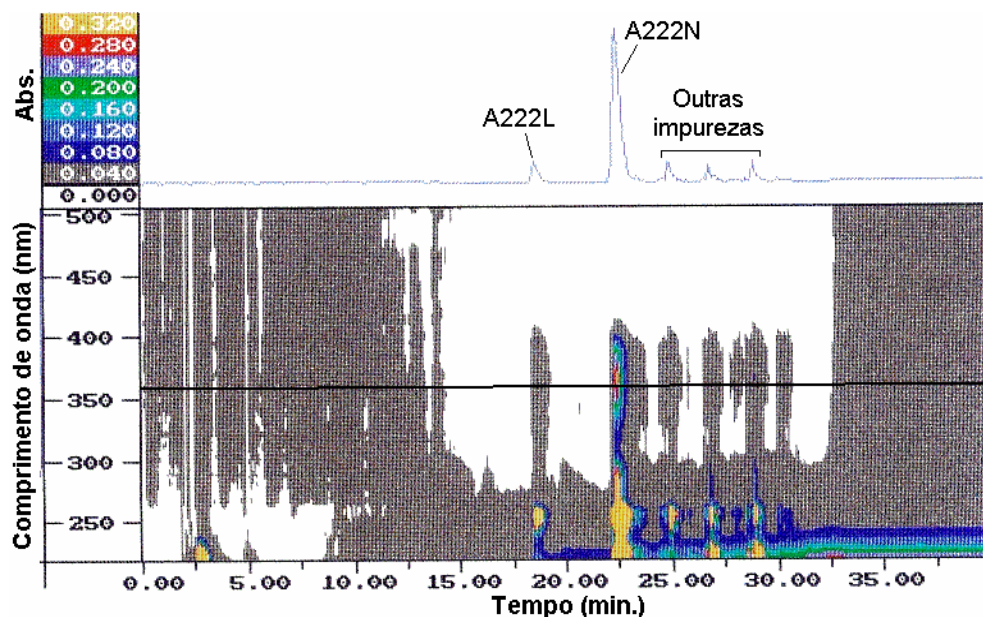


Figura 1.4: Cromatograma obtido para o composto A222N na presença de algumas impurezas (ver Sub-capítulo 1.5.3.1). A 360 nm (máximo de absorção do antraceno) está assinalada a linha a partir da qual se traçou o corte do cromatograma que pode ser visto em cima.

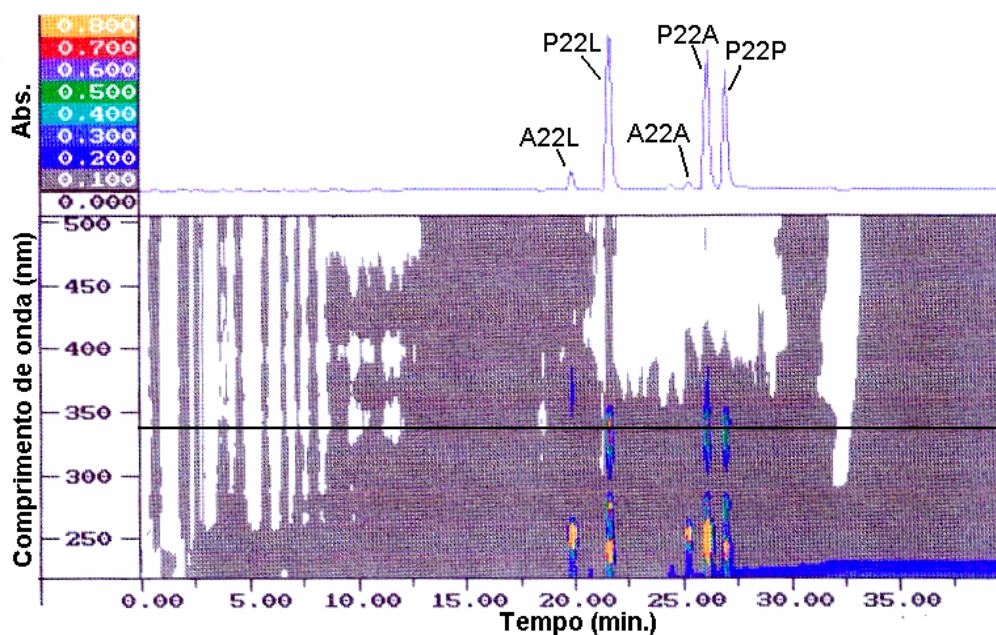
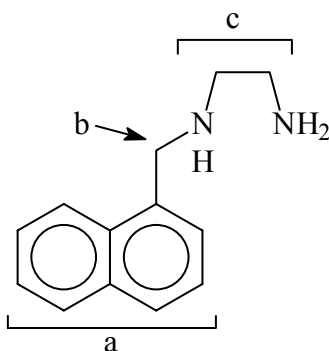


Figura 1.5: Cromatograma obtido para o composto P22A na presença de algumas impurezas (ver Sub-capítulo 1.7.2.2). A 340 nm (máximo de absorção do pireno) está assinalada a linha a partir da qual se traçou o corte do cromatograma que pode ser visto em cima.

### 1.2.3 Caracterização

#### 1.2.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de protão ( $^1\text{H}$ RMN)

Embora hajam diferenças nas posições dos picos com o solvente utilizado, podemos dividir os sinais dos compostos sintetizados em 3 regiões:



- Grupo aromático. Tipicamente os seus sinais têm desvios químicos superiores a 7 ppm.
- Espaçador. Tipicamente aparece entre 4 a 6 ppm.
- Receptor de poliamina. O sinal dos carbonos vizinhos aos grupos NH aparecem normalmente entre 2 e 3,5 ppm. Se existirem carbonos não adjacentes a azotos (caso do carbono central de poliaminas com grupos propileno) os seus sinais terão normalmente desvios químicos entre 1,5 e 2 ppm.

Dos solventes experimentados, destacam-se os seguintes:

- $\text{CDCl}_3$ : É um solvente onde todos os compostos são solúveis na sua forma desprotonada, e cujos picos do solvente e da água no solvente não se sobrepõem geralmente aos picos do composto em causa. O problema é que não podemos analisar directamente os compostos cujo espectro pretendemos obter, uma vez que estão na forma de cloridrato, sendo necessário passá-los à forma desprotonada antes de os analisar. Tal é feito através de extracção de água a  $\text{pH} > 12$  para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que é posteriormente seco e evaporado, obtendo-se um óleo que se dissolve em  $\text{CDCl}_3$ .
- $\text{D}_2\text{O}$ : É geralmente acidificada com  $\text{DCl}$ , para que se obtenha o espectro do composto na sua forma ácida. Geralmente o pico do solvente ( $\text{HDO}$ ), largo,  $\delta = 4,8$  ppm, está sobreposto ou muito próximo ao pico do espaçador. Permite dissolver directamente o sal do cloreto de poliamónio, mas muitas vezes este não é suficientemente solúvel neste

solvente para que se possa traçar o seu espectro (a solubilidade é maior para compostos com um único aromático e quanto maior o número de azotos da cadeia de poliamina).

- DMSO-D<sub>6</sub>: Permite a dissolução directa do sal de poliamónio. No entanto, o pico da água presente no solvente, muito intenso e largo e a  $\delta = 2,7$  ppm, aparece sobreposto aos picos dos grupos metileno da cadeia receptora, impedindo a sua correcta visualização e integração se o solvente não estiver bem seco.

### 1.2.3.2 Espectroscopia IV

Nos espectros de IV dos compostos sintetizados, é difícil a atribuição concreta do pico ao grupo funcional, uma vez que se encontram sobrepostos sinais que podem ser de diversas proveniências.

A cerca de  $3200-2500\text{ cm}^{-1}$ , aparece uma banda muito intensa onde estão sobrepostos os sinais dos estiramentos das ligações N-H dos sais de poliamónio com os sinais dos estiramentos das ligações C-H em carbonos aromáticos e alifáticos.

A cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de média intensidade que poderá corresponder a estiramentos de ligações C-C dos anéis aromáticos, bem como à flexão das ligações N-H dos sais de amónio das aminas primárias e secundárias.

Caso a redução não tivesse sido completa, deveria aparecer uma banda muito intensa correspondente ao estiramento da ligação C=N da base de Schiff na vizinhança de um grupo aromático a  $1620-1640\text{ cm}^{-1}$ . Caso houvesse impurezas de aldeído de partida, deveríamos ver uma banda correspondente ao estiramento da ligação C=O a  $1720 - 1740\text{ cm}^{-1}$ . Nenhuma destas bandas foi vista nos compostos que caracterizámos por IV, comprovando a sua pureza e que de facto eram aquilo que estávamos à espera.

### 1.2.4 Armazenamento

Tendo-se verificado alguma degradação dos compostos a longo prazo, em particular nos compostos derivados de antraceno e pireno, passou-se a armazenar os mesmos a aproximadamente  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 1.2.5 Nomenclaturas utilizadas

Os compostos sintetizados são apresentados com a nomenclatura simplificada para compostos poliamínicos, nomenclatura IUPAC tradicional e nomenclatura IUPAC para fanos, descritas na Introdução Geral (Sub-capítulo I.5).

## 1.3 Família de derivados de antraceno

### 1.3.1 Introdução

#### Síntese

A síntese procede-se do modo usual, sem cuidados de especial, excepto em relação à presença de  $\text{CHCl}_3$  no solvente da reacção devido à pouca solubilidade do 9-antracencarboxaldeído e das iminas dos compostos com cadeias mais pequenas em etanol.

#### Análise dos espectros de $^1\text{H}$ RMN (exemplificada para o composto A2L)

Os compostos desta família com um único grupo antraceno são suficientemente solúveis em  $\text{D}_2\text{O}$  ácida para permitir traçar um espectro do cloridrato dissolvido neste solvente. Pode-se também dissolver a amina livre em  $\text{CDCl}_3$  (o que implica uma extracção prévia do cloridrato de água a  $\text{pH} > 12$  para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , secagem do solvente orgânico, sua filtração e evaporação à secura).

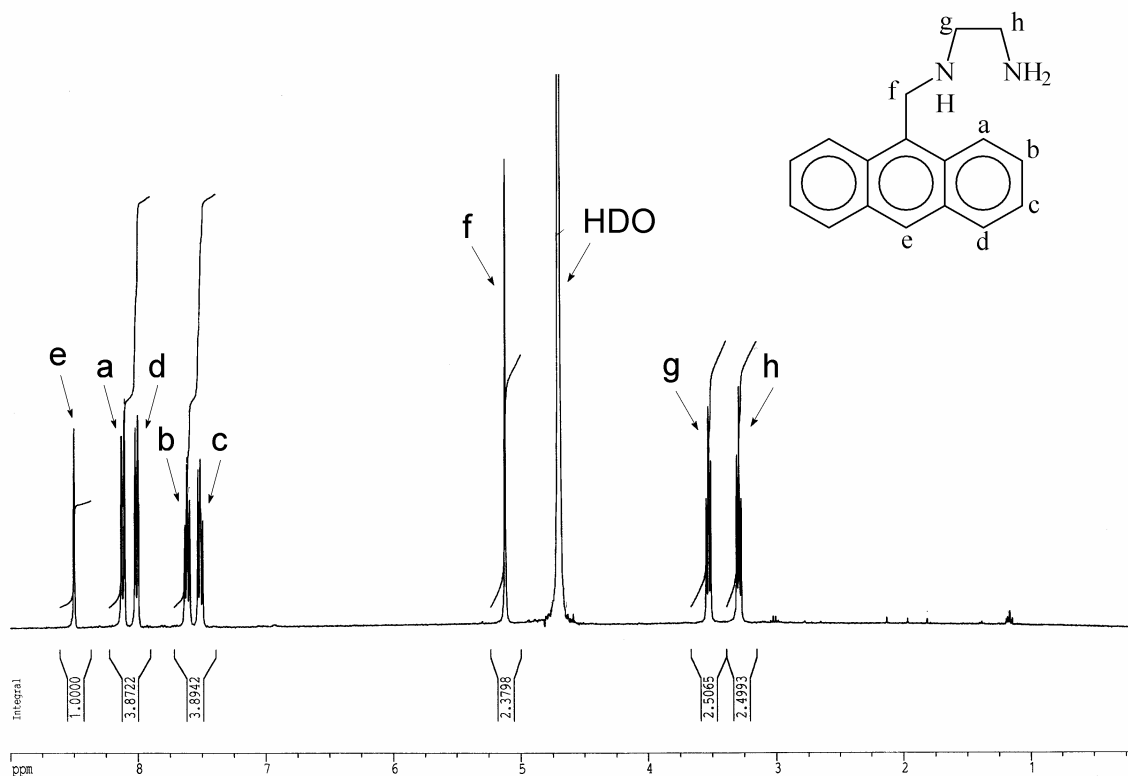


Figura 1.6: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto A2L em  $\text{D}_2\text{O}$  acidificada.

Os protões  $\text{H}_f$  são dois protões magneticamente equivalentes, sem protões vicinais com quem acoplar, e que entrarão em ressonância em campos mais baixos relativamente ao normal

num grupo CH<sub>2</sub> devido à vizinhança do grupo aromático e de um grupo amina. Devem assim corresponder ao singuleto isolado que aparece a cerca de 4,8 ppm (CDCl<sub>3</sub>) ou 5,0 ppm (D<sub>2</sub>O). O pico do solvente em D<sub>2</sub>O, a 4,79 ppm, pode interferir com este sinal. A sua irradiação para melhor aquisição do resto do espectro pode também interferir com ele.

Relativamente aos protões dos carbonos da cadeia de poliamina, aqui H<sub>g</sub> e H<sub>h</sub>, estão deslocados para campos mais baixos que o normal para grupos CH<sub>2</sub> ( $\delta$  entre 2 e 3 ppm em CDCl<sub>3</sub> ou entre 2,5 e 3,5 em D<sub>2</sub>O pD < 2) devido à vizinhança com um grupo amina. A única exceção a esta regra são os protões em carbonos centrais de grupos propileno, que aparecem abaixo de 2 ppm.

Em relação aos protões aromáticos, o único protão que não tem protões vicinais com quem acoplar é H<sub>e</sub>. Além disso, tendo em conta o espectro de <sup>1</sup>H RMN do antraceno não funcionalizado ou do 9-metilantraceno,[46] é de esperar que este seja o sinal a campo mais baixo.

Verifica-se também que devido à simetria com que o grupo antraceno está ligado, os sinais dos protões H<sub>a</sub> – H<sub>d</sub> serão equivalentes em ambos os lados da molécula, pelo que cada um dos seus sinais corresponderá a 2 protões. No caso de H<sub>a</sub> e H<sub>d</sub>, teremos 2 dupletos devido ao acoplamento com um único H vicinal (H<sub>b</sub> ou H<sub>c</sub>, respectivamente). Quanto a H<sub>b</sub> e H<sub>c</sub>, temos 2 tripletos devidos ao acoplamento com 2 H's vicinais (H<sub>a</sub> e H<sub>c</sub>, ou H<sub>b</sub> e H<sub>d</sub>, respectivamente).

Tendo em conta os acoplamentos dos diversos protões indicados nos espectros COSY e NOESY do A2L, a indicação neste último espectro do sinal acoplado com o de H<sub>f</sub> (correspondente a H<sub>a</sub>), bem como a atribuição dos protões do espectro do 9-metilantraceno,[46] chegou-se à seguinte atribuição de sinais, ordenados de campo mais alto para campo mais baixo:

CDCl<sub>3</sub> (amina livre):  $\delta_H$  (ppm): 7,4 (2H, t, H<sub>c</sub>); 7,5 (2H, t, H<sub>b</sub>); 7,9 (2H, d, H<sub>d</sub>); 8,3 (2H, d, H<sub>a</sub>); 8,4 (1H, s, H<sub>e</sub>);

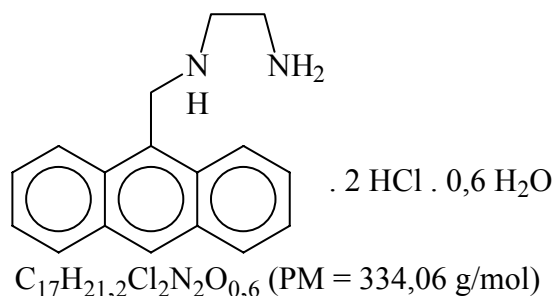
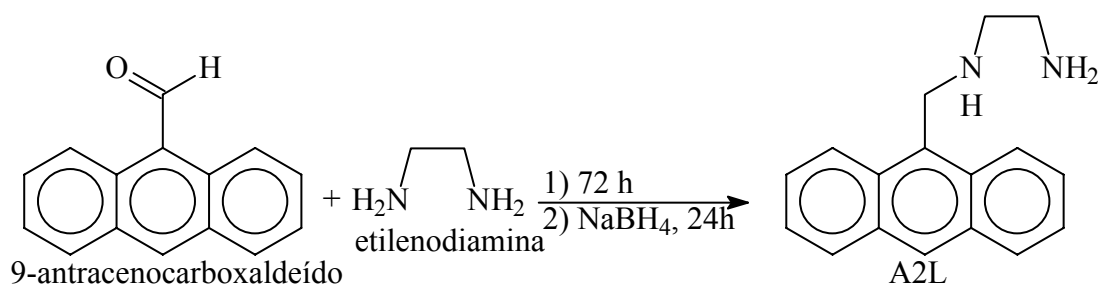
D<sub>2</sub>O pD < 2:  $\delta_H$  (ppm): 7,4 (2H, t, H<sub>c</sub>); 7,5 (2H, t, H<sub>b</sub>); 8,0 (2H, d, H<sub>d</sub>); 8,3 (2H, d, H<sub>a</sub>); 8,4 (1H, s, H<sub>e</sub>);

## 1.3.2 Compostos sintetizados com bom grau de pureza

### 1.3.2.1 A2L

Dicloridrato de N1-(9-Antrilmetil)-1,2-Etanodiamina

Dicloridrato de 3,6-diaza-1(9)-antracena-hexafano

Síntese [47]

Dissolveram-se 9-antracencarboxaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e etilenodiamina previamente destilada (1,7 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $CaCl_2$  durante 72h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavou-se com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 1,27 g (3,80 mmol) de  $A2L \cdot 2HCl \cdot 0,6H_2O$  (rendimento de 76%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; Parcialmente solúvel em água a pH ácido, etanol; pouco solúvel em água a pH básico.

Cloridrato solúvel em DMSO, parcialmente solúvel em água a pH ácido, pouco solúvel em água a pH básico, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

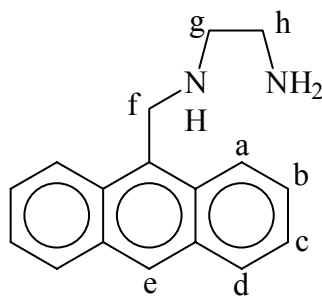
Análise elementar para  $C_{17}H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot 0,6H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 61,22 (61,12); %H 6,13 (6,40); %N 8,10 (8,38);

Ponto de fusão: 260-270°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de bandas a 1640-1620  $cm^{-1}$ , características do grupo C=N das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685  $cm^{-1}$ , característico do grupo C=O de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

$^1H$  RMN (400 MHz):  $D_2O$ , pD < 2:  $\delta_H$  (ppm): 3,29 (2H, t, J = 7,2 Hz,  $H_h$ ), 3,53 (2H, t, J = 7,2 Hz,  $H_g$ ), 5,12 (2H, s,  $H_f$ ), 7,51 (2H, t, J = 7,4 Hz,  $H_c$ ), 7,62 (2H, td, J = 7,6; 1,2 Hz,  $H_b$ ), 8,01 (2H, d, J = 8,4 Hz,  $H_d$ ), 8,12 (2H, d, J = 8,8 Hz,  $H_a$ ), 8,50 (1 H, s,  $H_e$ ).

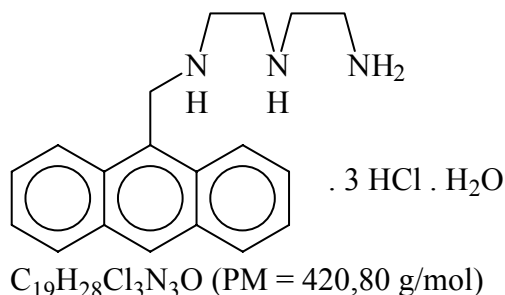
$CDCl_3$  (amina livre):  $\delta_H$  (ppm): 2,88 (2H, d, J = 5,0 Hz,  $H_h$ ), 2,94 (2H, d, J = 4,9 Hz,  $H_g$ ), 4,75 (2H, s,  $H_f$ ), 7,47 (2H, t, J = 7,1 Hz,  $H_c$ ), 7,54 (2H, t, J = 7,1 Hz,  $H_b$ ), 8,01 (2H, d, J = 8,1 Hz,  $H_d$ ), 8,36 (2H, d, J = 8,6 Hz,  $H_a$ ), 8,41 (1 H, s,  $H_e$ );

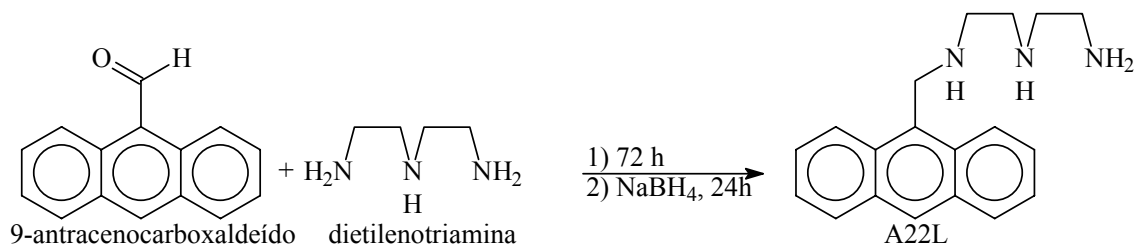


### 1.3.2.2 A22L

Tricloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-(9-antrilmetil)-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(9)-antracenanonafano



Síntese [47]

Dissolveram-se 9-antracencarboxaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e dietilenotriamina (2,7 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 72h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com 40 ml de água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo castanho, que foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Tendo-se verificado por espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro, procedeu-se à sua purificação, sendo redissolvido em água a  $\text{pH} > 12$ , extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml), a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre, que foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 1,35 g (3,2 mmol) de  $\text{A22L} \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rendimento de 64%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; Moderadamente solúvel em água a pH ácido, etanol; pouco solúvel em água a pH básico.

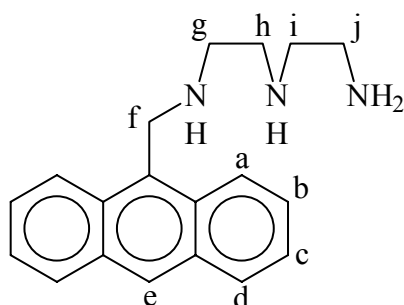
Cloridrato solúvel em DMSO, moderadamente solúvel em água a pH ácido, pouco solúvel em água a pH básico, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

Análise elementar para  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot 3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [experimental (teórico)]: %C 54,27 (54,23); %H 6,47 (6,71); %N 9,72 (9,99);

Ponto de fusão: 265-270°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de bandas a  $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ , suficientemente intensas para poderem ser atribuídas ao grupo  $\text{C}=\text{N}$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a  $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

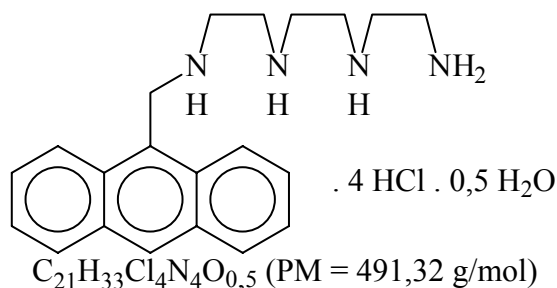
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz):  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pD} < 2$ :  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 3,1-3,3 (6H, m,  $\text{H}_h - \text{H}_j$ ), 3,41 (2H, t,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{H}_g$ ), 5 (pico solvente sobreposto a  $\text{H}_f$ ), 7,30 (2H, t,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{H}_c$ ), 7,41 (2H, t,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{H}_b$ ), 7,73 (2H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $\text{H}_d$ ), 7,86 (2H, d,  $J = 8,8$  Hz,  $\text{H}_a$ ), 8,15 (1 H, s,  $\text{H}_e$ ).



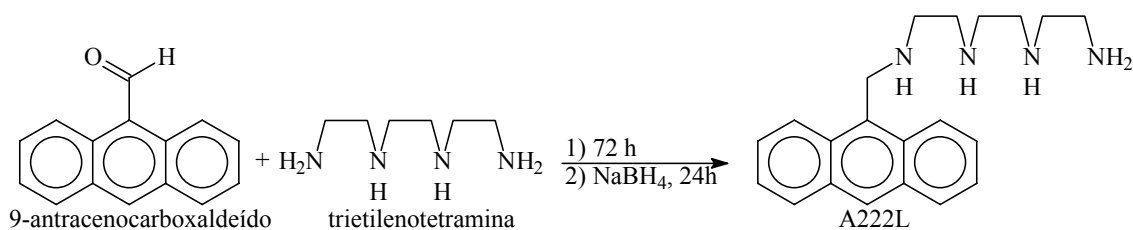
### 1.3.2.3 A222L

Tetracloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-{2-[(9-antrilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina

Tetracloridrato de 3,6,9,12-tetraaza-1(9)-antracenadodecaféano



### Síntese



Dissolveram-se 9-antracenocarboxaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e trietilenotetramina previamente destilada (3,7 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml

de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48 h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Este foi dissolvido em 20 ml de etanol absoluto e precipitado na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, tendo-se obtendo-se um pó amarelo. Tendo-se verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro, procedeu-se à sua purificação dissolvendo-o em água a  $\text{pH} < 1$  e adicionando acetona. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 0,30 g (0,61 mmol) de  $\text{A}_{222}\text{L} \cdot 4\text{HCl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (rendimento de 12%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (maior solubilidade a  $\text{pH}$  ácido), etanol;

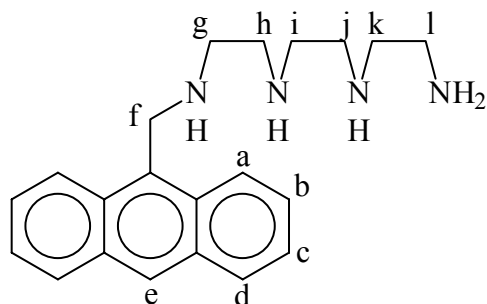
Cloridrato solúvel em água (maior solubilidade a  $\text{pH}$  ácido), DMSO, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

Análise elementar para  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4 \cdot 4\text{HCl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [experimental (teórico)]: %C 51,65 (51,34); %H 6,62 (6,77); %N 11,11 (11,40);

Ponto de fusão: 240-245°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de uma banda a  $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  com intensidade suficiente para ser característica do grupo  $\text{C}=\text{N}$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a  $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

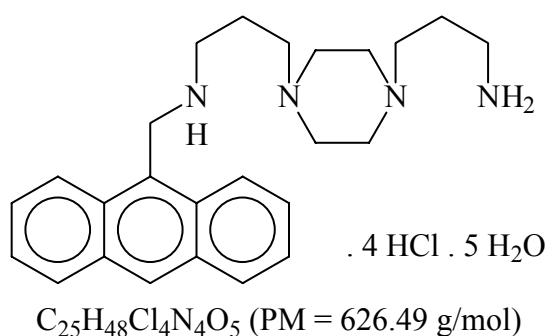
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz):  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pD} < 2$ :  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 3,25-3,29 (2H, m,  $\text{H}_i$ ), 3,33-3,41 (8H, m,  $\text{H}_h$ - $\text{H}_j$ ), 3,54 (2H, t,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{H}_g$ ), 5,02 (2H, s,  $\text{H}_f$ ), 7,42 (2H, t,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{H}_c$ ), 7,54 (2H, t,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{H}_b$ ), 7,90 (2H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $\text{H}_d$ ), 8,03 (2H, d,  $J = 8,8$  Hz,  $\text{H}_a$ ), 8,37 (1 H, s,  $\text{H}_e$ ).



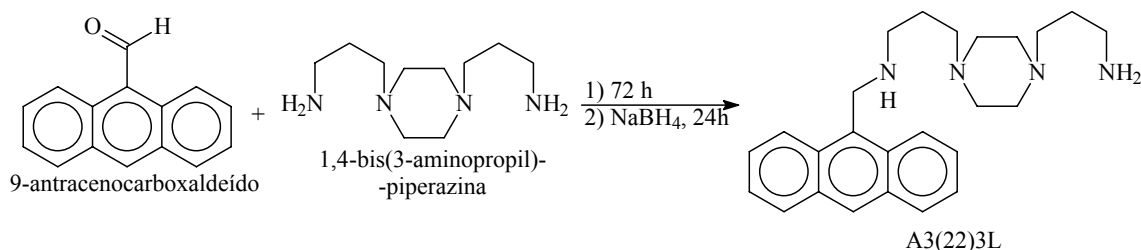
### 1.3.2.4 A3(22)3L

Tetracloridrato de N1-{2-[(3-aminopropil)amino]etil}-N3-(9-antrilmetil)-1,3-propanodiamina

Tetracloridrato de 3,11-diaza-7(1,4)-piperazina-1(9)-antracenaundecafano



#### Síntese [47]



Dissolveram-se 9-antracencarboxaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina (5,1 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de CaCl<sub>2</sub> durante 72h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano (3 × 30 ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Este foi dissolvido em 20 ml de etanol absoluto e precipitado na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol

absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo.

Foram obtidos no final 1,75 g (2,8 mmol) de A3(22)3L.4HCl.5H<sub>2</sub>O (rendimento de 56%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (maior solubilidade a pH ácido), etanol;

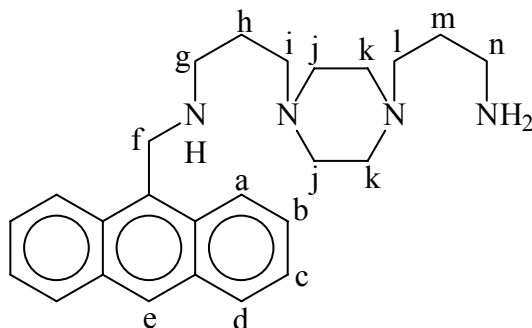
Cloridrato solúvel em água (maior solubilidade a pH ácido), DMSO, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

Análise elementar para C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>.4HCl.5H<sub>2</sub>O [experimental (teórico)]: %C 47,88 (47,93); %H 7,59 (7,72); %N 8,91 (8,94);

Ponto de fusão: 230-235°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de uma banda a 1640-1620 cm<sup>-1</sup> com intensidade suficiente para ser características do grupo C=N das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo C=O de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz): D<sub>2</sub>O, pD < 2: δ<sub>H</sub> (ppm): 1,85 (4H, s, H<sub>h</sub> e H<sub>m</sub>), 2,76 (4H, t, J = 7,2 Hz, H<sub>n</sub>), 2,93 (2H, t, J = 7,4 Hz, H<sub>i</sub>), 3,00 (2H, t, J = 7,6 Hz, H<sub>j</sub>), 3,08 (2H, t, J = 7,8 Hz, H<sub>g</sub>), 3,25 (4H, s largo, H<sub>k</sub>), 3,53 (4H, s largo, H<sub>j</sub>), 4,56 (parcialmente irradiado, H<sub>f</sub>), 7,16 (2H, t, J = 7,2 Hz, H<sub>c</sub>), 7,28 (2H, t, J = 7,4 Hz, H<sub>b</sub>), 7,58 (2H, d, J = 8,0 Hz, H<sub>d</sub>), 7,70 (2H, d, J = 8,8 Hz, H<sub>a</sub>), 7,97 (1 H, s, H<sub>e</sub>).

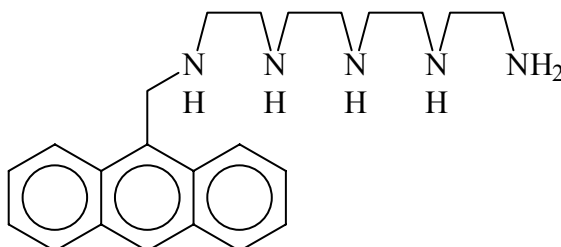


### 1.3.3 Compostos sintetizados com baixo grau de pureza

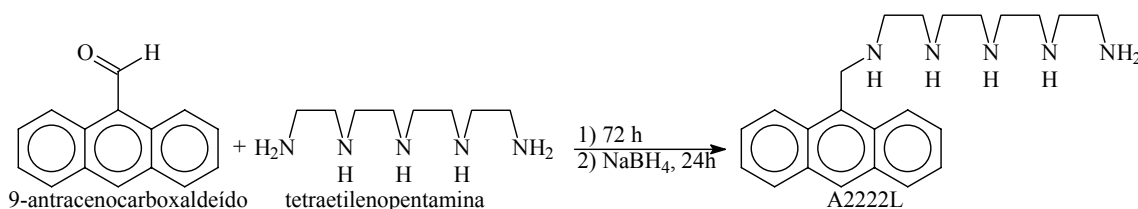
#### 1.3.3.1 A2222L

Pentacloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-[2-({2-[(9-antrilmetil)amino]etil}amino) etil]-1,2-etanodiamina

Pentacloridrato de 3,6,9,12,15-pentaaza-1(9)-antracenapentadecafano



#### Síntese



Dissolveram-se 9-antracencarboxaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e tetraetilenopentamina previamente destilada (4,7 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de CaCl<sub>2</sub> durante 48 h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano (3 × 30 ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo.

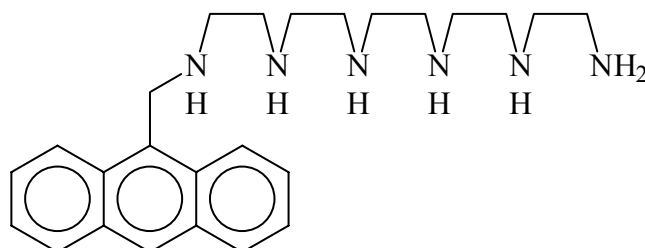
Tendo-se verificado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN que o composto estava impuro, procedeu-se à sua purificação, sendo redissolvido em água a pH > 12, extraído com diclorometano (3 × 30 ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em

placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foi, no entanto, novamente verificado por  $^1\text{H}$  RMN e análise elementar que o composto continuava impuro. Foram obtidos no final 1,10 g de cloridrato de A2222L impuro.

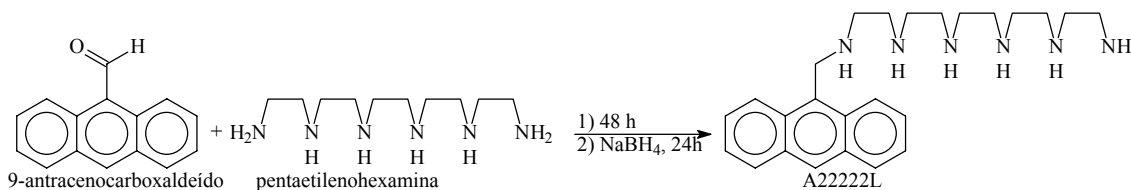
### 1.3.3.2 A2222L

Hexacloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-(2-{[2-({2-[(9-antrilmetil)amino]etil}amino)etil]amino}etil)-1,2-etanodiamina

Hexacloridrato de 3,6,9,12,15,18-hexaaza-1(9)-antracenaoctadecafano



#### Síntese



Dissolveram-se 9-antracenoalaldeído (1,03 g, 5,0 mmol) e pentaetilenohexamina previamente bidestilada (5,8 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48 h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Formou-se uma pasta amarela que foi filtrada em placa, lavada com etanol, e imediatamente purificada. Para tal foi redissolvida em água a  $\text{pH} > 12$  e extraída com uma mistura de diclorometano e clorofórmio (para evitar a formação de emulsões) ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de

etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo.

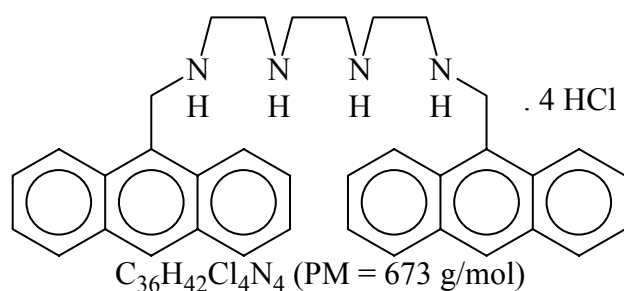
Tendo-se verificado por espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro, tentou-se a sua recristalização por dissolução na mínima quantidade água acidificada com HCl a  $\text{pH} < 1$  e adicionando acetona, tendo precipitado composto na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foi, no entanto, novamente verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto continuava impuro, pelo que se tentou uma nova recristalização por dissolução na mínima quantidade água acidificada com HCl a  $\text{pH} < 1$  e adicionando acetona, tendo precipitado composto na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Novamente se verificou, por  $^1\text{H}$  RMN e análise elementar, que o composto continuava impuro.

Foram obtidos no final 0,06 g de cloridrato de A2222L impuro.

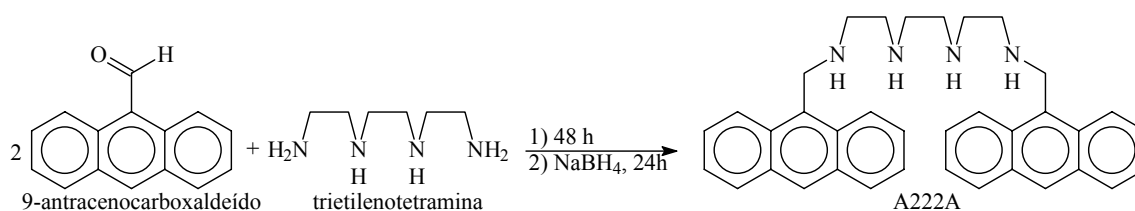
### 1.3.3.3 A222A

Tetracloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-[2-({2-[(9-antrilmetil)amino]etil} amino)etil]-1,2-etanodiamina

Tetracloridrato de 3,6,9,12-tetraaza-1,14(9)-diantracenetradecafano



### Síntese



Dissolveram-se trietilenotetramina previamente destilada (0,45 ml, 3 mmol) e 9-antracencarboxaldeído (1,36 g, 6,6 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,5 g, 66 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo.

Tendo-se verificado por espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro, procedeu-se à sua purificação, sendo redissolvido em água a  $\text{pH} > 12$ , extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foi, no entanto, novamente verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto continuava impuro.

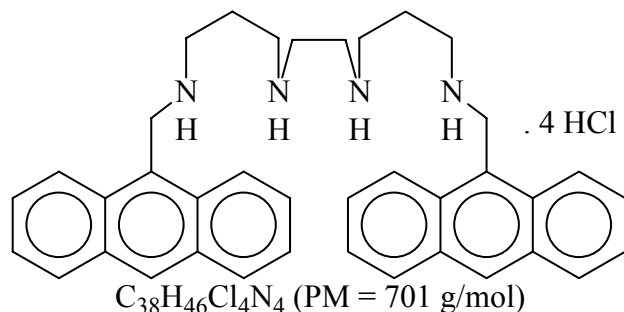
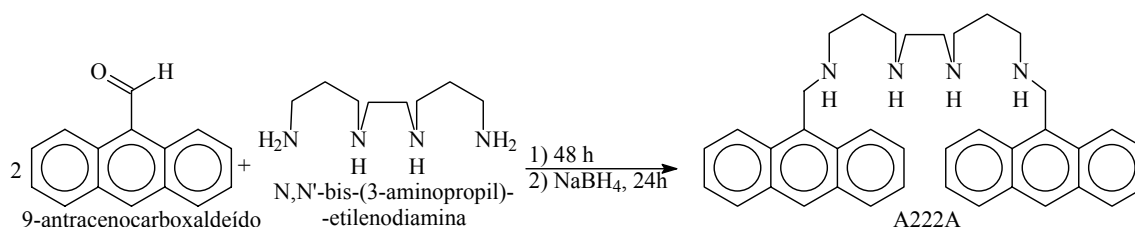
Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica sob pressão, tendo-se usado 50 g de sílica para separar 0,7 g de composto. O eluente utilizado foi: 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{KNO}_3$  saturado (% V/V). Às fracções recolhidas, evaporou-se os solventes orgânicos, extraiu-se a fase aquosa basificada a  $\text{pH} > 12$  para diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foi, no entanto, novamente verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto continuava impuro.

Foram obtidos no final 0,17 g de composto impuro.

## 1.3.3.4 A323A

Tetracloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N3-[2-(3-[(9-antrilmetil)amino]propil)amino]etil]-1,3-propanodiamina

Tetracloridrato de 3,7,10,14-tetraaza-1,16(9)-diantracena-hexadecafano

Síntese

Dissolveram-se N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilenodiamina (0,55 ml, 3 mmol) e 9-antracencarboxaldeído (1,36 g, 6,6 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $CaCl_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,5 g, 66 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo.

Tendo-se verificado por espectroscopia  $^1H$  RMN que o composto estava impuro, procedeu-se à sua purificação, sendo para tal redissolvido em água a  $pH > 12$  e extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporado para dar a amina livre na forma de um óleo castanho, que foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o

precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foi, no entanto, novamente verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto continuava impuro.

Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica sob pressão, tendo-se usado 50 g de sílica para separar 0,7 g de composto. O eluente utilizado foi: 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{KNO}_3$  saturado (% V/V). Às fracções recolhidas, evaporou-se os solventes orgânicos, extraiu-se a fase aquosa posta a  $\text{pH} > 12$  para diclorometano ( $3 \times 30$  ml), a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi então dissolvida em etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, não se tendo no entanto conseguido recolher composto.

## 1.4 Família de derivados de naftaleno

### 1.4.1 Introdução

#### Síntese

A síntese procede-se do modo usual, sem cuidados de especial. O 1-naftaldeído é solúvel em etanol absoluto, não sendo por isso necessário adicionar solventes clorados.

#### Análise dos espectros de $^1\text{H}$ RMN (exemplificada para o composto N2L)

Os compostos desta família com um único grupo naftaleno são suficientemente solúveis em  $\text{D}_2\text{O}$  ácida para permitir traçar um espectro do cloridrato dissolvido neste solvente. Pode-se também dissolver a amina livre em  $\text{CDCl}_3$  (o que implica uma extração prévia do cloridrato de água a  $\text{pH} > 12$  para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , secagem do solvente orgânico, sua filtração e evaporação à secura).

Em seguida, apresenta-se um espectro do composto N2L em  $\text{D}_2\text{O}$ .

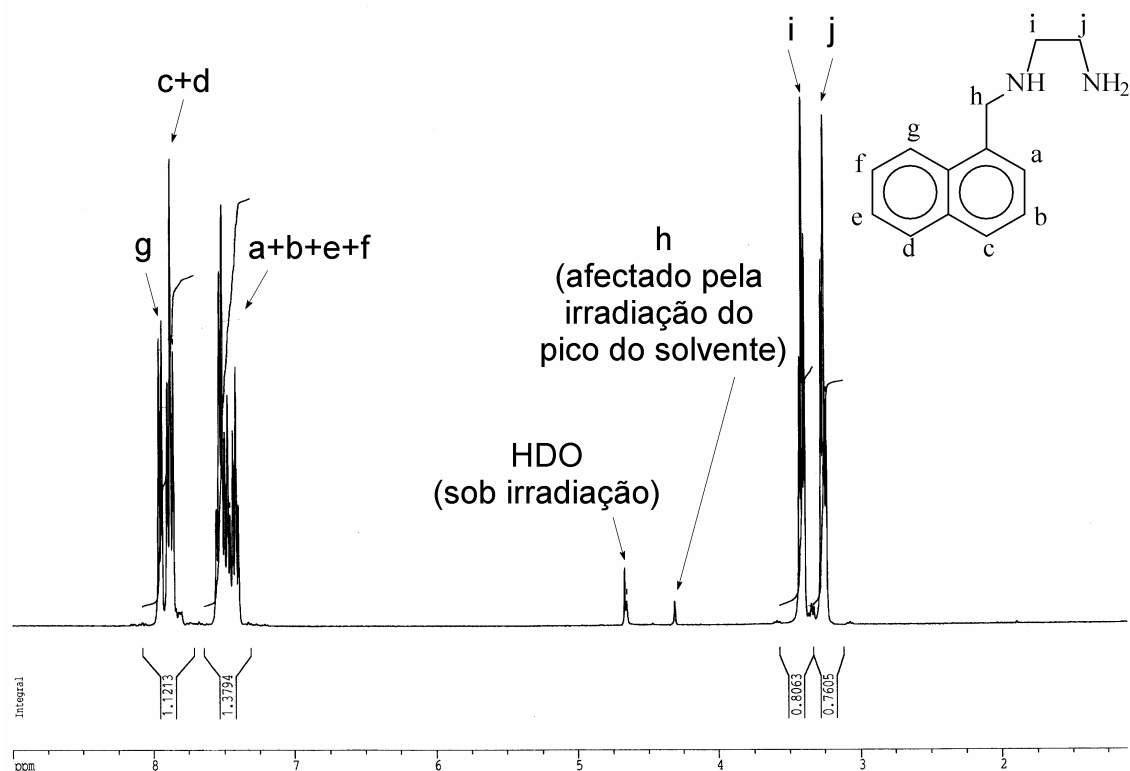


Figura 1.7: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto N2L em  $\text{D}_2\text{O}$  acidificada.

Os prótons  $\text{H}_h$  são dois prótons magneticamente equivalentes, sem prótons vicinais com quem acoplar, cujo sinal aparecerá deslocado para campos mais baixos relativamente ao normal num grupo  $\text{CH}_2$  devido à vizinhança de um anel aromático e de um grupo amina. O sinal destes prótons corresponderá assim ao singuleto isolado a cerca de 4,2 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) ou 4,3 ppm ( $\text{D}_2\text{O}$ ). O pico do solvente em  $\text{D}_2\text{O}$ , a 4,79 ppm, pode no entanto ser bastante largo se o solvente estiver contaminado com muita  $\text{H}_2\text{O}$ , e interferir com este sinal. A sua irradiação para melhor aquisição do resto do espectro pode também interferir com ele.

Relativamente aos sinais dos prótons dos carbonos da cadeia de poliamina, aqui  $\text{H}_i$  e  $\text{H}_j$ , estarão deslocados para campos mais baixos que o normal para grupos  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  entre 2 e 3 ppm em  $\text{CDCl}_3$  ou entre 2,5 e 3,5 em  $\text{D}_2\text{O}$  pD < 2) devido à vizinhança com um grupo amina. A única exceção a esta regra são os prótons em carbonos centrais de grupos propileno, que aparecerão entre 1,5 e 2 ppm.

Em relação aos prótons aromáticos, verificou-se num espectro NOESY que  $\text{H}_h$  interage, na zona aromática, com um sinal a 7,50 ppm e outro a 8,15 ppm, que deverão ser, pela estrutura da molécula,  $\text{H}_a$  ou  $\text{H}_g$ . Tendo em conta o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do 1-metilnaftaleno ou da ((1-naftil)metil)amina,[46] bem como os acoplamentos verificados nos espectros COSY e NOESY do N2L em  $\text{CDCl}_3$ , conclui-se que  $\text{H}_g$  é o sinal a 8,15 ppm, e  $\text{H}_a$  o sinal a 7,50 ppm, e chega-se também à seguinte atribuição de sinais da zona aromática:

$\text{CDCl}_3$  (amina livre):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7,43 (t,  $\text{H}_b$ ); 7,47 (d,  $\text{H}_a$ ); 7,50 (m,  $\text{H}_e$ ); 7,54 (m,  $\text{H}_f$ ); 7,77 (d,  $\text{H}_c$ ); 7,86 (d,  $\text{H}_d$ ); 8,13 (d,  $\text{H}_g$ ); Todos os sinais correspondem a 1 H.

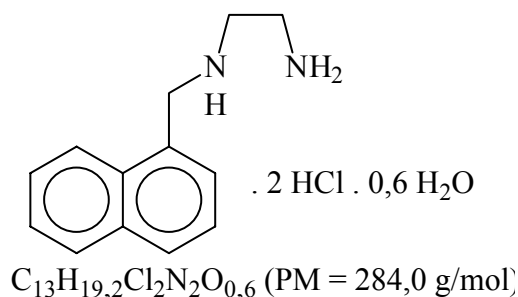
$\text{D}_2\text{O}$  pD < 2:  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 7,40-7,56 (m, 4H,  $\text{H}_a + \text{H}_b + \text{H}_e + \text{H}_f$ ); 7,88 (m, 2H,  $\text{H}_c + \text{H}_d$ ); 8,13 (d, 1H,  $\text{H}_g$ );

## 1.4.2 Compostos sintetizados com bom grau de pureza

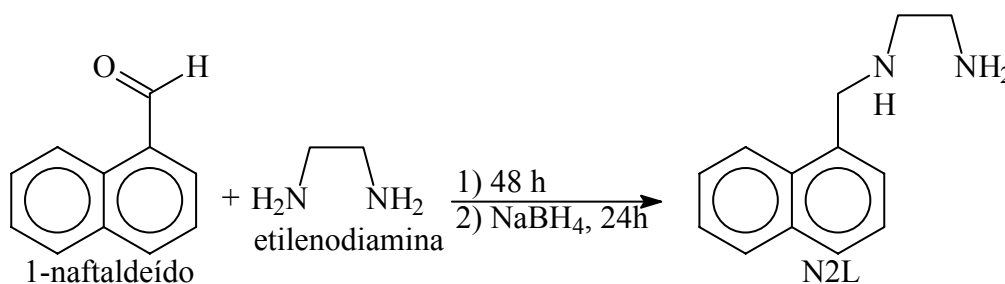
### 1.4.2.1 N2L

Dicloridrato de N1-(1-naftilmetil)-1,2-etanodiamina

Dicloridrato de 3,6-diaza-1(1)-naftalena-hexafano



### Síntese



Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,82 ml, 6,0 mmol) e etilenodiamina previamente destilada (2,0 ml, 30 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,2 g, 60 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa,

lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó branco. Foram obtidos no final 1,29 g (4,54 mmol) de  $N_2L \cdot 2HCl \cdot 0,6H_2O$  (rendimento de 76%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água a pH ácido, etanol; pouco solúvel em água a pH básico.

Cloridrato solúvel em água a pH ácido, DMSO; pouco solúvel em água a pH básico; insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

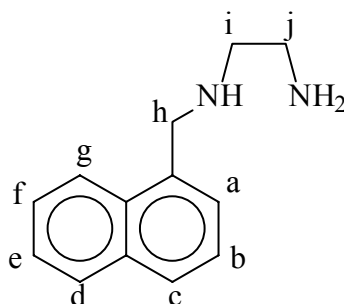
Análise elementar para  $C_{13}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot 0,6H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 55,29 (54,98); %H 6,64 (6,81); %N 9,49 (9,86);

Ponto de fusão: 240-245°C

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de qualquer banda a 1640-1620  $cm^{-1}$ , característica do grupo  $C=N$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685  $cm^{-1}$ , característico do grupo  $C=O$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.[48]

$^1H$  RMN (400 MHz):  $D_2O$ ,  $pD < 2$ :  $\delta_H$  (ppm): 3,26 (2H, t,  $J = 7,0$  Hz,  $H_j$ ), 3,41 (2H, t,  $J = 7,2$  Hz,  $H_i$ ), 4,31 (2H, s,  $H_h$ ), 7,42 (1H, t,  $J = 7,6$  Hz,  $H_b$ ), 7,48 (1H, t,  $J = 7,4$  Hz,  $H_e$ ), 7,50-7,55 (2H, m,  $H_a+H_f$ ) 7,85-7,90 (2H, m,  $H_c+H_d$ ), 7,95 (1H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_g$ ).

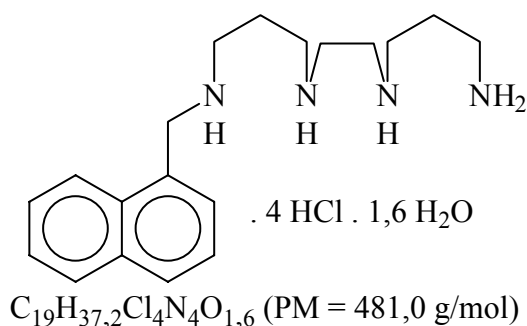
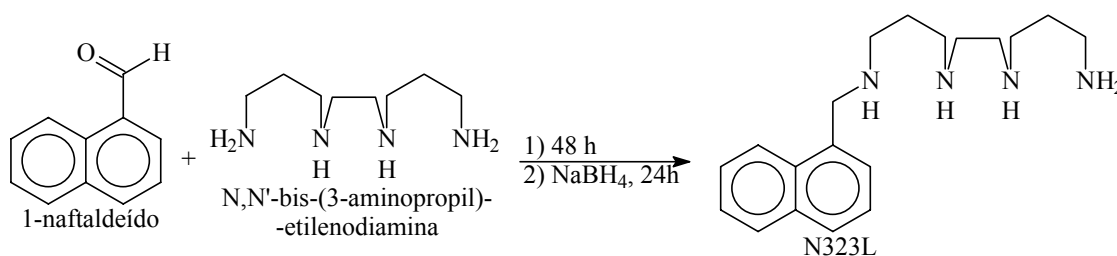
$CDCl_3$  (amina livre):  $\delta_H$  (ppm): 2,79-2,86 (4H, m,  $H_i + H_j$ ), 4,25 (2H, s,  $H_h$ ), 7,41-7,56 (4H, m,  $H_a + H_b + H_e + H_f$ ) 7,77 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz,  $H_c$ ), 7,86 (1H, d,  $J = 7,6$  Hz,  $H_d$ ), 8,14 (1H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_g$ ).



## 1.4.2.2 N323L

Tetracloridrato de N1-{2-[(3-aminopropil)amino]etil}-N3-(1-naftilmetil)-1,3-propanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(1)-naftalenonafano

Síntese

Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,82 ml, 6,0 mmol) e N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilenodiamina (5,5 ml, 30 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,2 g, 60 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó branco. Foram obtidos no final 2,21 g (4,59 mmol) de N323L.4HCl.1,6H<sub>2</sub>O (rendimento de 77%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (qualquer pH), etanol;

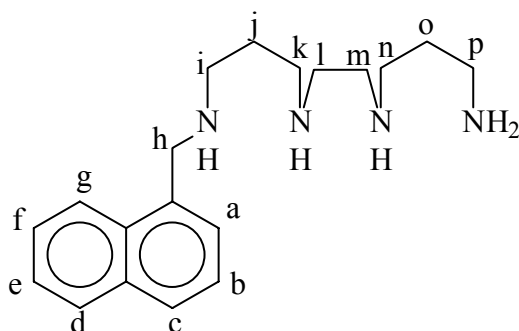
Cloridrato solúvel em água (qualquer pH), pouco solúvel em DMSO, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

Análise elementar para  $C_{19}H_{30}N_4 \cdot 4HCl \cdot 1,6H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 46,18 (46,65); %H 7,71 (7,67); %N 11,96 (11,45);

Ponto de fusão: 275-280°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de bandas a  $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ , características do grupo  $C=N$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a  $1710-1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $C=O$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

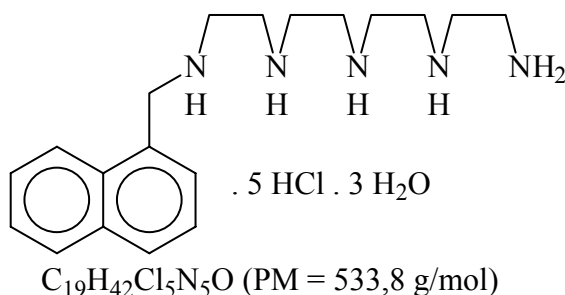
$^1H$  RMN (400 MHz):  $D_2O$ ,  $pD < 2$ :  $\delta_H$  (ppm): 1,78-1,83 (4H, m,  $H_j + H_o$ ), 2,81 (2H, t,  $J = 7,6$  Hz,  $H_p$ ), 2,92-3,03 (6H, m,  $H_i + H_k + H_n$ ) 3,20 (4H, s,  $H_l + H_m$ ), 4,46 (2H, s,  $H_h$ ), 7,27 (1H, t,  $J = 7,6$  Hz,  $H_b$ ), 7,33 (1H, t,  $J = 7,4$  Hz,  $H_e$ ), 7,37-7,42 (2H, m,  $H_a + H_f$ ), 7,73 (2H, m,  $H_c + H_d$ ) 7,81 (1H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_g$ ).



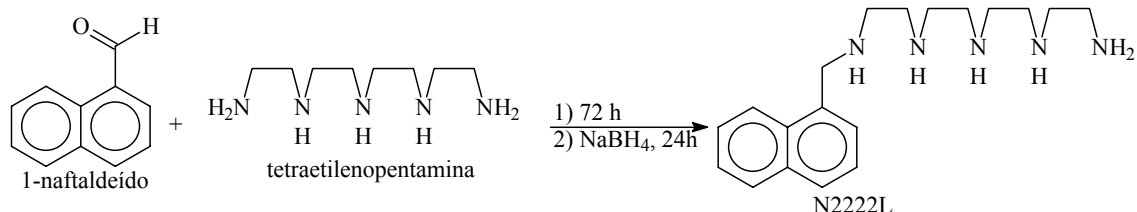
### 1.4.2.3 N2222L

Pentacloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-[2-((1-naftilmetil)amino)etil]amino)etil]-1,2-etanodiamina

Pentacloridrato de 3,6,9,12,15-pentaaza-1(1)-naftalenapentadecafano



### Síntese



Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,41 ml, 3,0 mmol) e tetraetilenopentamina (2,8 ml, 15 mmol) em 60 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 72h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,1 g, 30 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó branco.

Tendo-se verificado por espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro, tentou-se a sua recristalização por dissolução na mínima quantidade água acidificada com HCl a  $\text{pH} < 1$  e adicionando acetona, tendo precipitado composto na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó branco.

Foram obtidos no final 0,55 g (1,03 mmol) de  $\text{N2222L} \cdot 5\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (rendimento de 34%).

**Solubilidade:** Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (qualquer pH), etanol;

Cloridrato solúvel em água (qualquer pH), pouco solúvel em DMSO, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

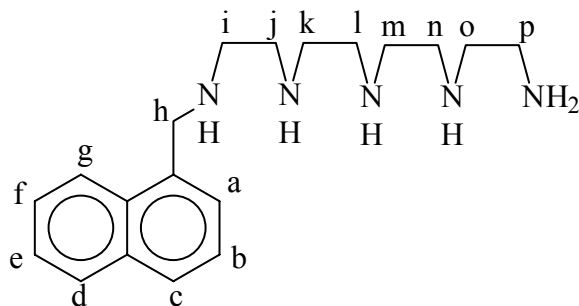
**Análise elementar** para  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_5 \cdot 5\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [experimental (teórico)]: %C 40,56 (40,33); %H 7,53 (7,48); %N 12,08 (12,37);

**Ponto de fusão:** 230-235°C

**IV (pastilha de KBr):** Verifica-se a ausência de bandas a  $1640\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ , características do grupo  $\text{C}=\text{N}$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não

se verifica também nenhum sinal a  $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

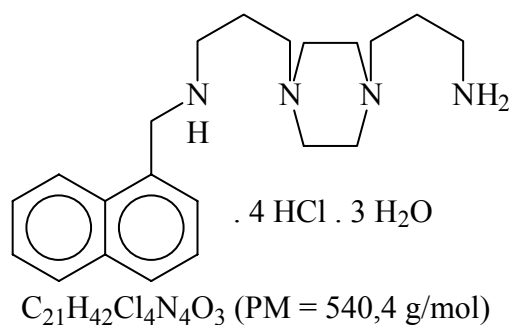
$^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pD} < 2$ :  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 2,95-3,42 (16H, m,  $\text{H}_i - \text{H}_p$ ), 4,38 (2H, s,  $\text{H}_h$ ), 7,14 (1H, t,  $J = 7,6\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_b$ ), 7,20 (1H, t,  $J = 7,4\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_e$ ), 7,23-7,30 (2H, m,  $\text{H}_a + \text{H}_f$ ), 7,59 (2H, m,  $\text{H}_c + \text{H}_d$ ) 7,68 (1H, d,  $J = 8,4\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_g$ ).



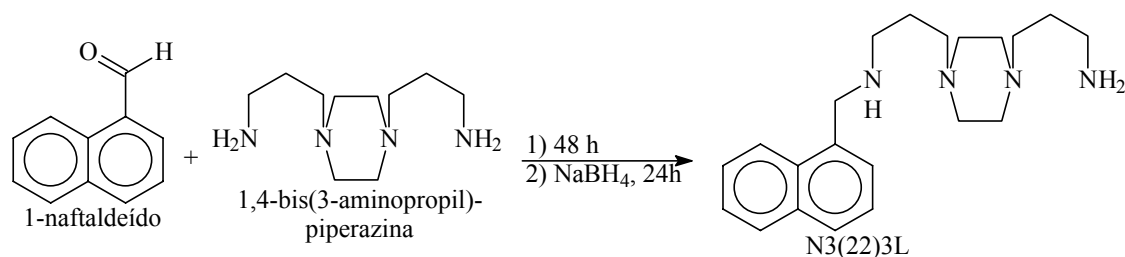
#### 1.4.2.4 N3(22)3L

Tetracloridrato de N1-(1-naftilmetil)-3-[4-(3-aminopropil)piperazino]-1-propanamina

Tetracloridrato de 3,11-diaza-7(1,4)-piperazina-1(1)-naftalenaundecafano



#### Síntese



Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,89 ml, 6,5 mmol) e 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina (6,4 ml, 31 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,3 g, 63 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente

a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano (3 × 30 ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó branco. Foram obtidos no final 1,50 g (2,78 mmol) de N3(22)3L.4HCl.3H<sub>2</sub>O (rendimento de 43%).

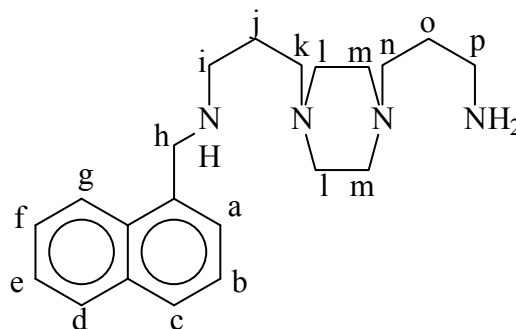
**Solubilidade:** Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (qualquer pH), etanol;

Cloridrato solúvel em água (qualquer pH), pouco solúvel em DMSO, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

**Análise elementar** para C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>.4HCl.3H<sub>2</sub>O [experimental (teórico)]: %C 46,62 (46,67); %H 7,84 (7,83); %N 10,27 (10,37);

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz):** D<sub>2</sub>O: δ<sub>H</sub> (ppm): 1,99-2,14 (4H, m, H<sub>o</sub> + H<sub>j</sub>), 2,97 (2H, t, J = 7,8 Hz, H<sub>p</sub>), 3,14 (2H, t, J = 8,0 Hz, H<sub>n</sub>), 3,19-3,27 (4H, m, H<sub>l</sub> + H<sub>k</sub>), 3,55 (8H, m, H<sub>l</sub> + H<sub>m</sub>), 4,58 (2H, s, H<sub>h</sub>), 7,42 (1H, t, J = 7,6 Hz, H<sub>b</sub>), 7,46-7,58 (3H, m, H<sub>a</sub> + H<sub>e</sub> + H<sub>f</sub>), 7,87 (1H, d, J = 7,6 Hz, H<sub>c</sub>), 7,88 (1H, d, J = 8,0 Hz, H<sub>d</sub>), 7,93 (1H, d, J = 8,4 Hz, H<sub>g</sub>).

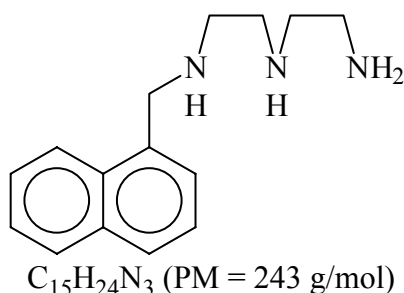
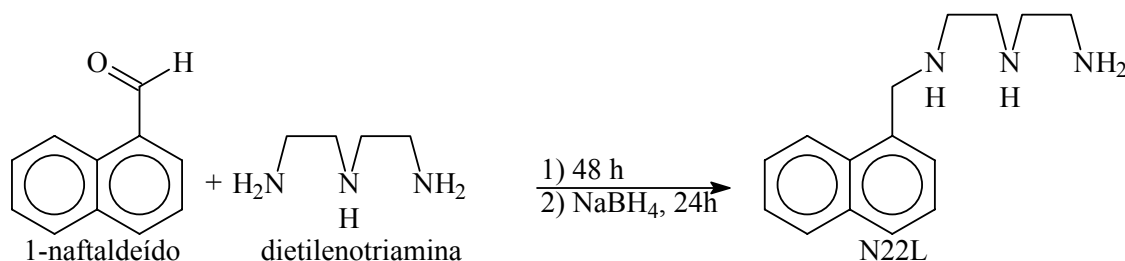
CDCl<sub>3</sub> (amina livre): δ<sub>H</sub> (ppm): 1,53 (2H, q, J = 9,4 Hz, H<sub>o</sub>), 1,66 (2H, q, J = 8,7 Hz, H<sub>j</sub>), 2,24-2,50 (12H, m, H<sub>l</sub> + H<sub>m</sub> + H<sub>n</sub> + H<sub>p</sub>), 2,65 (2H, t, J = 9,2 Hz, H<sub>k</sub>), 2,71 (2H, t, J = 9,4 Hz, H<sub>i</sub>), 4,14 (2H, s, H<sub>h</sub>), 7,33-7,45 (4H, m, H<sub>a</sub> + H<sub>b</sub> + H<sub>e</sub> + H<sub>f</sub>), 7,68 (1H, d, J = 10,8 Hz, H<sub>c</sub>), 7,78 (1H, d, J = 10,0 Hz, H<sub>d</sub>), 8,02 (1H, d, J = 10,8 Hz, H<sub>g</sub>).



**1.4.2.5 N22L (amina livre)**

1-(2-aminoetil)-N2-(1-naftilmetil)-1,2-etanodiamina

3,6,9-triaza-1(1)-naftalenanonafano

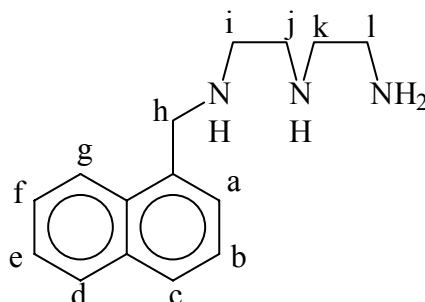
Síntese

Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,86 ml, 6,3 mmol) e dietilenotriamina previamente destilada (3,3 ml, 31 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,2 g, 60 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. O óleo foi seco sob alto vácuo. Verificou-se por  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava razoavelmente puro. Foram obtidos no final 1,27 g (4,54 mmol) de composto. O rendimento da reacção foi de 83%.

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água (pH ácido), etanol; pouco solúvel em água a pH básico.

Análise elementar: Não foi efectuada.

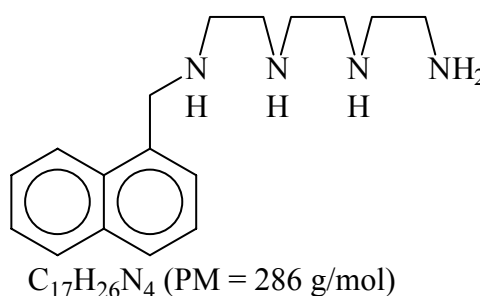
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz):  $\text{CDCl}_3$  (amina livre):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 2,52 (2H, t,  $\text{H}_i$ ), 2,62-2,70 (4H, m,  $\text{H}_j + \text{H}_k$ ), 2,78 (2H, t,  $\text{H}_i$ ), 4,16 (2H, s,  $\text{H}_h$ ), 7,30-7,48 (4H, m,  $\text{H}_a + \text{H}_b + \text{H}_e + \text{H}_f$ ) 7,69 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz,  $\text{H}_c$ ), 7,78 (1H, d,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{H}_d$ ), 8,05 (1H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $\text{H}_g$ ).



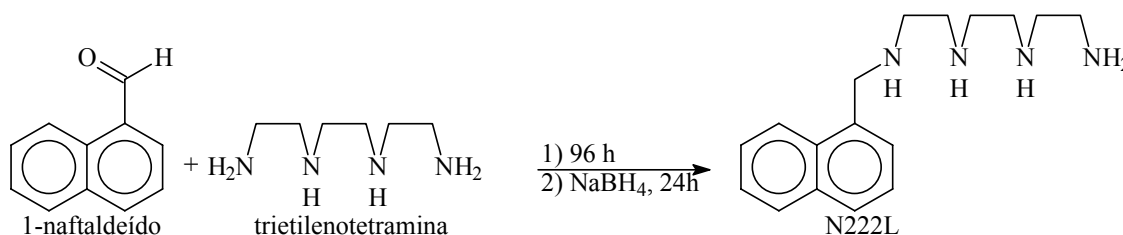
### 1.4.3 Compostos sintetizados com baixo grau de pureza

#### 1.4.3.1 N222L (amina livre)

N1-(2-aminoetil)-N2-{2-[(1-naftilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina  
3,6,9,12-tetraaza-1(1)-naftalenapentadecafano



#### Síntese



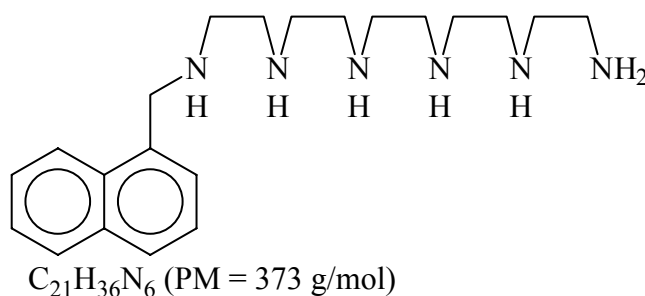
Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,84 ml, 6,1 mmol) e trietilenotetramina previamente destilada (4,45 ml, 30 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 96h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,2 g, 60 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água,

seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. O óleo foi seco sob alto vácuo, tendo-se verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro.

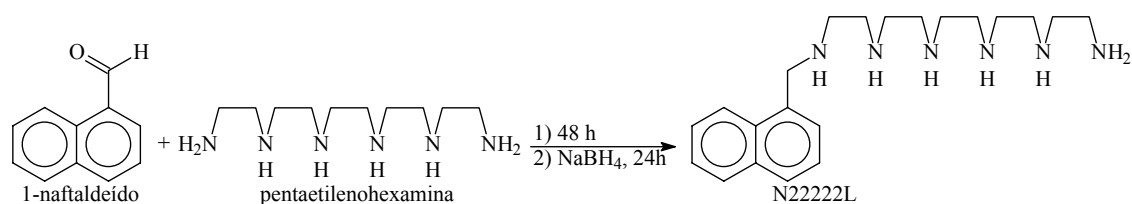
### 1.4.3.2 N22222L (amina livre)

(N1-(2-aminoetil)-N2-(2-{[2-(2-[(1-naftilmetil)amino]etil}amino)etil]amino}etil)-1,2-etanodiamina)

3,6,9,12,15,18-hexaaza-1(1)-naftalenaoctadecafano



### Síntese



Dissolveram-se 1-naftaldeído (0,94 ml, 6,9 mmol) e pentaetileno-hexamina (7,22 ml, 31 mmol) em 120 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (2,2 g, 60 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo amarelo. O óleo foi seco sob alto vácuo, tendo-se verificado por  $^1\text{H}$  RMN que o composto estava impuro.

## 1.5 Família de derivados de antraceno e naftaleno

### 1.5.1 Introdução

#### Síntese

A síntese procede-se pela condensação de uma poliamina já previamente funcionalizada com um dos fluoróforos com o aldeído do outro fluoróforo em ligeiro excesso (geralmente poliamina de antraceno com aldeído de naftaleno). A fraca solubilidade da imina e eventualmente da amina de partida (no caso das cadeias mais curtas) em etanol absoluto levou a que as reacções fossem levadas a cabo numa mistura de etanol e clorofórmio.

#### Análise dos espectros de $^1\text{H}$ RMN (exemplificada para o composto A2N)

Os compostos com dois fluoróforos não são, em geral, suficientemente solúveis em  $\text{D}_2\text{O}$  ácida para permitir traçar um espectro do cloridrato dissolvido neste solvente. Assim sendo, optou-se por traçar o espectro da amina livre em  $\text{CDCl}_3$  (o que implica uma extracção prévia do cloridrato de água a  $\text{pH} > 12$  para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , secagem do solvente orgânico, sua filtração e evaporação à secura).

A atribuição de sinais foi feita tendo em conta as atribuições feitas para os compostos apenas com um naftaleno e apenas com um antraceno, já que aqui é de esperar sinais de ambos os grupos.

Apresenta-se em seguida o espectro obtido para um dos compostos desta família (A2N).

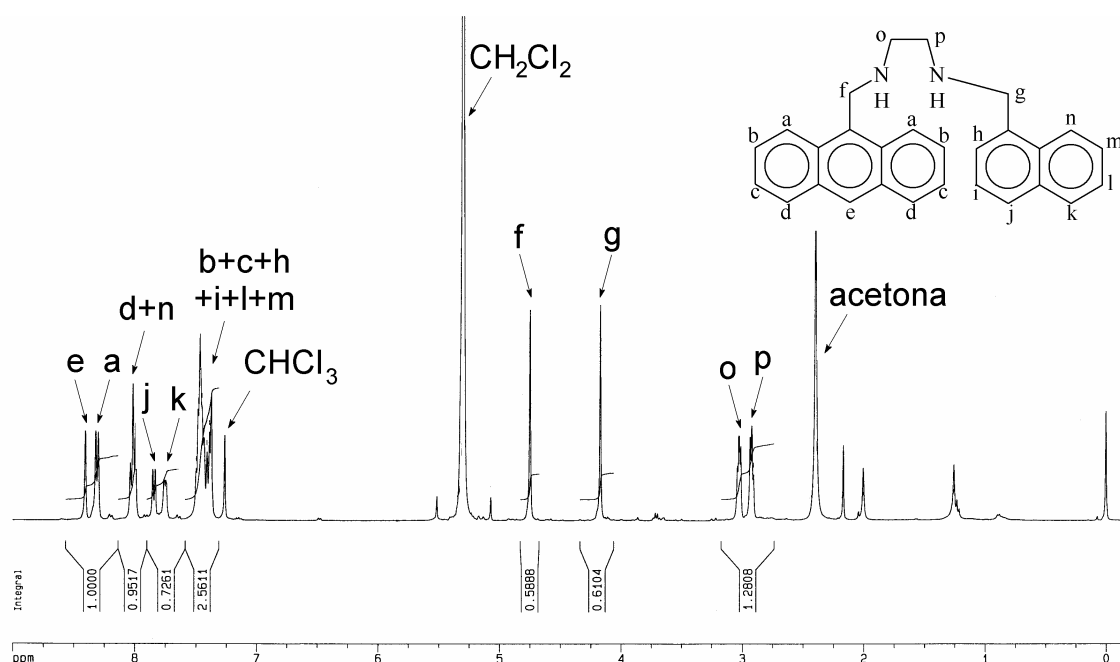


Figura 1.8: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto A2N em  $\text{CDCl}_3$ .

Teremos, neste caso, os sinais de  $H_f$  a 4,75 ppm e de  $H_g$  a 4,17 ppm, tendo a atribuição sido feita tendo em conta os desvios químicos dos prótons correspondentes a estes sinais nos espectros dos compostos apenas um grupo antraceno ou naftaleno.

Teremos os sinais da cadeia alifática como esperado a 2,5-3,0 ppm. Neste caso concreto (A2N), ambos estão muito próximos de 3, já que ambos sentem a influência do grupo aromático mais próximo, e eventualmente uma pequena influência do grupo aromático mais afastado. Foi atribuído a  $H_o$  o sinal a 3,03 ppm e a  $H_p$  a 2,92 ppm tendo em conta que, dado que o sinal de  $H_f$  se encontra mais desblindado que o de  $H_g$ , é de esperar que tal se continue a verificar nos prótons mais próximos da cadeia alifática.

Quanto aos sinais aromáticos, a atribuição foi a seguinte:

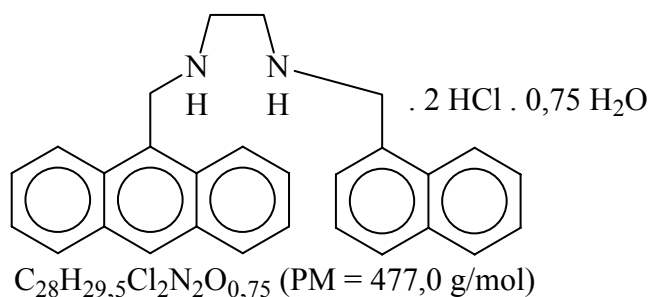
$\delta_H$  (ppm): 7,36-7,51 (8H, m,  $H_b + H_c + H_h + H_i + H_l + H_m$ ), 7,74-7,77 (1H, m,  $H_k$ ), 7,84 (1H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $H_j$ ), 7,99-8,04 (3H, m,  $H_d + H_n$ ), 8,31 (2H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_a$ ), 8,40 (1H, s,  $H_e$ ).

## 1.5.2 Compostos sintetizados com bom grau de pureza

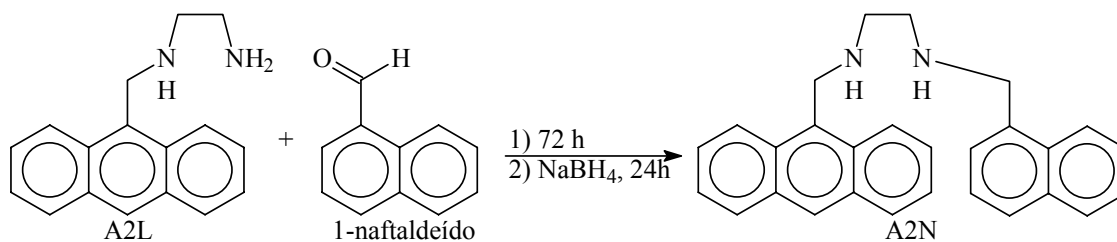
### 1.5.2.1 A2N

Dicloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-(1-naftilmetil)-1,2-etanodiamina

Dicloridrato de 3,6-diaza-1(9)-antracena-8(1)-naftalenoctafano



### Síntese



1,20 g (3,71 mmol) de dicloridrato de A2L foram dissolvidas em água a  $pH > 12$  e extraídas para diclorometano (3  $\times$  aprox. 30 ml), que foi posteriormente seco com sulfato de sódio

anidro, filtrado e o solvente evaporado à secura para dar origem ao óleo da amina livre. Este foi dissolvido em 75 ml de etanol absoluto e 50 ml de clorofórmio, juntamente com 0,6 ml (4,4 mmol) de 1-naftaldeído, sendo a mistura agitada num balão tapado com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  anidro durante 72 h. Procedeu-se então à redução da imina adicionando 1,7 g (44 mmol) de borohidreto de sódio e deixando a agitar durante 24 h.

Evaporou-se o solvente da mistura reaccional à secura, e transferiu-se o resíduo para uma ampola de extracção com aprox. 40 ml de água e 30 ml de diclorometano. Acidificou-se a fase aquosa com HCl 37% com vista à tentativa de separação do aldeído ou derivados que não tivessem reagido, o que se fez pela lavagem da fase aquosa com diclorometano (2×30 ml). Basificou-se a pH > 12 e extraiu-se com diclorometano (3 × 30 ml), tendo-se secado a fase orgânica recolhida com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente à secura, e dissolveu-se o óleo obtido em etanol absoluto ao qual se adicionou HCl 37%, não tendo ocorrido a precipitação de qualquer composto.

Tomou-se então o diclorometano obtido na lavagem da primeira fase aquosa ácida, que foi então seco com sulfato de sódio anidro. Filtrou-se e evaporou-se o solvente à secura, obtendo-se a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 0,31 g (0,65 mmol) de  $\text{A}_2\text{N} \cdot 2\text{HCl} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  (rendimento de 17%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; pouco solúvel em água a pH ácido, etanol; insolúvel em água a pH básico.

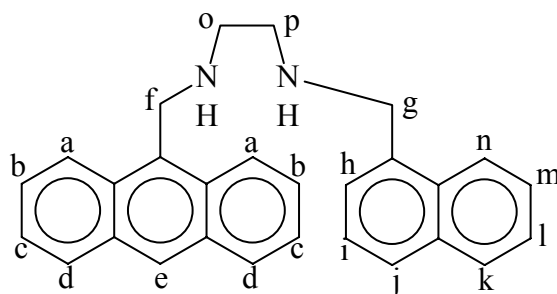
Cloridrato solúvel em DMSO, pouco solúvel em água a pH ácido, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol, água a pH básico.

Análise elementar para  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  [experimental (teórico)]: %C 70,41 (70,51); %H 6,05 (6,23); %N 5,82 (5,87);

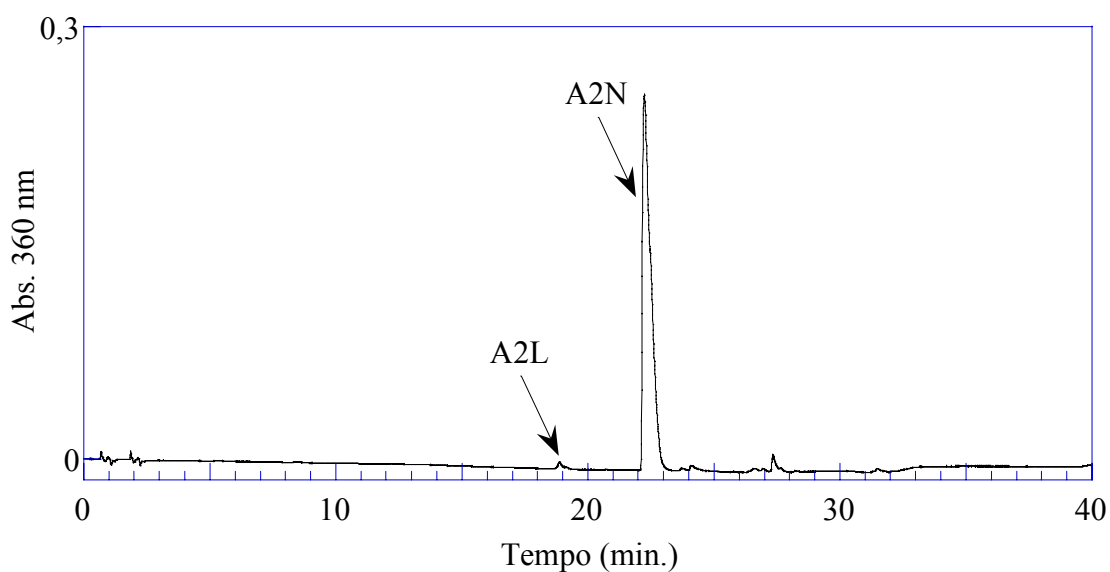
Ponto de fusão: 230-235°C com decomposição

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz),  $\text{CDCl}_3$  (amina livre):  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 2,92 (2H, t,  $J = 5,5$  Hz,  $\text{H}_p$ ), 3,03 (2H, t,  $J = 5,5$  Hz,  $\text{H}_o$ ), 4,17 (2H, s,  $\text{H}_g$ ), 4,75 (2H, s,  $\text{H}_f$ ), 7,36-7,51 (8H, m,  $\text{H}_b + \text{H}_c + \text{H}_h + \text{H}_i + \text{H}_l +$

$H_m$ ), 7,74-7,77 (1H, m,  $H_k$ ), 7,84 (1H, d,  $J = 7,9$  Hz,  $H_j$ ), 7,99-8,04 (3H, m,  $H_d + H_n$ ), 8,31 (2H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_a$ ), 8,40 (1H, s,  $H_e$ )



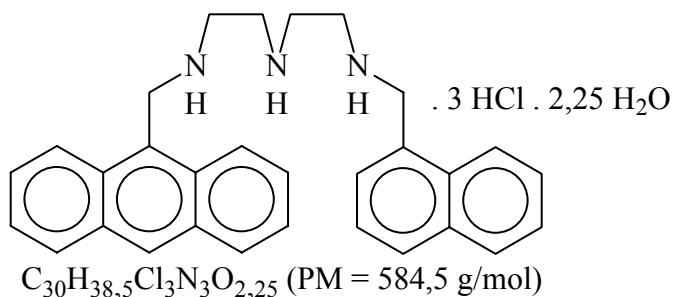
Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)

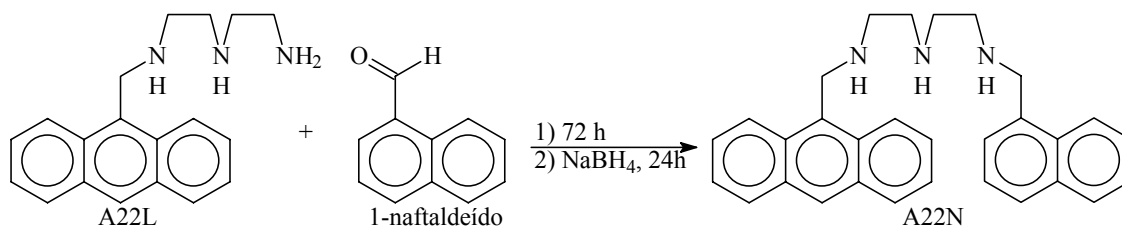


### 1.5.2.2 A22N

Tricloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-{2-[(1-naftilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(9)-antracena-11(1)-naftalenaundecafano



Síntese

1,43 g (3,55 mmol) de tricloridrato de A22L foram dissolvidas em água a pH > 12 e extraídas para diclorometano (3 × aprox. 30 ml), que foi posteriormente seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente evaporado à secura para dar origem ao óleo da amina livre. Este foi dissolvido em 75 ml de etanol absoluto e 50 ml de clorofórmio, juntamente com 0,6 ml (4,3 mmol) de 1-naftaldeído, sendo a mistura agitada num balão tapado com um tubo de CaCl<sub>2</sub> anidro durante 72 h. Procedeu-se então à redução da imina adicionando 1,6 g (43 mmol) de borohidreto de sódio e deixando a agitar durante 24 h.

Evaporou-se o solvente da mistura reaccional à secura, e transferiu-se o resíduo para uma ampola de extracção com aprox. 40 ml de água e 30 ml de diclorometano. Acidificou-se a fase aquosa com HCl 37% com vista à tentativa de separação do aldeído ou derivados que não tivessem reagido, o que se fez pela lavagem da fase aquosa com diclorometano (2×30 ml). Basificou-se a pH > 12 e extraiu-se com diclorometano (3 × 30 ml), tendo-se secado a fase orgânica recolhida com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente à secura, e dissolveu-se o óleo obtido em etanol absoluto ao qual se adicionou HCl 37%, não tendo ocorrido a precipitação de qualquer composto.

Tomou-se então o diclorometano obtido na lavagem da primeira fase aquosa ácida, que se secou com sulfato de sódio anidro, evaporou-se o solvente à secura, obtendo-se a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secando-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 0,45 g (0,77 mmol) de A22N.3HCl.2,25H<sub>2</sub>O (rendimento de 22%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; pouco solúvel em água a pH ácido, etanol; insolúvel em água a pH básico.

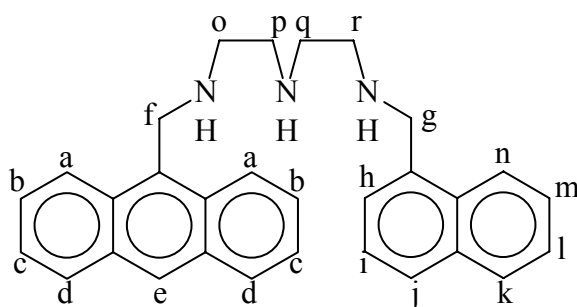
Cloridrato solúvel em DMSO, pouco solúvel em água a pH ácido, insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol, água a pH básico.

Análise elementar para  $C_{30}H_{31}N_3 \cdot 3HCl \cdot 2,25H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 61,67 (61,75); %H 6,33 (6,65); %N 7,07 (7,20);

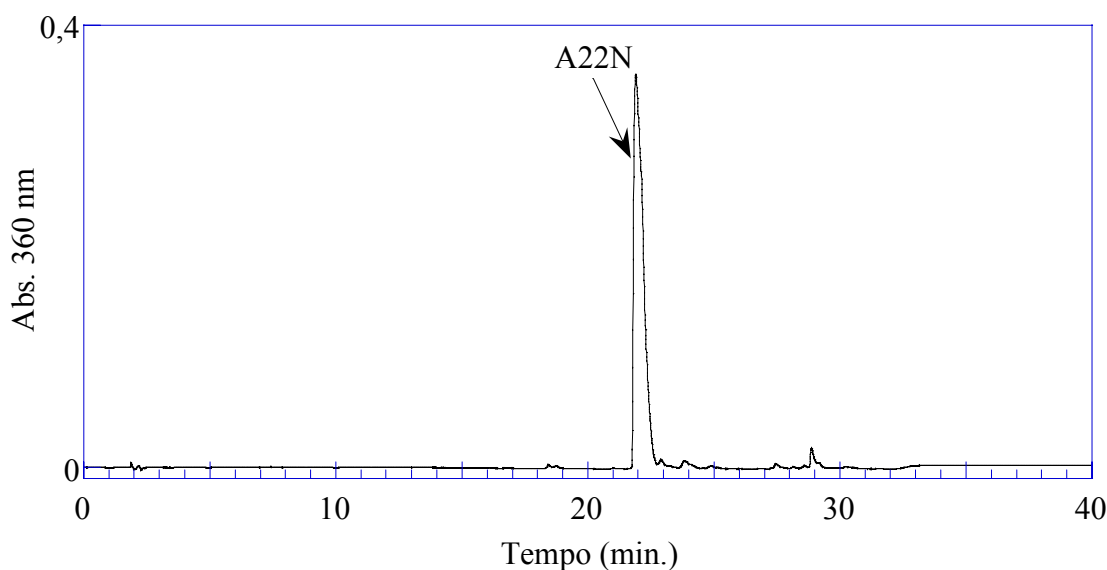
Ponto de fusão: 205-215°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de bandas a 1640-1620  $cm^{-1}$ , características do grupo C=N das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685  $cm^{-1}$ , característico do grupo C=O de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

$^1H$  RMN (400 MHz),  $CDCl_3$  (amina livre):  $\delta_H$  (ppm): 2,60-2,75 (4H, m,  $H_p + H_q$ ), 2,81 (2H, t,  $J = 5,7$  Hz,  $H_r$ ), 2,95 (2H, t,  $J = 5,7$  Hz,  $H_o$ ), 4,15 (2H, s,  $H_g$ ), 4,71 (2H, s,  $H_f$ ), 7,32-7,51 (8H, m,  $H_b + H_c + H_h + H_i + H_l + H_m$ ), 7,73 (1H, d,  $J = 7,8$  Hz,  $H_k$ ), 7,81 (1H, d,  $J = 8,3$  Hz,  $H_j$ ), 7,97-8,01 (3H, m,  $H_d + H_n$ ), 8,31 (2H, d,  $J = 8,4$  Hz,  $H_a$ ), 8,39 (1H, s,  $H_e$ )



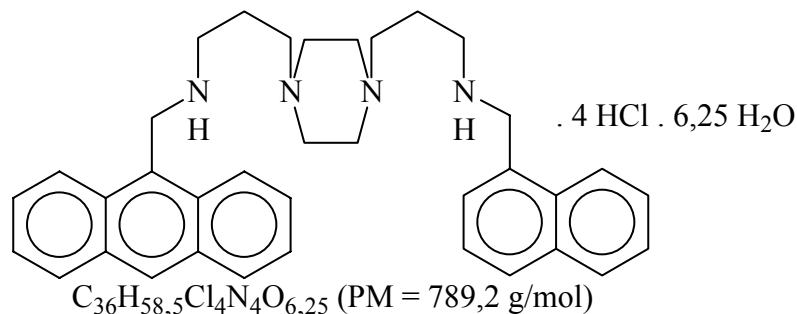
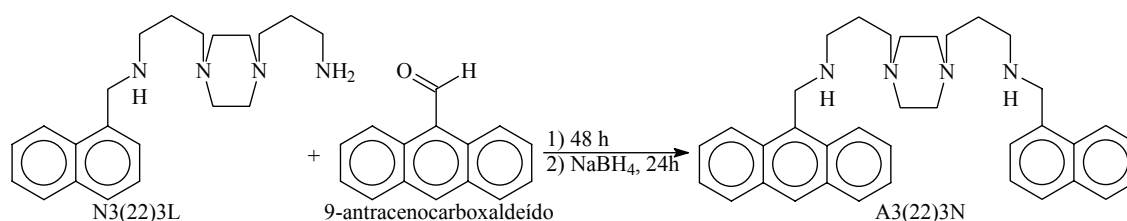
Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



## 1.5.2.3 A3(22)3N

Tetracloridrato de N1-(1-naftilmetil)-3-(4-{3-[(9-antrilmetil)amino]propil}piperazino)-1-propanamina

Tetracloridrato de 3,11-diaza-7(1,4)-piperazina-1(9)-antracena-13(1)-naftalenatrideca-fano

Síntese

Dissolveram-se 0,89 g (4,2 mmol) de 9-antracenoalaldeído em 100 ml de etanol absoluto + 100 ml de diclorometano. Essa solução foi adicionada gota a gota a uma solução de 1,2 g (3,5 mmol) de amina N3(22)3L desprotonada dissolvida em 50 ml de etanol absoluto, sob agitação, estando o sistema tapado com um tubo de  $\text{CaCl}_2$ . A mistura resultante foi mantida sob agitação durante 48 h num balão tapado com um tubo de  $\text{CaCl}_2$ . Procedeu-se posteriormente à redução da imina adicionando 1,3 g (35 mmol) de borohidreto de sódio e deixando a agitar durante 24 h.

Evaporou-se o solvente da mistura reaccional à secura, e transferiu-se o resíduo para uma ampola de extracção com aprox. 40 ml de água e 30 ml de diclorometano. Extraíu-se a fase aquosa a  $\text{pH} > 12$  com diclorometano ( $3 \times 30$  ml), tendo-se lavado posteriormente a fase orgânica recolhida com água, secado com sulfato de sódio anidro, filtrado e evaporado o solvente à secura, obtendo-se a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 1,53 g (1,94 mmol) de A3(22)3N.4HCl.6,25H<sub>2</sub>O (rendimento de 55%).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, água a pH ácido, etanol; pouco solúvel em água a pH básico.

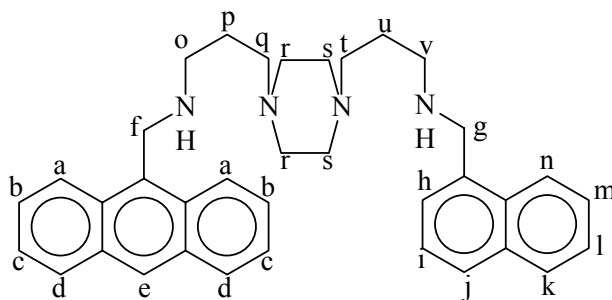
Cloridrato solúvel em água a pH ácido, DMSO; Pouco solúvel em água a pH básico; Insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol.

Análise elementar para  $C_{36}H_{42}N_4 \cdot 4HCl \cdot 6,25H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 54,77 (54,79); %H 6,88 (7,47); %N 7,29 (7,10);

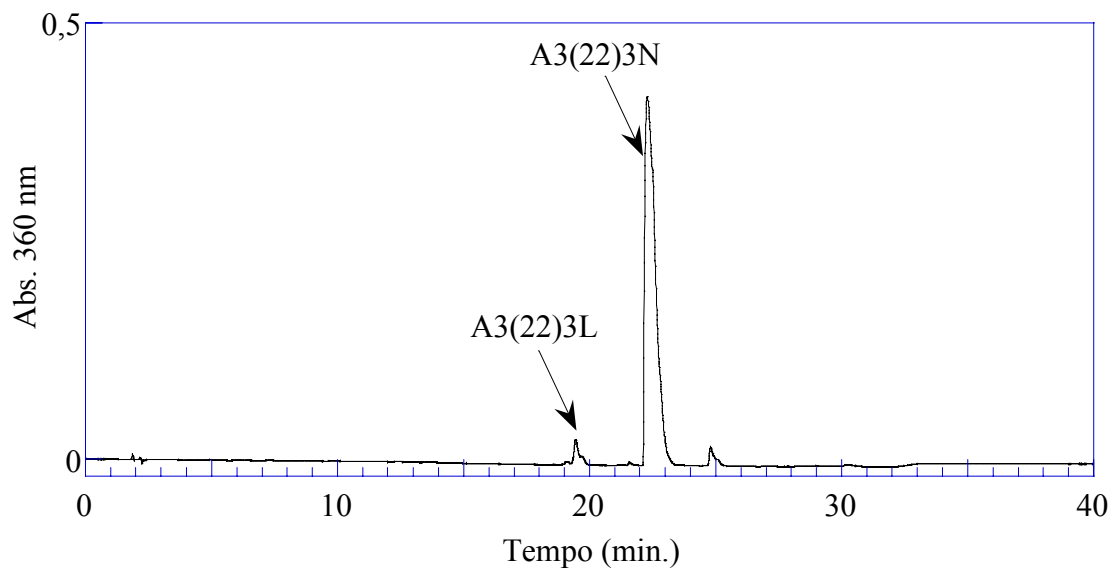
Ponto de fusão: 245-250°C com decomposição

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de uma banda a  $1640-1620\text{ cm}^{-1}$  suficientemente intensa para ser característica do grupo  $C=N$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a  $1710-1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $C=O$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz),  $D_2O$ :  $\delta_H$  (ppm): 1,90-2,04 (4H, m,  $H_p + H_u$ ), 2,97-3,40 (16H, m,  $H_q + H_r + H_s + H_t$ ), 4,55 (2H, s,  $H_g$ ), 4,75 (2H, s,  $H_f$ ), 7,34-7,53 (8H, m,  $H_b + H_c + H_h + H_i + H_l + H_m$ ), 7,76-7,91 (7H, m,  $H_a + H_d + H_j + H_k + H_n$ ), 8,16 (1H, s,  $H_e$ )



Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)

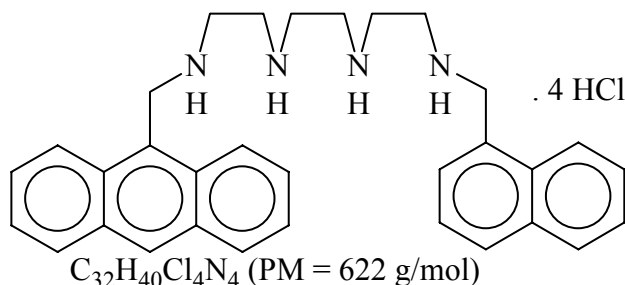


### 1.5.3 Compostos sintetizados com baixo grau de pureza

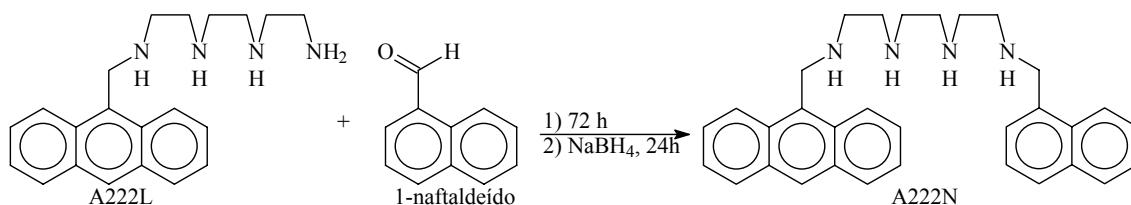
#### 1.5.3.1 A222N

Tetracloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-[2-({2-[(1-naftilmetil)amino]etil}amino)etil]-1,2-etanodiamina

Tetracloridrato de 3,6,9,12-tetraaza-1(9)-antracena-14(1)-naftalenatetradecafano



#### Síntese



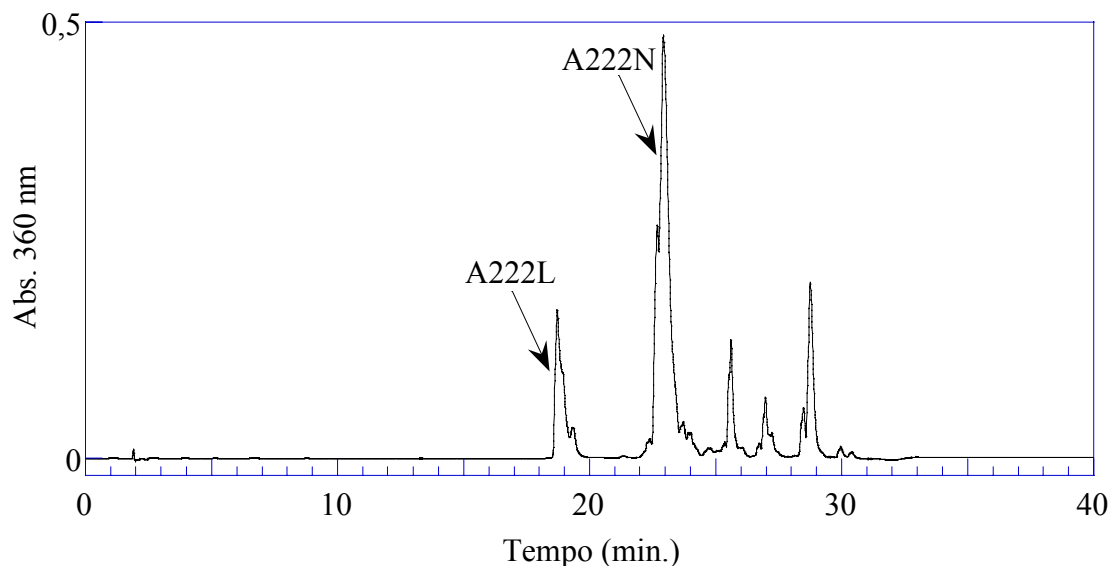
1,50 g (3,11 mmol) de tetracloridrato de A222L foram dissolvidas em água a pH > 12 e extraídas para diclorometano (3 × aprox. 30 ml), que foi posteriormente seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente evaporado à secura para dar origem ao óleo da amina livre. Este foi dissolvido em 75 ml de etanol absoluto e 75 ml de clorofórmio, juntamente com 0,47

ml (3,4 mmol) de 1-naftaldeído, sendo a mistura agitada num balão tapado com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  anidro durante 72 h. Procedeu-se então à redução da imina adicionando 1,2 g (31 mmol) de borohidreto de sódio e deixando a agitar durante 24 h.

Evaporou-se o solvente da mistura reaccional à secura, e transferiu-se o resíduo para uma ampola de extracção com aproximadamente 40 ml de água e 30 ml de diclorometano. Extraíu-se a fase aquosa com  $3 \times 30$  ml de diclorometano, recolhendo-se a fase orgânica que foi depois lavada com 30 ml de água e posteriormente seca com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente à secura, obtendo-se a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Deixou-se repousar a  $-10^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secando-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo, que se verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que estava impuro.

Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica sob pressão, tendo-se usado 50 g de sílica para separar 0,45 g de composto. Os eluentes utilizados foram, por ordem de aplicação: Acetona; 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3,3 g/l  $\text{KNO}_3$ ; 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{KNO}_3$  saturado (% V/V). A coluna foi seguida recorrendo a CCF com placas de sílica-gel e usando 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{KNO}_3$  saturado como eluente. As fracções recolhidas foram juntas e evaporou-se os solventes orgânicos. Extraíu-se a fase aquosa posta a  $\text{pH} > 12$  para diclorometano ( $3 \times 30$  ml), a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi então dissolvida em etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando com etanol absoluto até sair o ácido em excesso e posteriormente com éter dietílico. Secou-se o composto recolhido em alto vácuo, obtendo-se 0,10 g de um composto amarelo que se verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que estava impuro.

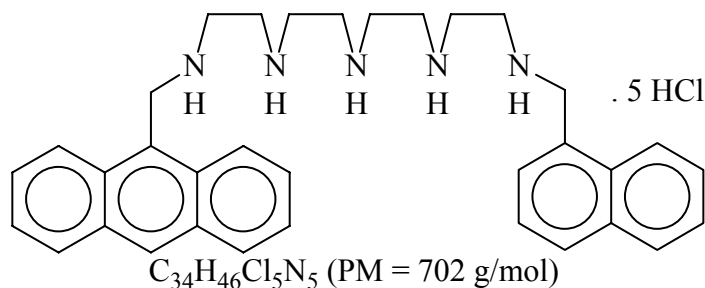
Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



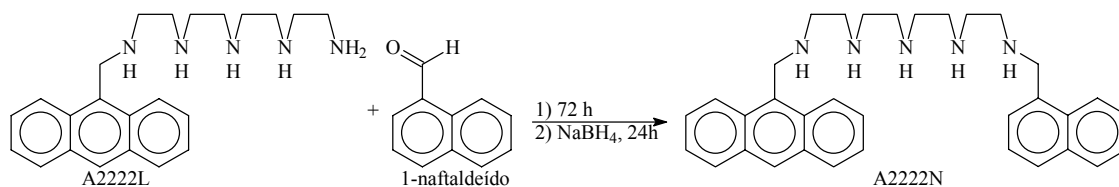
### 1.3.5.2 A2222N

Pentacloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-(2-{{2-[(1-naftilmetil)amino]etil} amino} etil]amino} etil)-1,2-etanodiamina

Pentacloridrato de 3,6,9,12,15-pentaaza-1(9)-antracena-17(1)-naftalenaheptadecafano



### Síntese



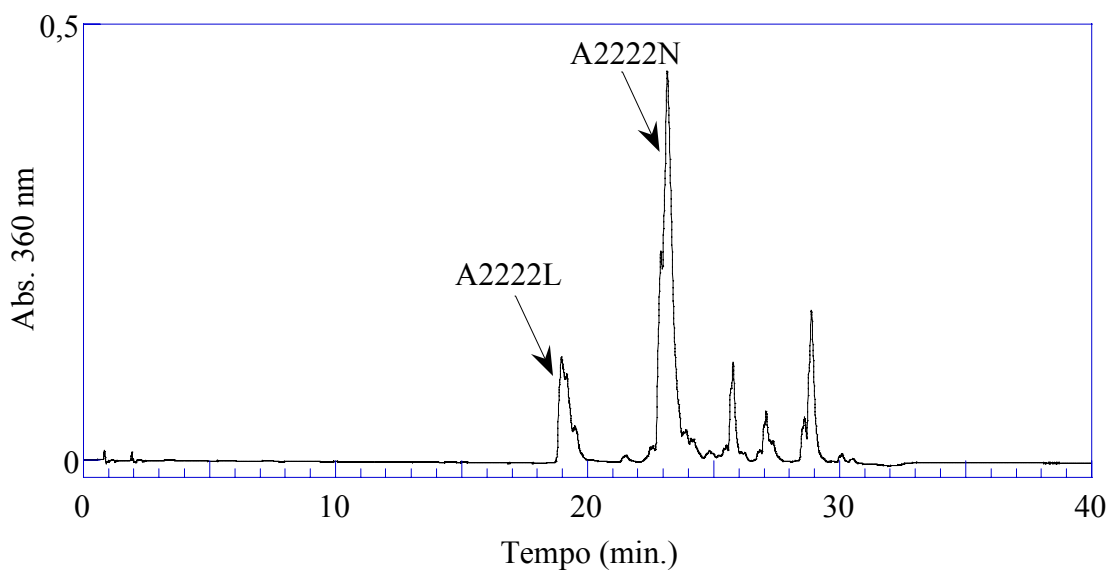
1,94 g (3,45 mmol) de pentacloridrato de A2222L foram dissolvidas em água a pH > 12 e extraídas para diclorometano (3 × 30 ml), que foi posteriormente seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente evaporado à secura para dar origem ao óleo da amina livre. Este foi dissolvido em 90 ml de etanol absoluto e 90 ml de clorofórmio, juntamente com 0,52 ml

(3,8 mmol) de 1-naftaldeído, sendo a mistura agitada num balão tapado com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  anidro durante 72 h. Procedeu-se então à redução da imina adicionando 1,4 g (38 mmol) de borohidreto de sódio e deixando a agitar durante 24 h.

Evaporou-se o solvente da mistura reaccional à secura, e transferiu-se o resíduo para uma ampola de extracção com 40 ml de água e 30 ml de diclorometano. Extraíu-se a fase aquosa com  $3 \times 30$  ml de diclorometano, recolhendo-se a fase orgânica que foi depois lavada com 30 ml de água e posteriormente seca com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente à secura, obtendo-se a amina livre na forma de um óleo castanho. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Deixou-se repousar a  $-10^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se o produto obtido sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo, que se verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que estava impuro.

Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica sob pressão, tendo-se usado 70 g de sílica para separar 1 g de composto. O eluente utilizado foi: 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{KNO}_3$  saturado (% V/V). A coluna foi seguida recorrendo a CCF com placas de sílica-gel e usando o mesmo eluente. Às fracções recolhidas, foram evaporados os solventes orgânicos, e extraíu-se a fase aquosa posta a  $\text{pH} > 12$  para diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente evaporando para dar a amina livre na forma de um óleo castanho, que foi então dissolvida em etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando com etanol absoluto até sair o ácido em excesso e posteriormente com éter dietílico. Secou-se o composto recolhido em alto vácuo, obtendo-se 0,21 g de um composto amarelo que se verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que estava impuro.

Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



## 1.6 Família de derivados de pireno

### 1.6.1 Introdução

#### Síntese

A síntese segue o processo habitual, usando uma mistura de etanol absoluto e clorofórmio no solvente da reacção devido à pouca solubilidade do 1-pirenocarboxaldeído e das iminas dos compostos com cadeias mais pequenas em etanol absoluto. As reacções foram feitas ao abrigo da luz.

#### Análise dos espectros de $^1\text{H}$ RMN (exemplificada para o composto P22L)

Como quase nenhum dos compostos sintetizados desta família é razoavelmente solúvel em água ácida, os espectros foram feitos em  $\text{CDCl}_3$  a partir da amina livre (o que implica uma extracção prévia do cloridrato de água a  $\text{pH} > 12$  para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , secagem do solvente orgânico, sua filtração e evaporação à secura).

Apresenta-se em seguida o espectro de  $^1\text{H}$  RMN obtido para o composto P22L.

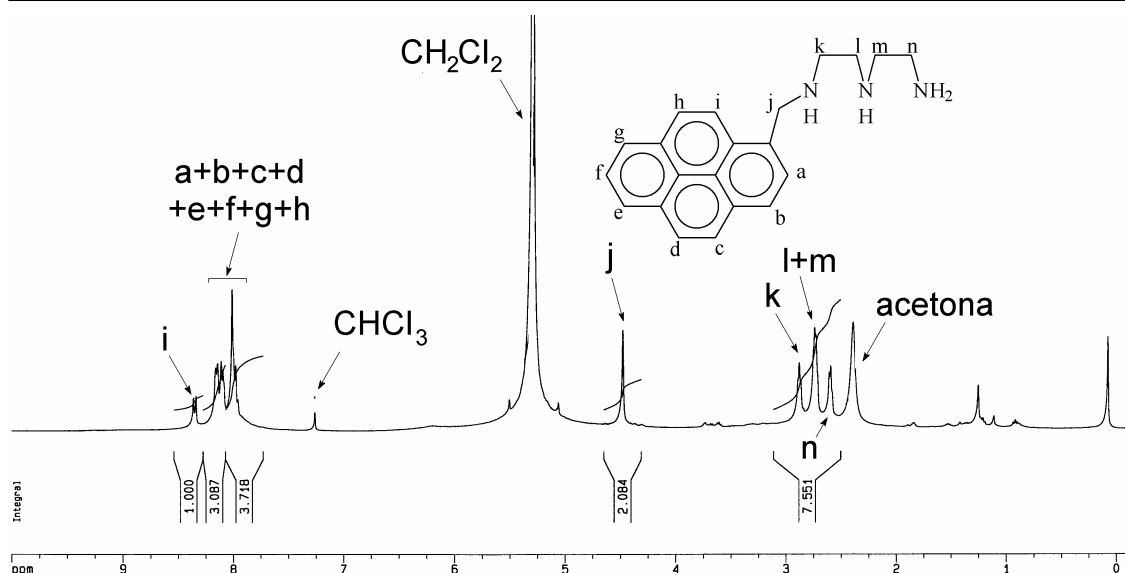


Figura 1.9: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto P22L em  $\text{CDCl}_3$ .

A ressonância devida aos prótons  $\text{H}_j$ , dois prótons magneticamente equivalentes, sem prótons vicinais com quem acoplar, e de ressonância deslocada para campos mais baixos relativamente ao normal num grupo  $\text{CH}_2$  devido à vizinhança do grupo pireno e de um grupo amina, corresponde ao singuleto que aparece a cerca de 4,7 ppm.

Relativamente aos prótons dos carbonos da cadeia de poliamina, aqui  $\text{H}_k$  a  $\text{H}_n$ , os seus sinais estarão deslocados para campos mais baixos que o normal para grupos  $\text{CH}_2$  ( $\delta$  entre 2 e 3 ppm em  $\text{CDCl}_3$  devido à vizinhança com um grupo amina, sendo o grupo  $\text{CH}_2$  da cadeia mais próximo do grupo pireno ainda um pouco influenciados pela presença deste, e aparecendo por isso a um campo um pouco mais baixo. Confirmou-se por NOESY que este sinal, a 2,88 ppm, interage com  $\text{H}_j$ , logo corresponde de facto a  $\text{H}_k$ , e pelos acoplamentos do espectro COSY que  $\text{H}_l$  e  $\text{H}_m$  aparecem juntos a 2,73 ppm e  $\text{H}_n$  aparece a 2,60 ppm.

Em relação aos prótons aromáticos, verificou-se num espectro NOESY que  $\text{H}_j$  interage, na zona aromática, com um sinal a 8,0 ppm e outro a 8,35 ppm, que deverão ser, pela estrutura da molécula,  $\text{H}_a$  ou  $\text{H}_i$ . Tendo em conta o espectro de  $^1\text{H}$  RMN do pireno,[46] onde se verifica que o próton correspondente a  $\text{H}_a$  aparece a campos mais altos do que  $\text{H}_i$ , e que na posição vicinal a  $\text{H}_a$  aparece um grupo  $\text{CH}_2$ , o que deverá contribuir para que este sinal se desloque para campos ainda mais altos por efeitos indutivo e de hiperconjugação, sem afectar significativamente o sinal de  $\text{H}_i$ , atribui-se a este último o sinal a 8,35 ppm.

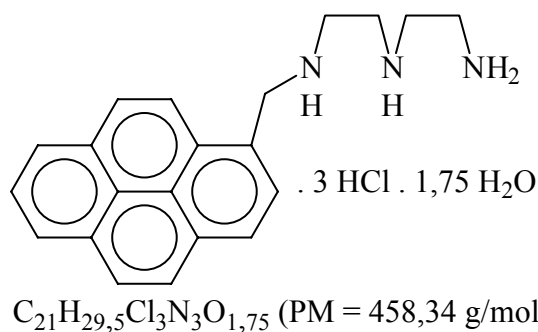
Quanto aos restantes prótons ( $\text{H}_a - \text{H}_h$ ), aparecem sobrepostos num multipletto correspondente a 8 H que aparece a 7,95-8,17 ppm. Pelo espectro NOESY,  $\text{H}_a$  estará a 8,0 ppm.

## 1.6.2 Compostos sintetizados com bom grau de pureza

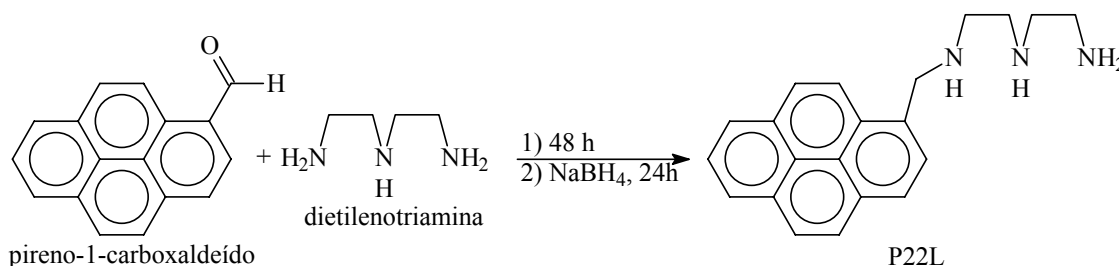
### 1.6.2.1 P22L

Tricloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-(1-pirenilmetil)-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(1)-pirenanonafano



### Síntese



Dissolveram-se pireno-1-carboxaldeído (1,15 g, 5,0 mmol) e dietilenotriamina (2,7 ml, 25 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto com 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $CaCl_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,9 g, 50 mmol), tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó verde claro, que à lâmpada de UV apresentava uma fluorescência amarela muito intensa. Verificou por espectroscopia de  $^1H$  RMN que o composto obtido estava misturado com uma pequena quantidade de P22P.

Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica de fase reversa RP8 sob pressão, tendo-se usado cerca de 10 g de sílica RP8 para separar 0,50 g de composto. O

eluente utilizado foi de início diclorometano, e posteriormente clorofórmio. A separação cromatográfica foi seguida por cromatografia de camada fina com placas de sílica-gel convencional, usando como eluente 66% acetona : 17% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O : KNO<sub>3</sub> saturado (% V/V). Às fracções recolhidas, o solvente foi evaporando para dar a amina livre, que foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se o composto na forma de um pó verde claro. Foram obtidas 0,22 g (0,48 mmol) de P22L (rendimento de 9,6 %).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; Moderadamente solúvel em etanol; Degrada em água.

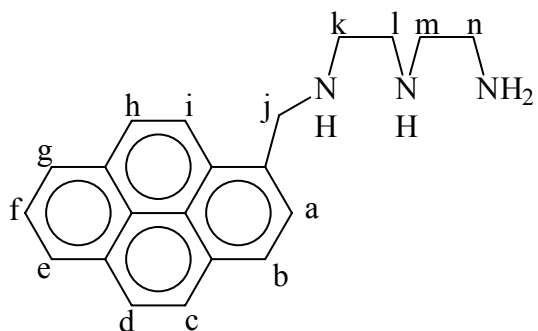
Cloridrato solúvel em DMSO; insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol; Degrada em água.

Análise elementar para C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>.3HCl.1,75H<sub>2</sub>O [experimental (teórico)]: %C 55,27 (55,03); %H 6,26 (6,49); %N 9,11 (9,17);

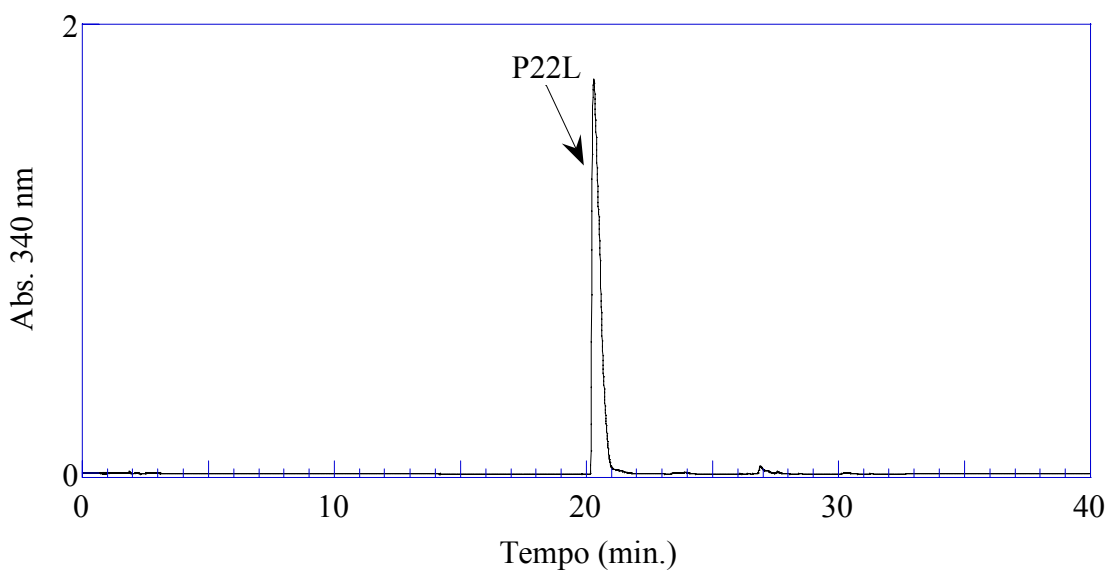
Ponto de fusão: 265-270°C com decomposição.

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de qualquer banda a 1640-1620 cm<sup>-1</sup>, característica do grupo C=N das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo C=O de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.[48]

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz): CDCl<sub>3</sub> (amina livre): δ<sub>H</sub> (ppm): 2,60 (2H, m, H<sub>n</sub>), 2,73 (4H, m, H<sub>l</sub> + H<sub>n</sub>), 2,88 (2H, m, H<sub>k</sub>), 4,71 (2H, s, H<sub>j</sub>), 7,95-8,17 (8H, m, H<sub>a</sub> – H<sub>h</sub>), 8,35 (1H, d, J = 9,0 Hz, H<sub>i</sub>).



Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



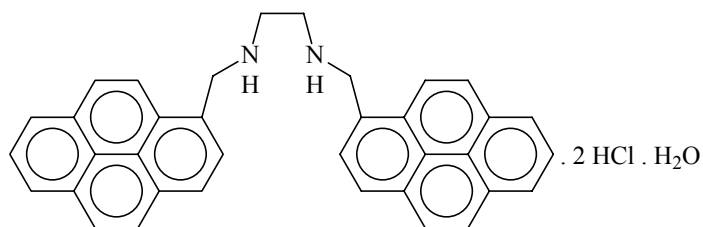
### 1.6.2.2 P2P e P2L (impuro)

P2P: Dicloridrato de N1,N2-di(1-pirenilmetil)-1,2-etanodiamina

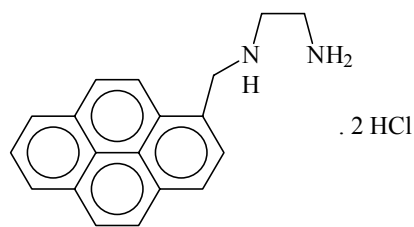
Dicloridrato de 3,6-diaza-1,8(1)-dipirenaoctafano

P2L: Dicloridrato de N1-(1-pirenilmetil)-1,2-etanodiamina

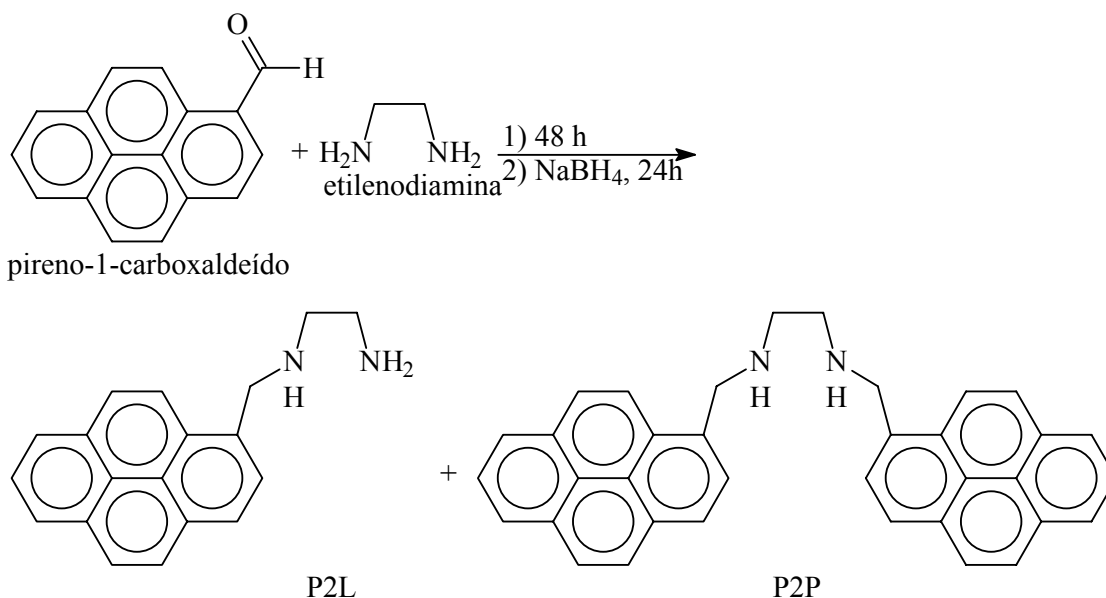
Dicloridrato de 3,6-diaza-1(1)-pirenahexafano



P<sub>2</sub>P: C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (PM = 579,57 g/mol)



P<sub>2</sub>L: C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (PM = 347 g/mol)

Síntese

Dissolveram-se pireno-1-carboxaldeído (0,46 g, 2,0 mmol) e etilenodiamina (0,7 ml, 10 mmol) numa mistura de 50 ml de etanol absoluto com 30 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (0,76 g, 20 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um sólido branco que se revelou insolúvel em etanol absoluto. O composto foi dissolvido em 25 ml de acetona e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo, que à lâmpada de UV apresentava uma fluorescência amarela muito intensa. Verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que o composto obtido era uma mistura de P2L e P2P.

Tentou-se a separação dos compostos por cromatografia em coluna de sílica de fase reversa RP8 sob pressão, tendo-se usado cerca de 50 g de sílica RP8 para separar 0,35 g de composto. O eluente utilizado foi de início diclorometano, e posteriormente clorofórmio. A separação cromatográfica foi seguida por cromatografia de camada fina com placas de sílica-gel convencional, usando como eluente 66% acetona : 17% MeOH : 17%  $\text{H}_2\text{O}$  (% V/V). Às fracções recolhidas, o solvente foi evaporando para dar a amina livre, que foi então suspensa em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o

precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se o composto na forma de um pó branco. Foram obtidas 0,09 g (0,16 mmol) de P2P, mas nenhuma quantidade de P2L (rendimento de 4,8 % para o composto P2P).

Caracterização do composto P2P obtido:

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; Insolúvel em etanol; Degrada em água.

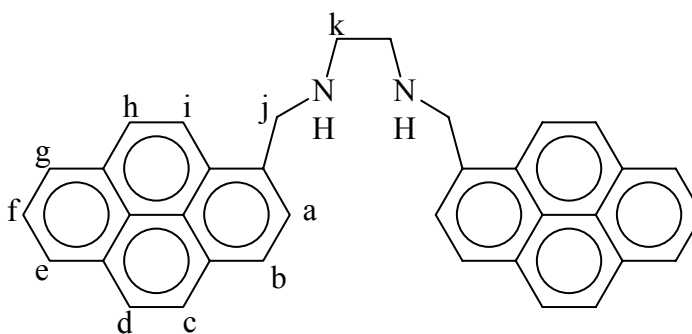
Cloridrato solúvel em DMSO; Insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol; Degrada em água.

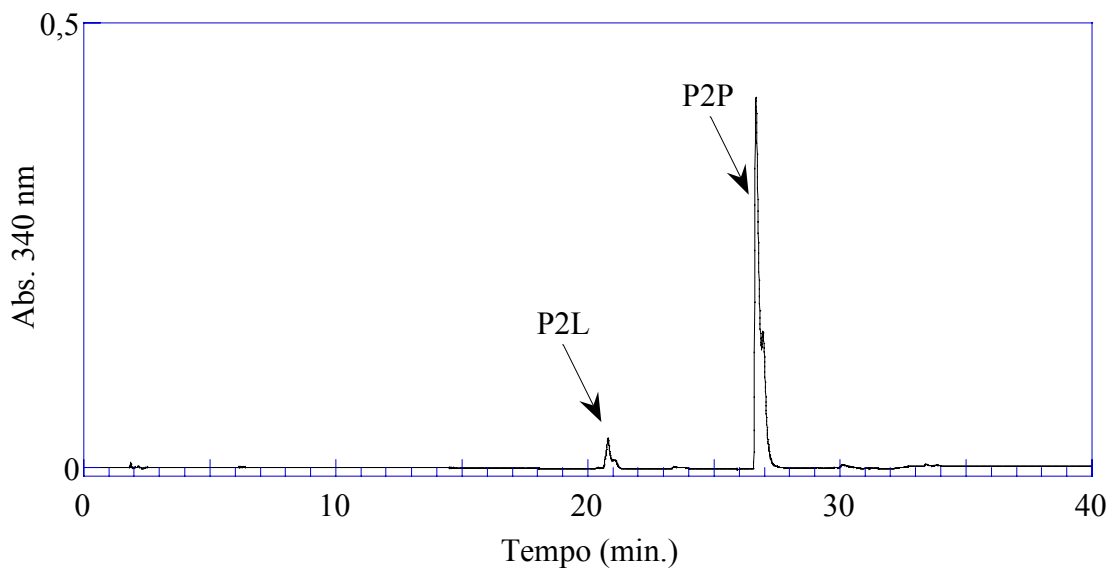
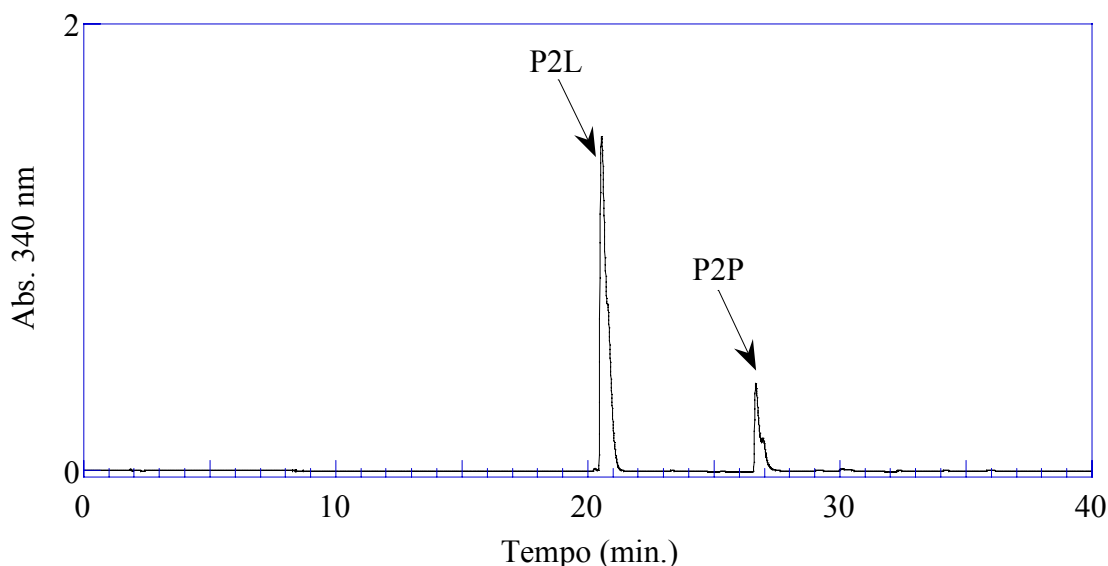
Análise elementar para  $C_{36}H_{28}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$  [experimental (teórico)]: %C 74,90 (74,61); %H 5,26 (5,56); %N 5,00 (4,83);

Ponto de fusão: 310-315°C com decomposição.

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de qualquer banda a  $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo  $C=N$  das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a  $1710-1685\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo  $C=O$  de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.[48]

$^1H$  RMN (400 MHz):  $CDCl_3$  (amina livre):  $\delta_H$  (ppm): 2,80 (4H, s,  $H_k$ ), 4,43 (4H, s,  $H_j$ ), 7,90 – 8,17 (16H, m,  $H_a - H_h$ ), 8,28 (1H, d,  $J = 9,2\text{ Hz}$ ,  $H_i$ ).



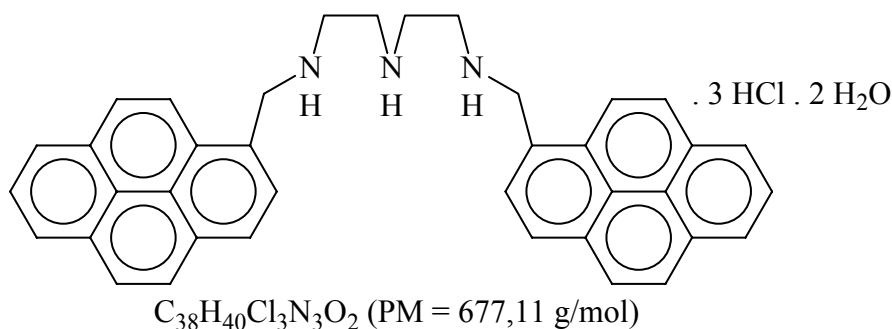
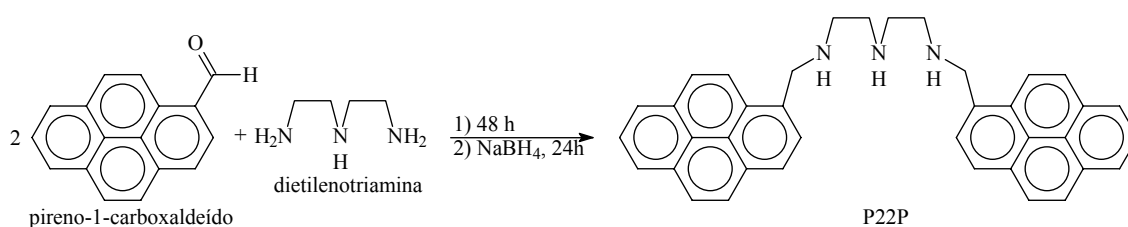
Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)Cromatograma da mistura de P2L e P2P: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)

Observações: Esta reacção foi levada a cabo com um excesso de 5 vezes de amina relativamente ao pireno-1-carboxaldeído, condições nas quais estar-se-ia à espera de obter P2L. No entanto, verificou-se a obtenção de uma mistura de P2P com P2L, sendo o primeiro sempre maioritário. Tentou-se várias vezes modificar as condições de reacção com vista à obtenção de P2L em maior quantidade, sem sucesso. De igual modo, tentou-se outras separações cromatográficas com sílica RP8 usando uma menor quantidade de fase estacionária, não se tendo no entanto conseguido obter o composto P2L.

## 1.6.2.3 P22P

Tricloridrato de N1-(1-pirenilmetil)-N2-{2-[(1-pirenilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1,11(1)-dipirenaundecafano

Síntese

Dissolveram-se pireno-1-carboxaldeído (1,15 g, 5,0 mmol) e dietilenotriamina (0,2 ml, 2 mmol) numa mistura de 125 ml de etanol absoluto com 75 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,89 g, 50 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó verde claro, que à lâmpada de UV apresentava uma fluorescência amarela muito intensa. Verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que o composto obtido estava misturado com uma pequena quantidade de P22L.

Tentou-se a purificação por cromatografia em coluna de sílica de fase reversa RP8 sob pressão, tendo-se usado cerca de 50 g de sílica RP8 para separar 0,67 g de composto. O eluente utilizado foi de início diclorometano, e posteriormente clorofórmio. A separação cromatográfica foi seguida por cromatografia de camada fina com placas de sílica-gel

convencional, usando como eluente 66% acetona : 17% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O: KNO<sub>3</sub> 3,3 g/l (% V/V). Às fracções recolhidas, o solvente foi evaporando para dar a amina livre, que foi então dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada com HCl 37% na forma de cloridrato. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se o composto na forma de um pó amarelo. Foram obtidas 0,19 g (0,31 mmol) de P22P (rendimento de 15 %).

Solubilidade: Amina livre solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona; Pouco solúvel em etanol; Degrada em água.

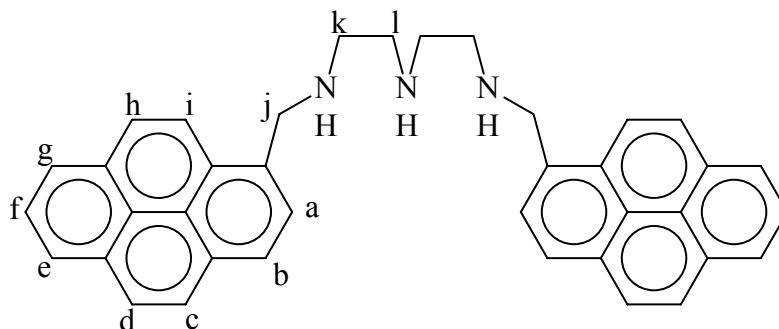
Cloridrato solúvel em DMSO; Insolúvel em clorofórmio, diclorometano, acetona, etanol; Degrada em água.

Análise elementar para C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>.3HCl.2H<sub>2</sub>O [experimental (teórico)]: %C 67,53 (67,41); %H 5,88 (5,95); %N 6,16 (6,21);

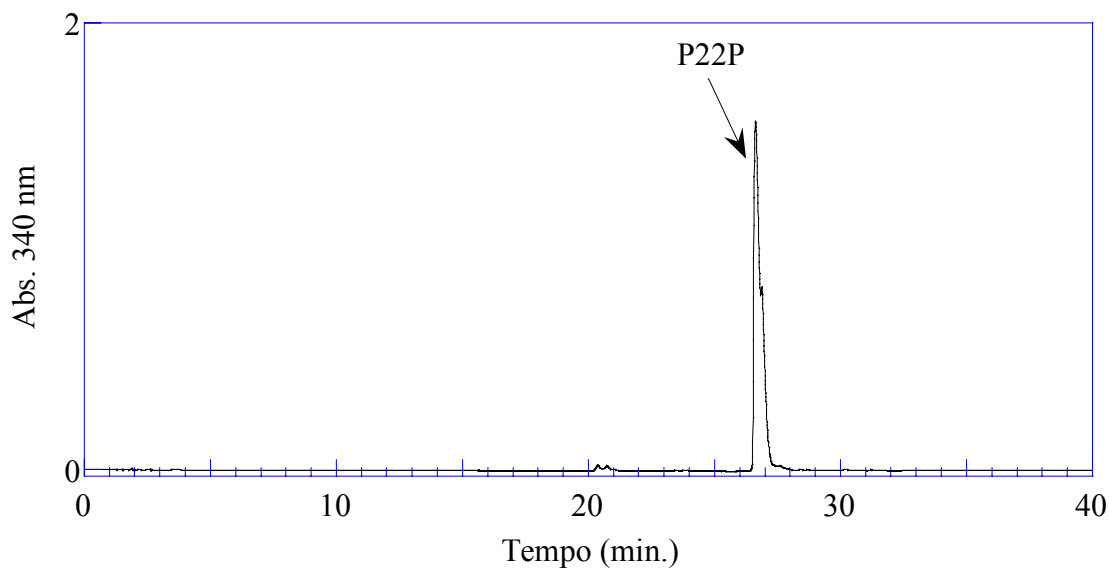
Ponto de fusão: 280-290°C com decomposição.

IV (pastilha de KBr): Verifica-se a ausência de qualquer banda a 1640-1620 cm<sup>-1</sup>, característica do grupo C=N das iminas aromáticas, o que prova que a redução foi efectuada com sucesso. Não se verifica também nenhum sinal a 1710-1685 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo C=O de aldeídos aromáticos, pelo que não temos contaminação do aldeído usado como material de partida.[48]

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz): CDCl<sub>3</sub> (amina livre): δ<sub>H</sub> (ppm): 2,73 (4H, t, J = 5,6 Hz, H<sub>l</sub>), 2,87 (4H, t, J = 5,6 Hz, H<sub>k</sub>), 4,42 (4H, s, H<sub>j</sub>), 7,90-8,15 (16H, m, H<sub>a</sub> – H<sub>h</sub>), 8,31 (2H, d, J = 9,2 Hz, H<sub>i</sub>).



Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)

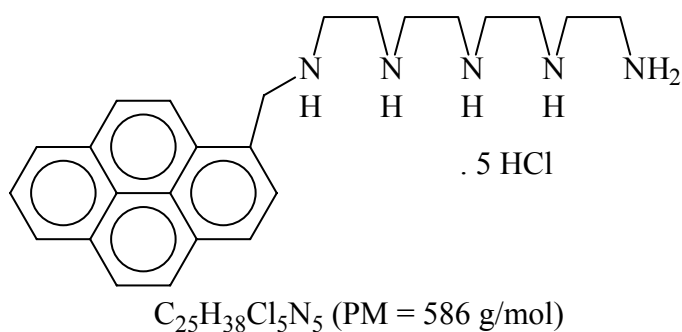


### 1.6.3 Compostos sintetizados com baixo grau de pureza

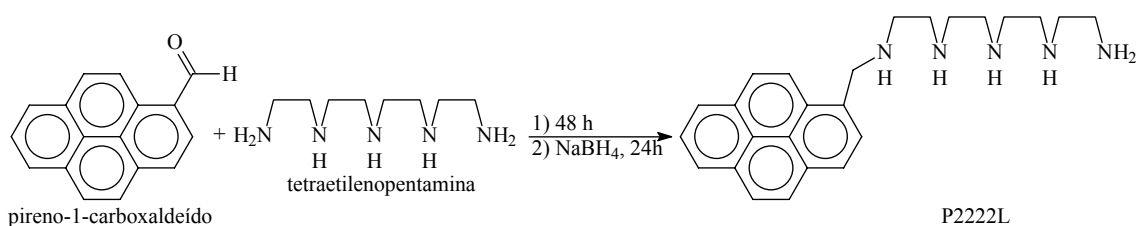
#### 1.6.3.1 P2222L

Pentacloridrato de N1-(2-aminoetil)-N2-[2-({2-[(1-pirenilmetil)amino]etil}amino)etil]-1,2-etanodiamina

Pentacloridrato de 3,6,9,12,15-pentaaza-1(1)-pirenapentadecafano



#### Síntese

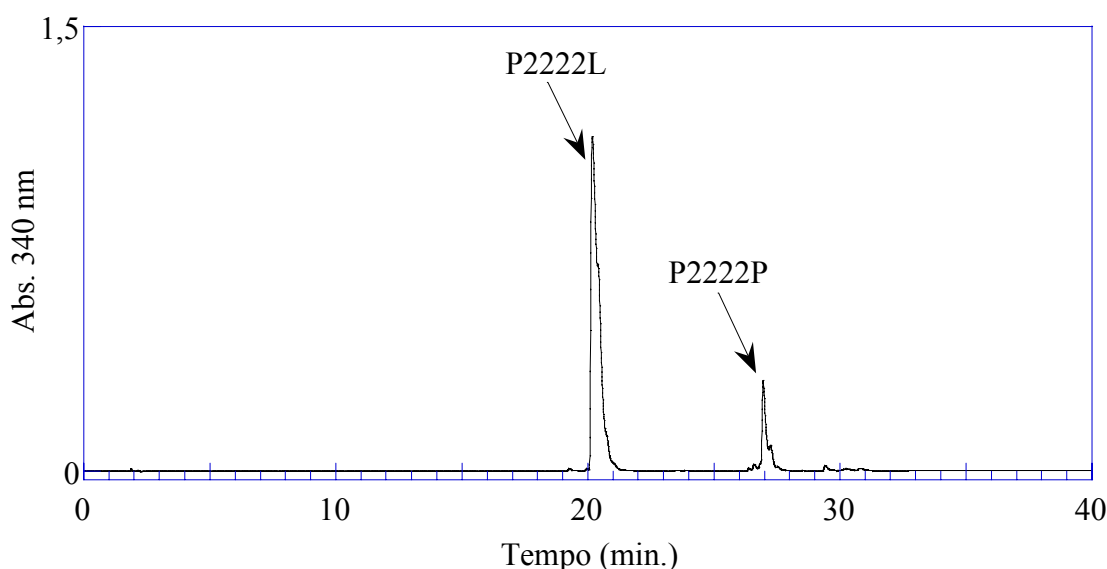


Dissolveu-se pireno-1-carboxaldeído (0,46 g, 2,0 mmol) em 25 ml de clorofórmio, solução que foram adicionada gota a gota a uma solução de tetraetilenopentamina (1,9 ml, 10 mmol)

em 50 ml de etanol absoluto, mantendo-se a mistura resultante em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,13 g, 30 mmol), tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi dissolvido em água a  $\text{pH} > 12$  e o composto repetidamente extraído com clorofórmio ( $5 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%, tendo-se deixado em repouso a  $-10^\circ\text{C}$  durante cerca de 5 horas. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto frio até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó castanho. Verificou por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que o composto obtido estava impuro.

Tentou-se a purificação por recristalização dissolvendo o composto obtido em 20 ml de água a  $\text{pH} 1$  e adicionando 60 ml de acetona, deixando a mistura em repouso a  $-10^\circ\text{C}$  durante a noite. No dia seguinte filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se 0,32 g de composto na forma de um pó creme, que se verificou por análise elementar que estava impuro.

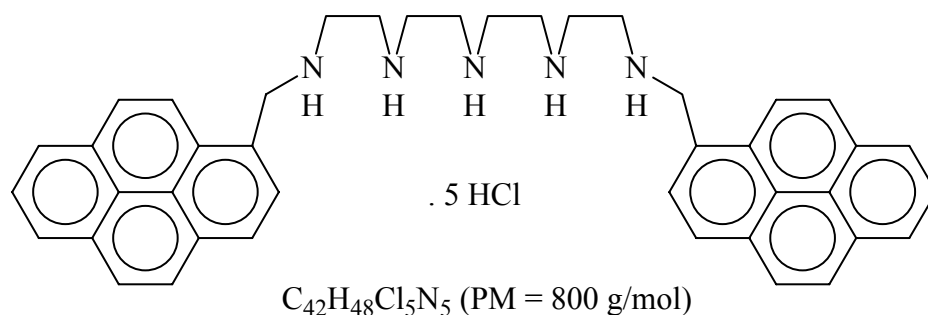
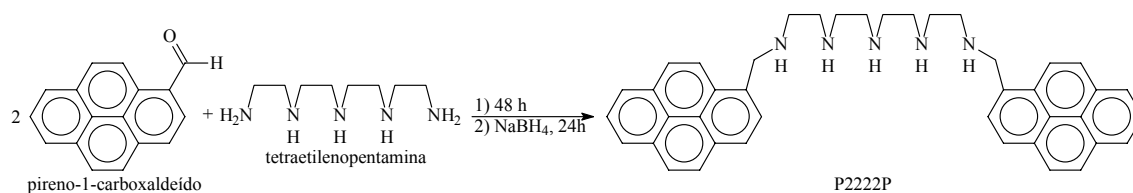
Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



### 1.6.3.2 P2222P

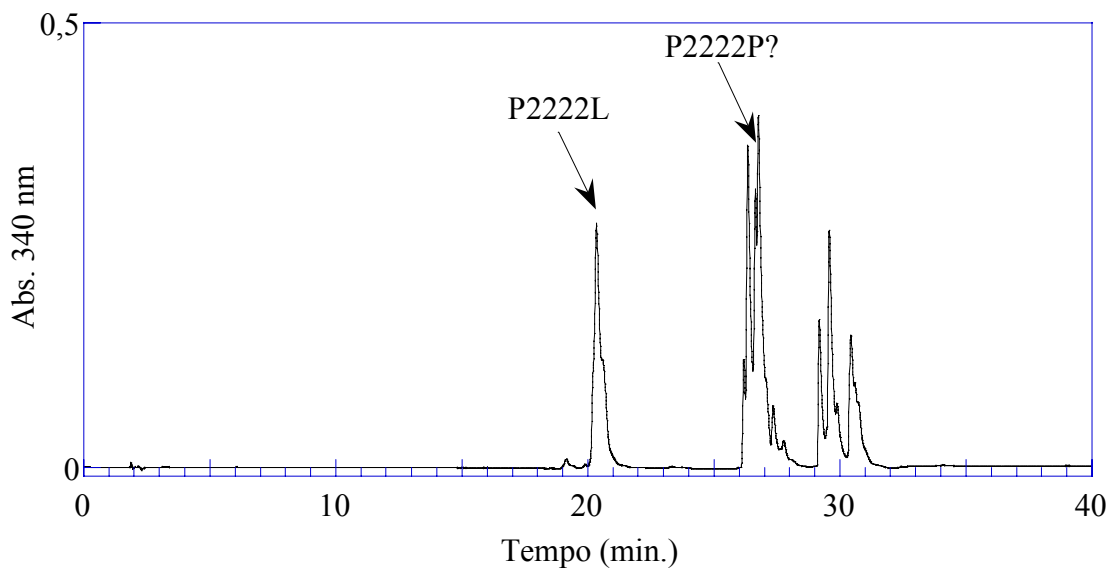
Pentacloridrato de N1-(1-pirenilmetil)-N2-(2-{[2-(2-[(1-pirenilmetil)amino]etil)amino]etil}amino)etil)-1,2-etanodiamina

## Pentacloridrato de 3,6,9,12,15-pentaaza-1,17(1)-dipirenanonadecafano

Síntese

Dissolveram-se pireno-1-carboxaldeído (0,51 g, 2,2 mmol) e tetraetilenopentamina (0,2 ml, 1 mmol) numa mistura de 50 ml de etanol absoluto com 30 ml de clorofórmio, mantendo-se a mistura em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (0,83 g, 22 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi dissolvido em água a  $\text{pH} > 12$  e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30 \text{ ml}$ ). A fase orgânica foi lavada com água, sendo esta fase aquosa novamente extraída com diclorometano, que se juntou à restante fase orgânica. Secou-se com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e o solvente foi evaporado para dar a amina livre, na forma de um óleo. Esta foi dissolvida em 20 ml de etanol absoluto e precipitada na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secando-se sob alto vácuo, obtendo-se 0,44 g de um pó laranja. Verificou-se por espectroscopia de  $^1\text{H}$  RMN que o composto obtido estava impuro.

Cromatograma: (Gradiente A, Tabela 1.1, Sub-capítulo 1.2.2.5)



## 1.7 Derivados de pireno com outros fluoróforos

### 1.7.1 Introdução

Estas reacções foram tentativas de síntese rápida numa única reacção, estando orientadas não para a obtenção de produtos puros, mas de misturas de produtos separáveis por HPLC nas quais estivesse o composto pretendido.

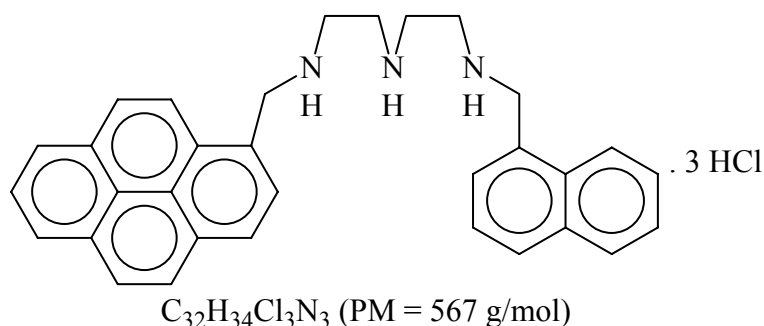
Numa única reacção, juntam-se a poliamina e os aldeídos dos diversos fluoróforos em quantidades estequiométricas de acordo com a molécula final pretendida. Passadas 24h, procede-se à redução com  $\text{NaBH}_4$  e após mais 24 h ao tratamento com vista à obtenção dos compostos na forma de cloridrato.

### 1.7.2 Compostos sintetizados com baixo grau de pureza

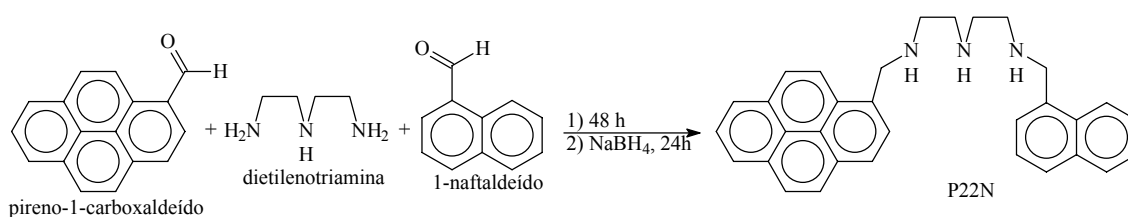
#### 1.7.2.1 P22N

Tricloridrato de N1-(1-naftilmetil)-N2-{2-[(1-pirenilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(1)-pirena-11(1)-naftalenaundecafano

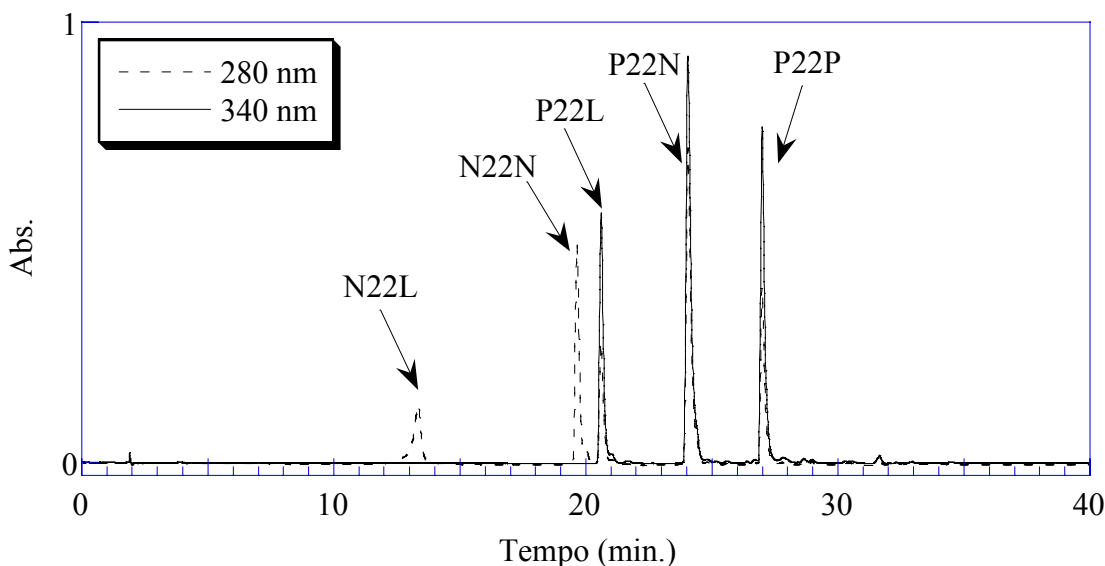


### Síntese



Dissolveram-se dietilenotriamina (0,22 ml, 2,0 mmol), pireno-1-carboxaldeído (0,46 g, 2,0 mmol) e 1-naftaldeído (0,27 ml, 2,0 mmol) numa mistura de 50 ml de etanol absoluto e 30 ml de clorofórmio, mantendo-se em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 48h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,51 g, 40 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar as amins livres, na forma de um óleo. Estas foram dissolvidas em 20 ml de etanol absoluto e precipitadas na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 1,13 g de uma mistura de compostos, onde se verificou por HPLC, com o gradiente indicado na Introdução Geral e coluna de fase reversa RP-18, que estava presente P22N (tempo de retenção de 24 min.). Não foram feitas outras tentativas de separação dos compostos para além da cromatografia HPLC, tendo-se obtido por este meio pequenas amostras que permitiram uma caracterização espectrofluorimétrica.

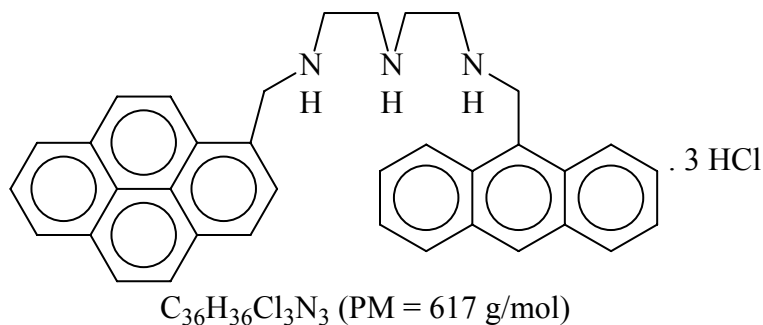
**Cromatograma:** (Gradiente B, Tabela 1.2, Sub-capítulo 1.2.2.5. A 340 nm absorve apenas o grupo pireno, e a 280 nm o grupo naftaleno e em menor proporção o pireno.)



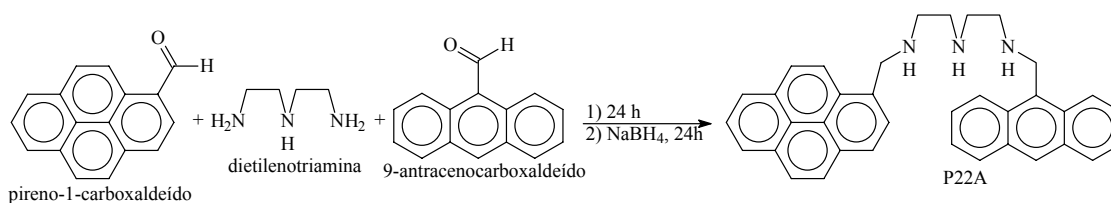
### 1.7.2.2 P22A

Tricloridrato de N1-(9-antrilmetil)-N2-{2-[(1-pirenilmetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina

Tricloridrato de 3,6,9-triaza-1(1)-pirena-11(9)-antracenaundecafano



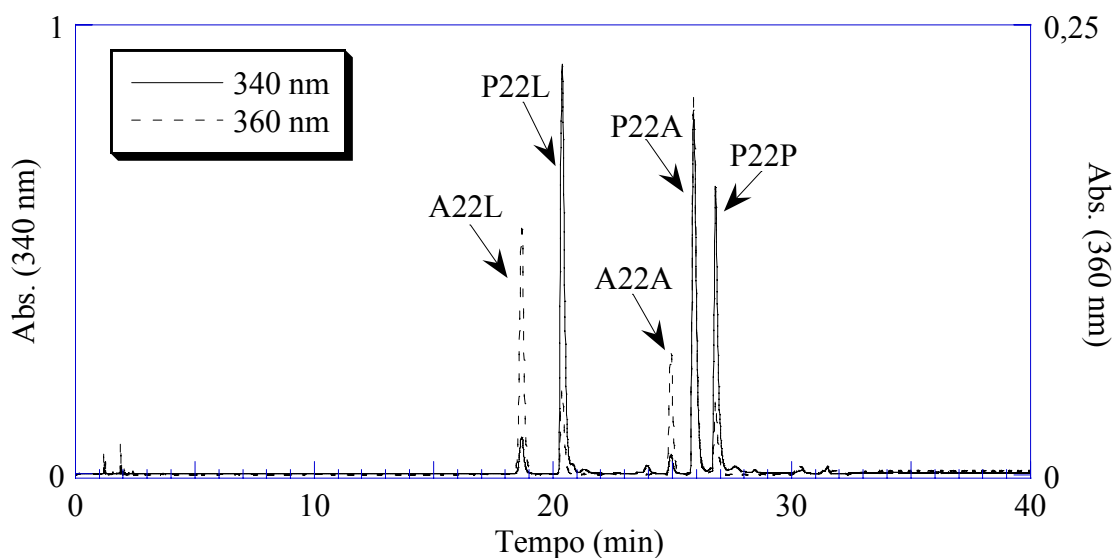
### Síntese



Dissolveram-se dietilenotriamina (0,22 ml, 2,0 mmol), pireno-1-carboxaldeído (0,46 g, 2,0 mmol) e 9-antraceno-carboxaldeído (0,41 g, 2,0 mmol) numa mistura de 50 ml de etanol absoluto e 30 ml de clorofórmio, mantendo-se em agitação num balão coberto com um tubo de  $\text{CaCl}_2$  e protegido da luz durante 24h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio

(1,51 g, 40 mmol), tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar as aminas livres, na forma de um óleo. Estas foram dissolvidas em 20 ml de etanol absoluto e precipitadas na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 0,83 g de uma mistura de compostos, onde se verificou por HPLC, com o gradiente indicado na Introdução Geral, que estava presente P22A (tempo de retenção de 26 min.). Não foram feitas outras tentativas de separação dos compostos para além da cromatografia HPLC, tendo-se obtido por este meio pequenas amostras que permitiram uma caracterização espectrofluorimétrica.

Cromatograma: (Gradiente B, Tabela 1.2, Sub-capítulo 1.2.2.5. A 360 nm absorve quase exclusivamente o grupo antraceno, e a 340 nm o grupo pireno e em menor proporção o antraceno.)

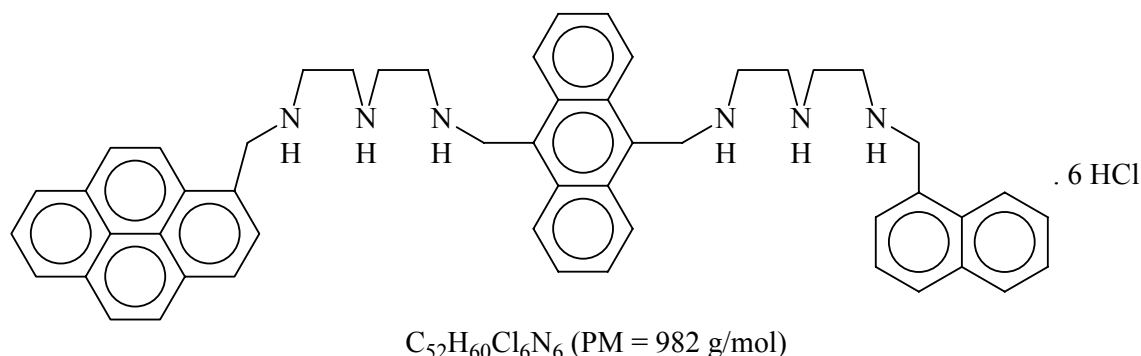


### 1.7.3 Compostos não obtidos

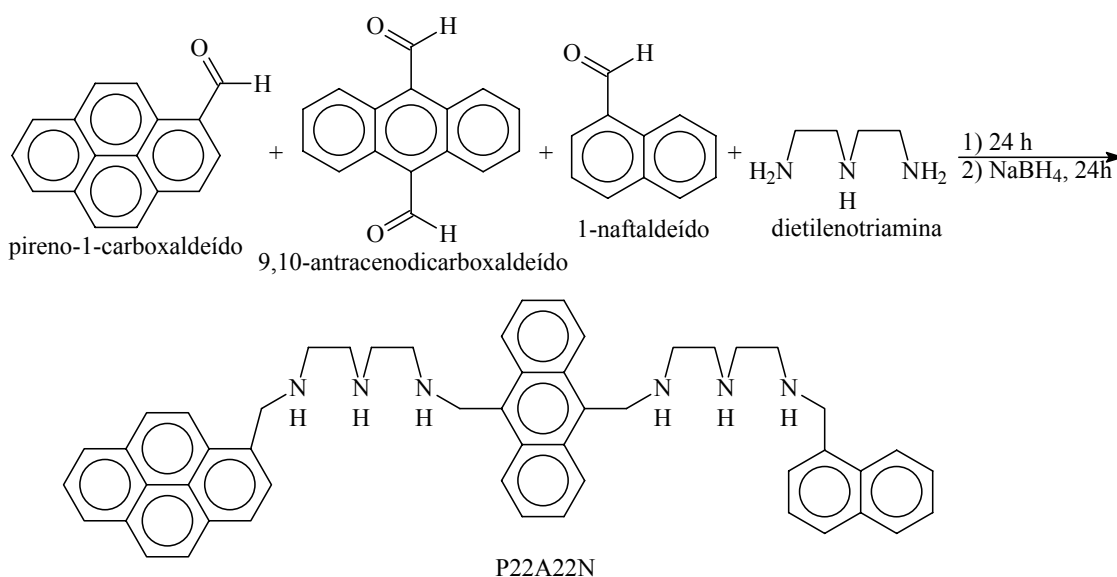
#### 1.7.3.1 P22A22N

Hexacloridrato de N1-(1-naftilmetil)-N2-[2-({[10-({2-({2-[(1-pirenilmetil)amino]etil} amino) etil]amino} metil)-9-antril]metil} amino)etil]-1,2-etanodiamina

Hexacloridrato de 3,6,9,13,16,19-hexaaza-1(1)-pirena-11(9)-antracena-21(1)-naftalena-henicosafano



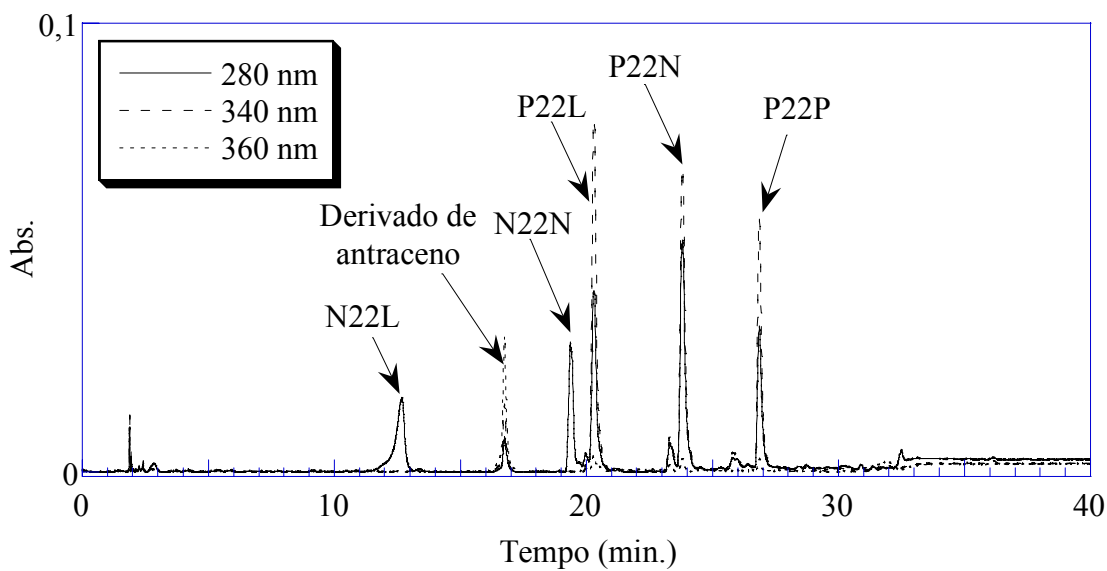
### Síntese



Dissolveram-se dietilenotriamina (0,22 ml, 2,0 mmol), pireno-1-carboxaldeído (0,23 g, 1,0 mmol), 9,10-antracenedicarboxaldeído (0,23 g, 1,0 mmol) e 1-naftaldeído (0,14 ml, 1,0 mmol) numa mistura de 25 ml de etanol absoluto e 20 ml de clorofórmio, mantendo-se em agitação num balão coberto com um tubo de  $CaCl_2$  e protegido da luz durante 24h. Em seguida foi adicionado borohidreto de sódio (1,51 g, 40 mmol) tendo-se agitado a solução resultante durante a noite. Removeu-se o solvente a pressão reduzida. O resíduo resultante foi tratado com água e o composto repetidamente extraído com diclorometano ( $3 \times 30$  ml). A fase orgânica foi lavada com água, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado para dar as aminas livres, na forma de um óleo. Estas foram dissolvidas em 20 ml de etanol absoluto e precipitadas na forma de cloridrato pela adição de ácido clorídrico 37%. Filtrou-se o precipitado em placa, lavando-o com etanol absoluto até sair todo o ácido em excesso e posteriormente com éter etílico, e secou-se sob alto vácuo, obtendo-se um pó amarelo. Foram obtidos no final 0,68 g de uma mistura de compostos, onde se verificou por

HPLC, com o gradiente indicado na Introdução Geral, que não estava presente o composto P22A22N.

Cromatograma: (Gradiente B, Tabela 1.2, Sub-capítulo 1.2.2.5. A 280 nm absorve o grupo naftaleno e em menor proporção os grupos antraceno e pireno. A 340 nm absorve maioritariamente o grupo pireno, e em menor proporção o antraceno. A 360 nm absorve o grupo antraceno e em muito menor proporção o pireno.):



## Capítulo 2: Compostos poliamínicos com fluoróforos antraceno

### 2.1 Introdução

Os primeiros compostos poliamínicos estudados neste grupo de investigação utilizavam como fluoróforo o benzeno.[3, 49-51] Estes primeiros estudos permitiram conhecer como se comportam genericamente os compostos de poliamina, do ponto de vista de comportamento ácido-base, complexação e reconhecimento molecular. Estes compostos tinham, no entanto, a desvantagem de darem origem a um sinal de fluorescência pouco intenso devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência do benzeno ( $\phi_f = 0,04$  em solventes polares [52]).[3, 13] Isto é uma desvantagem muito grande para possíveis aplicações práticas, como é o caso dos quimiossensores de fluorescência.

Um grande melhoramento na sua resposta de fluorescência foi obtido usando em vez de benzeno outros grupos aromáticos de maior rendimento quântico de fluorescência. Existem exemplos de estudos na literatura anteriores a este trabalho.[3, 30, 31, 38, 53]

No âmbito desta dissertação, foram utilizados como grupos fluorescentes o antraceno ( $\phi_f = 0,27$ ), naftaleno ( $\phi_f = 0,21$ ) e pireno ( $\phi_f = 0,72$ ) (rendimentos quânticos dos compostos não substituídos em solventes polares [52]). Os compostos estudados apresentavam a particularidade de serem compostos de cadeia aberta, e não macrocíclicos.

Neste capítulo, apresentam-se os resultados para compostos com fluoróforo antraceno.

### 2.2 Compostos estudados

Na Figura 2.1 pode ver-se a estrutura dos compostos estudados neste capítulo.

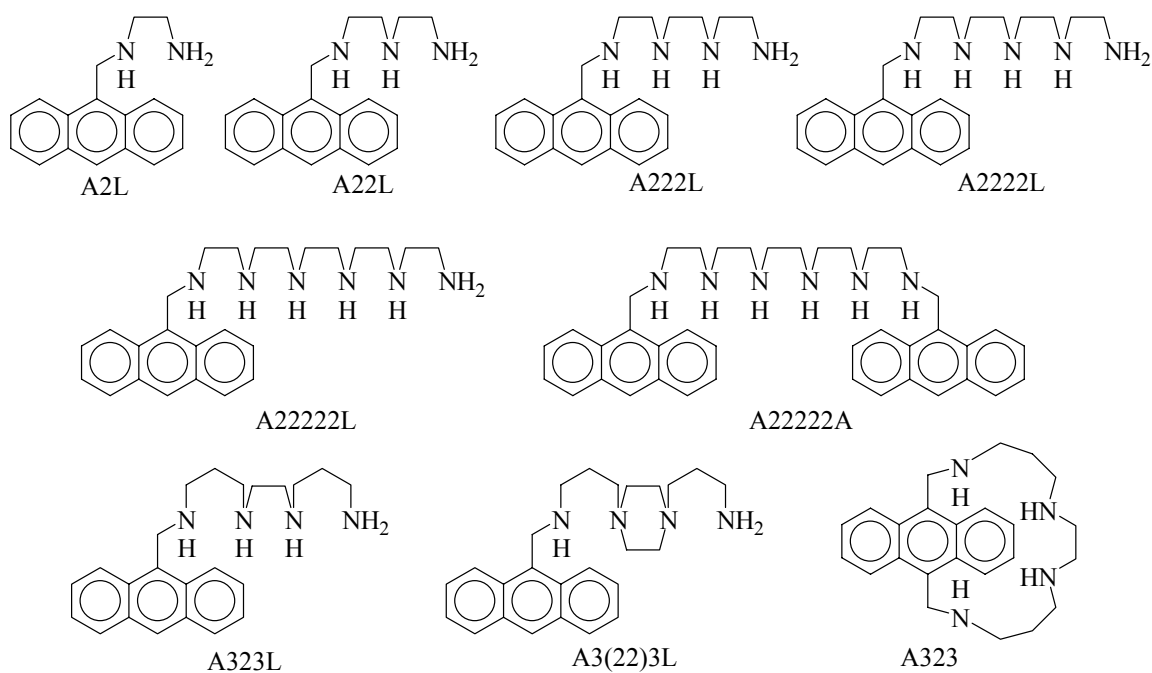


Figura 2.1: Estruturas dos compostos da família antraceno estudados neste capítulo.

## 2.3 Titulações espectrofluorimétricas

### 2.3.1 Comportamento geral

Na Figura 2.2, pode-se ver o exemplo de espectros de absorção e emissão de fluorescência de um dos compostos estudados neste capítulo. Os espectros são muito semelhantes para todos os outros.

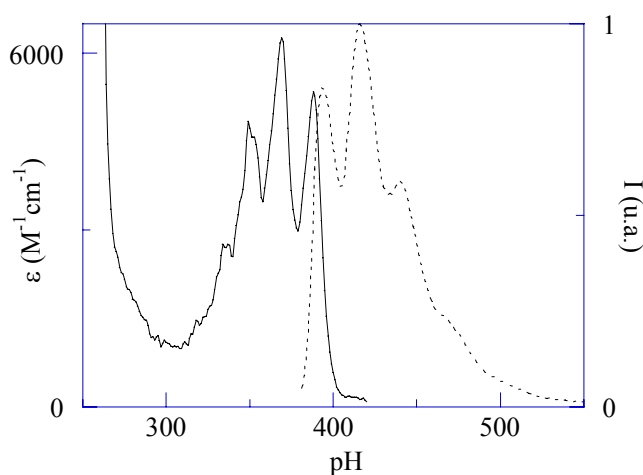


Figura 2.2: Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto A222L  $1,0 \times 10^{-5}$  M em solução aquosa a pH 1,7 na ausência de tampão ou força iônica para além da do ácido. (—): espectro de absorção; (---): espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 379$  nm).

Os espectros de absorção dos compostos desta família de ligandos variam muito pouco com o pH, como se pode verificar na Figura 2.3. As pequenas variações que existem podem dever-se à influência da cadeia de poliamina.

Isto é um bom indicador de que o grupo metileno usado como espaçador efectivamente isola bem o fluoróforo do grupo receptor no estado fundamental, uma vez que a absorção do grupo antraceno é pouco afectada pelas mudanças do estado de protonação da poliamina.

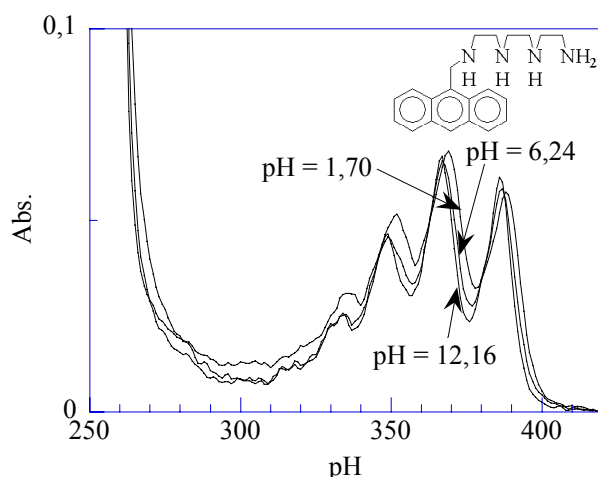


Figura 2.3: Espectros de absorção do composto A222L  $1,0 \times 10^{-5}$  M em solução aquosa na ausência de tampão ou força iónica para além da do ácido ou base usados para ajustar o pH.

No caso dos espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário (ver Figura 2.4), verifica-se que ocorre uma supressão da emissão à medida que se aumenta o pH.

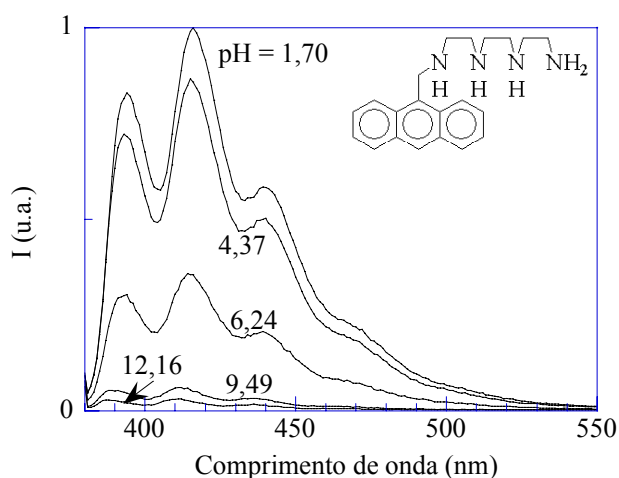


Figura 2.4: Espectros de emissão de fluorescência do composto A222L na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a diversos pH's ( $\lambda_{\text{exc}} = 379$  nm).

Este processo de supressão da emissão à medida que se aumenta o pH deve-se ao processo de transferência de electrão fotoinduzida referido na Introdução Geral: os grupos amina não protonados são bons dadores de electrões, podendo haver uma transferência de um electrão do par de electrões livre do grupo amina para a orbital do fluoróforo excitado de onde saiu o electrão na passagem para o estado excitado. O electrão que está no nível superior é assim impedido de voltar a essa orbital emitindo fluorescência, tendo assim de ser transferido novamente para o grupo amina que anteriormente perdera o seu electrão.

### 2.3.2 Resultados experimentais

Como referido na Introdução Geral, é possível fazer um ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com uma curva de titulação teórica construída a partir da distribuição de espécies com o pH. Esta distribuição de espécies pode ser obtida através do programa HySS.[54] As constantes de protonação de partida são as obtidas nas titulações potenciométricas, que podem ser modificadas se necessário para permitir o ajuste com a curva de titulação espectrofluorimétrica.

As titulações potenciométricas foram efectuadas pelo grupo de investigação do Prof. Enrique García-España na Universidade de Valência (Espanha). As condições experimentais são: NaCl 0,15 M,  $298,1 \pm 0,1$  K.[3, 30, 39, 41, 42, 47]

Verifica-se na generalidade dos casos que a supressão de emissão a pH's básicos referida no Sub-capítulo 2.3.1 apenas ocorre de uma forma significativa a partir de desprotonações de grupos amina com  $pK_a$  entre 5,8 e 7,8, mesmo em ligandos com  $pK_a$ 's mais baixas. A única excepção é o ligando macrocíclico A323, onde já após a primeira desprotonação ( $pK_a = 4,10$ ) se observa uma supressão algo significativa da emissão.

Os resultados para cada composto são os seguintes (ver legenda geral após Figura 2.13):

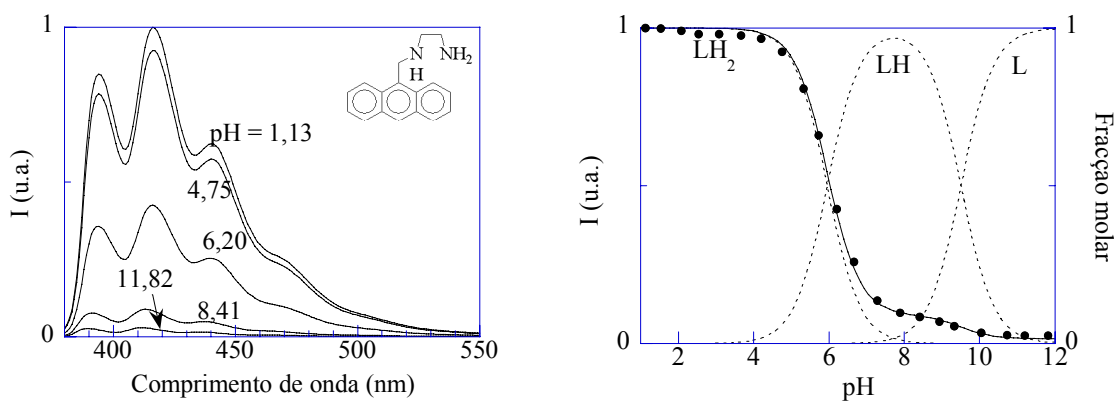


Figura 2.5: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2L.

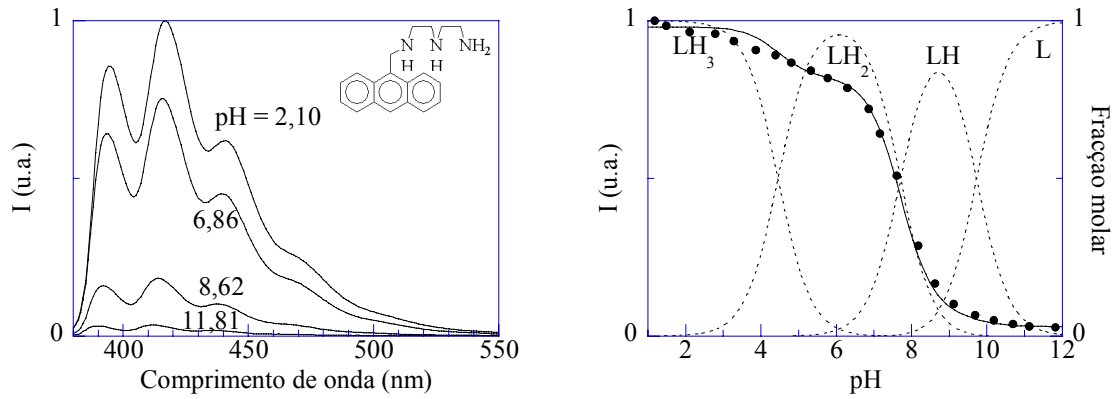


Figura 2.6: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22L.

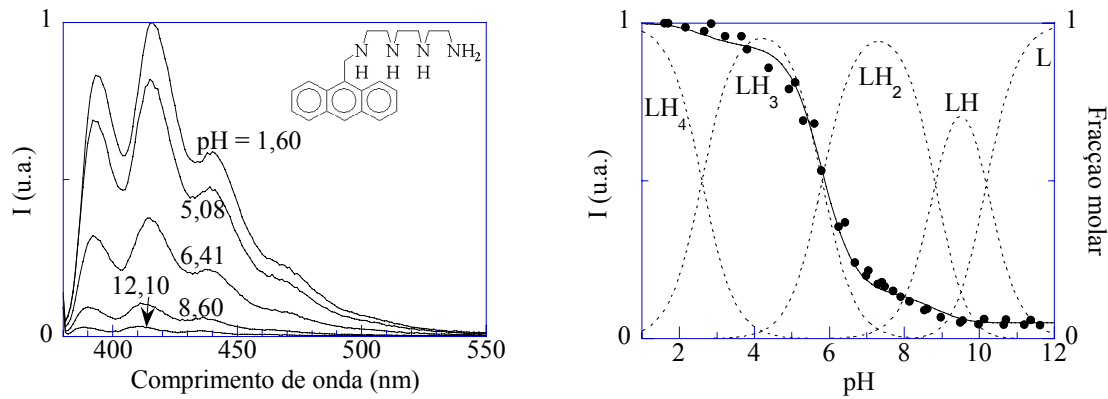


Figura 2.7: Titulação espectrofluorimétrica do composto A222L.

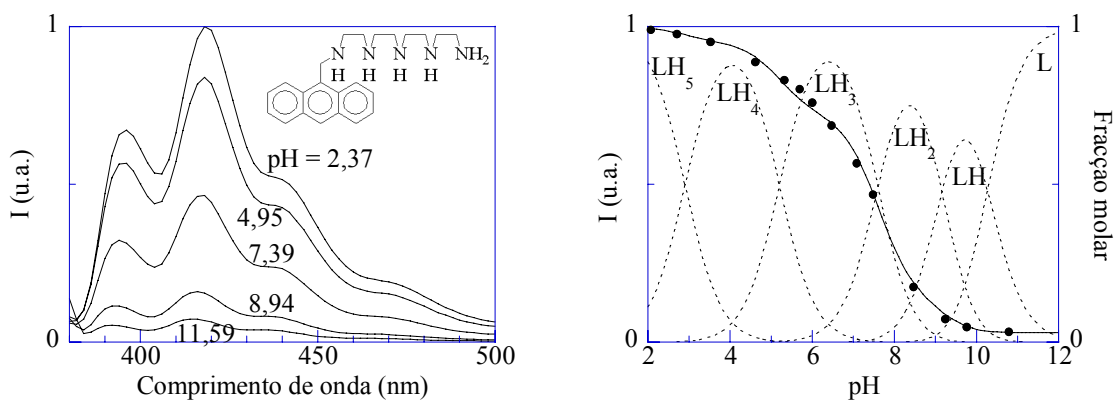


Figura 2.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2222L.

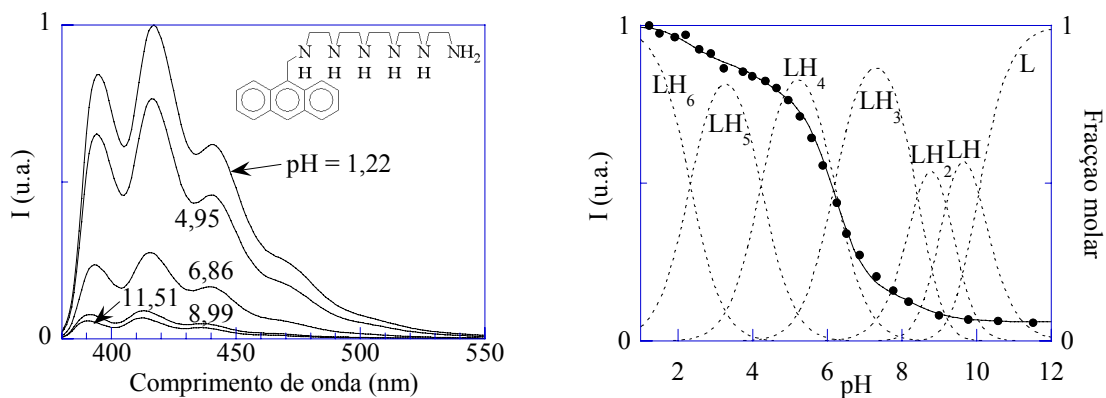


Figura 2.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22222L.

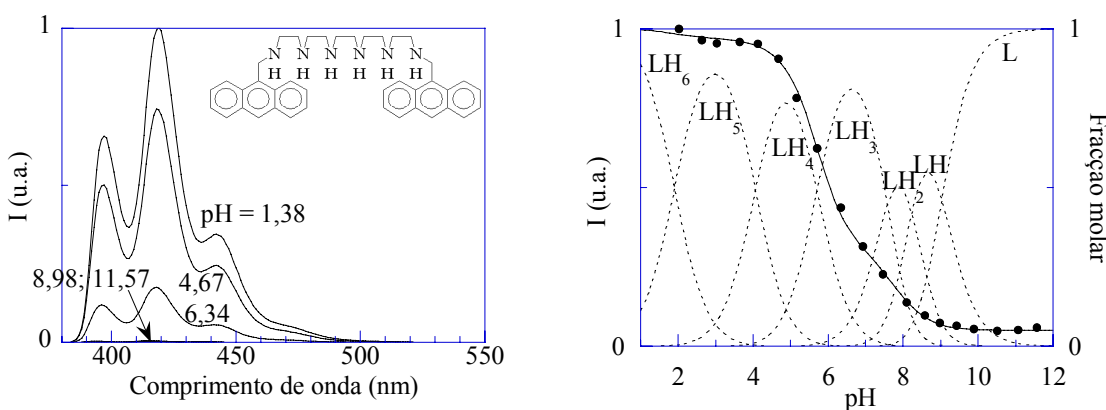


Figura 2.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22222A.

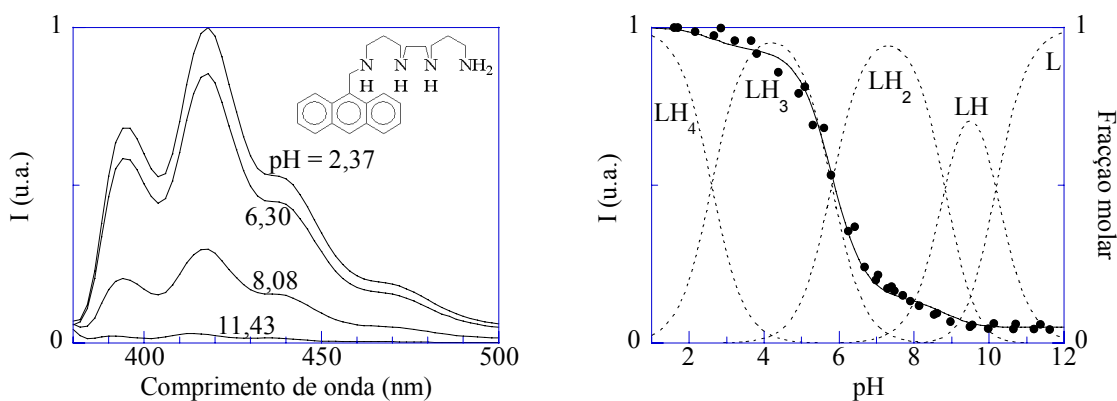


Figura 2.11: Titulação espectrofluorimétrica do composto A323L.

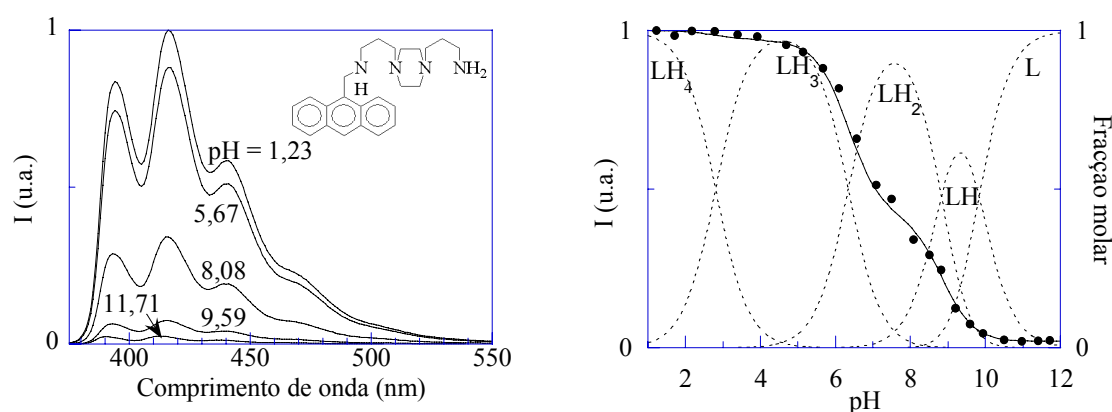


Figura 2.12: Titulação espectrofluorimétrica do composto A3(22)3L.

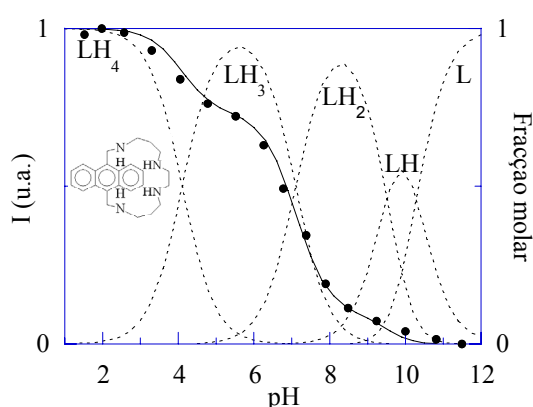


Figura 2.13: Titulação espectrofluorimétrica do composto A323.[3, 30]

Figuras 2.5 - 2.13: Espectros de emissão para os diversos compostos da família antraceno estudados (esquerda) e respectivas curvas de titulação em função do pH (direita): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (●) – Emissão relativa à emissão a pH mais ácido; (–) Curva de ajuste. Condições experimentais: Todos os compostos foram estudados na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M e com força iônica de 0,15 M de NaCl na ausência de qualquer tampão, e os comprimentos de onda de excitação corresponderam sempre a pontos isobésticos. A2L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A22L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A222L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A2222L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; A22222L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 417$  nm; A22222A:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 420$  nm; A323L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; A3(22)3L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A323:  $\lambda_{exc} = 373$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm.

Na Tabela 2.1 podem ser consultadas as constantes de acidez ( $pK_a$ ) encontradas para os diversos compostos estudados nos ajustes das titulações potenciométricas e espectrofluorimétricas.

	A2L [47]		A22L [47]		A222L [39]		A2222L [42]		A22222L [42]	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,5	*	9,7	*	10,2	10,18	10,3	10,27	10,1	10,05
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	<b>6,0</b>	*	<b>7,7</b>	*	8,8	8,82	9,2	9,16	9,2	9,18
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	-	-	4,4	*	<b>5,8</b>	6,08	<b>7,6</b>	7,83	8,4	8,42
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	-	-	-	-	2,6	2,60	5,2	4,96	<b>6,7</b>	6,69
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	-	-	-	-	-	-	2,9	2,90	4,2	4,22
LH <sub>6</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>5</sub> +H	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3	2,33

	A22222A [3, 41, 55]		A323L [3, 30, 42]		A3(22)3L [47]		A323 [3, 30]	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,0	9,03	10,3	10,28	9,8	9,83	10,0	10,08
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	8,2	8,22	9,2	9,21	<b>8,8</b>	8,82	9,5	8,69
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	7,6	7,59	<b>7,7</b>	7,65	<b>6,3</b>	6,34	<b>7,0</b>	6,90
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	<b>5,7</b>	6,07	5,6	5,59	2,8	2,80	4,0	3,90
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	4,1	4,07	-	-	-	-	-	-
LH <sub>6</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>5</sub> +H	1,9	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 2.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realizadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão. Titulações espectrofluorimétricas e potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M. (\*) - Não existem dados de potenciometria por o composto não ser suficientemente solúvel em água.

Na Tabela 2.2 apresentam-se as intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada encontradas nos ajustes das titulações espectrofluorimétricas, que, como vimos no Sub-capítulo 2.1, representam o rendimento quântico da espécie em causa relativo ao rendimento quântico da espécie completamente protonada.

	A2L	A22L	A222L	A2222L	A22222L	A22222A	A323L	A3(22)3L	A323 [3, 30]
L	0,02	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,03	0,02	0,00
LH	0,09	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07	0,08	0,20	0,00
LH <sub>2</sub>	1,00	0,84	0,44	0,10	0,08	0,15	0,12	0,37	0,10
LH <sub>3</sub>	-	1,00	0,93	0,75	0,15	0,31	0,85	0,97	0,73
LH <sub>4</sub>	-	-	1,00	0,95	0,78	0,94	1,00	1,00	1,00
LH <sub>5</sub>	-	-	-	1,00	0,88	0,97	-	-	-
LH <sub>6</sub>	-	-	-	-	1,00	1,00	-	-	-

Tabela 2.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. A2L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A22L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A222L:  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm; A2222L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; A22222L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 417$

nm; A22222A:  $\lambda_{\text{exc}} = 378$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 420$  nm; A323L:  $\lambda_{\text{exc}} = 378$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 418$  nm; A3(22)3L:  $\lambda_{\text{exc}} = 368$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 416$  nm; A323:  $\lambda_{\text{exc}} = 373$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 418$  nm

## 2.4 Ordem de desprotonação

Para além dos estudos potenciométricos, espectrofotométricos e espectrofluorimétricos atrás mencionados, foram também feitos estudos por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN, em colaboração com o grupo de investigação do Prof. Enrique García-España, de onde se pôde retirar quais os azotos afectados em cada desprotonação para os compostos A323, A323L, A2222L e A22222L.[42] Foram também feitos estudos de compostos análogos com as mesmas cadeias de poliamina e fluoróforos diferentes (benzeno,[28] naftaleno [56]) para os restantes compostos. Destes estudos, pode-se prever a ordem de protonação para os compostos da família antraceno, supondo que ela será igual à das restantes famílias.

Nos estudos de  $^1\text{H}$  RMN, os sinais dos protões no carbono na posição  $\alpha$  relativamente ao átomo de azoto onde o equilíbrio ácido-base ocorre são significativamente deslocados para campos mais altos quando este é desprotonado, e no caso do  $^{13}\text{C}$  RMN, os sinais dos carbonos no carbono na posição  $\beta$  são significativamente deslocados para campos mais baixos.[56]

Convém ter em conta que embora estas mudanças nos espectros de  $^1\text{H}$  RMN denotem a presença de espécies maioritárias em solução, não excluem a presença de outras formas com o mesmo estado de protonação, cujos montantes relativos são termodinamicamente controlados.[56]

Verifica-se que o comportamento ácido-base dos compostos com cadeias de poliamina em geral é determinado principalmente pela minimização da repulsão electrostática, que governa a distribuição de protões na cadeia, já que estes tentam ficar tão longe uns dos outros quanto possível.

No caso dos compostos A2222L, A22222L, A323L e A323 a ordem de desprotonação é a seguinte (Figura 2.14):[13, 42]

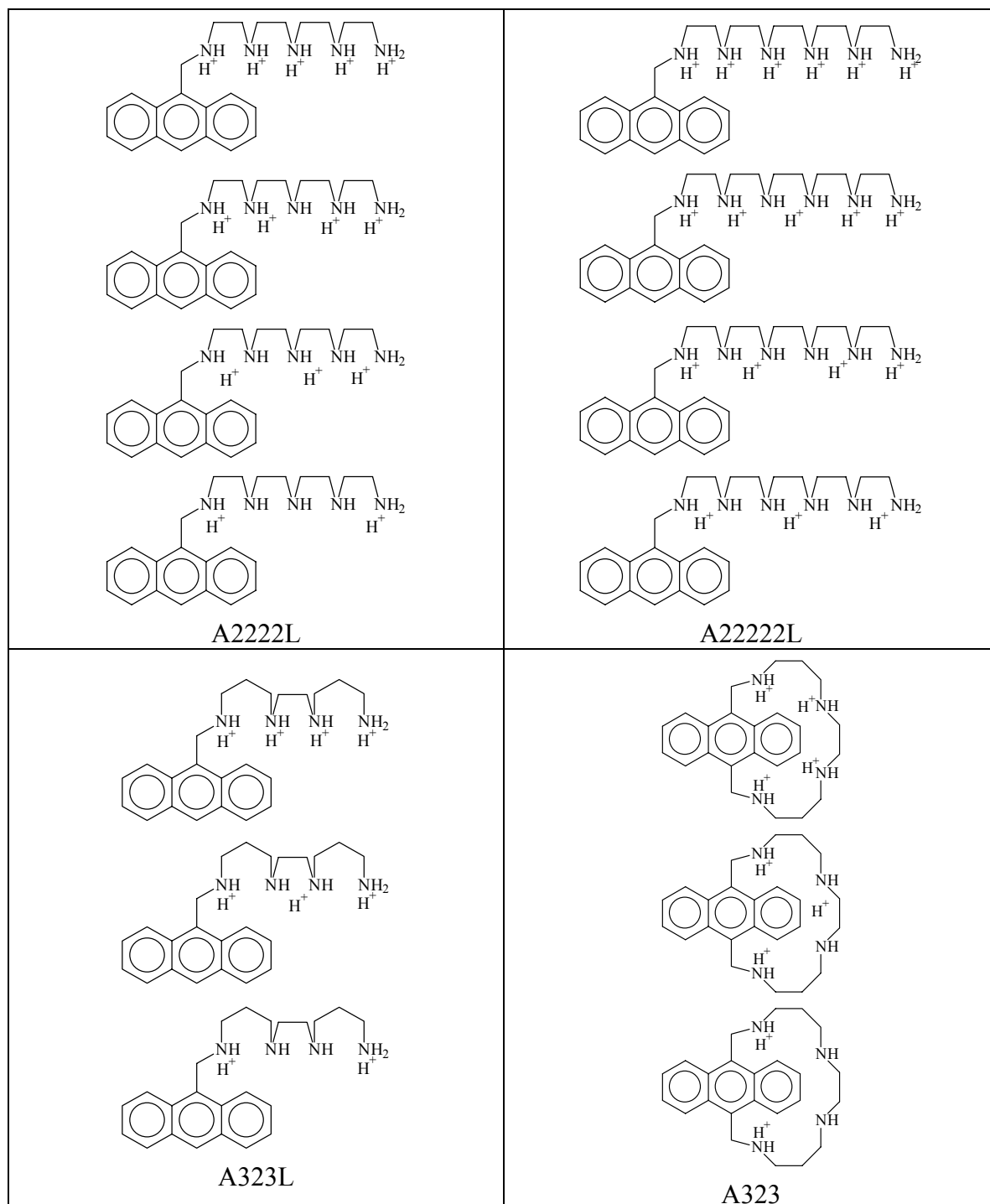


Figura 2.14: Ordem de desprotonação de alguns dos compostos poliamínicos com um grupo antraceno.[3, 13, 42]

Verifica-se assim que o primeiro passo de desprotonação ocorre no grupo amina central, no caso do ligando A2222L, o único com um número ímpar de aminas, ou então nas duas aminas centrais, dando uma espécie onde essas duas aminas partilham um próton, ou em alternativa, onde cada um dos grupos amina está protonado metade do tempo. Em qualquer dos casos, a primeira desprotonação ocorre no meio da cadeia, a zona onde se nota uma maior

repulsão de cargas devido aos grupos vizinhos. Há uma partilha de prótons com grupos amina vizinhos que impede a ocorrência de uma supressão de emissão significativa.[3, 13, 42, 56]

Esta observação parece estender-se aos restantes compostos, com excepção do A2L, para o qual se observa uma supressão de emissão quase total logo na primeira desprotonação.

Nos passos de desprotonação seguintes, parece continuar a tendência observada de desprotonação no meio da cadeia e concentração das cargas na ponta, minimizando a repulsão entre si. Apenas no composto A22222L se observa, após a terceira desprotonação, uma carga nas aminas a meio da cadeia. No caso deste composto, será esta a maneira de manter as três cargas da cadeia de poliamina o mais afastadas possível entre si – uma carga em cada ponta e uma no meio.

Pode-se estimar para os restantes compostos uma sequência de desprotonação análoga à dos compostos das famílias naftaleno e benzeno com cadeia de poliamina idêntica,[28, 47, 56] e que pode ser consultada na Figura 2.16.

## 2.5 Influência da distância na supressão de emissão por transferência electrónica

A constante de velocidade de supressão de emissão por transferência electrónica intramolecular,  $k_{\text{sup}}$ , para cada espécie, pode ser obtida através da equação de Stern-Volmer modificada para processos intramoleculares (Equação 2.1).[47, 56]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_{\text{sup}} \cdot \tau_0 \quad \text{Equação 2.1}$$

$I_0$  e  $\tau_0$  são, respectivamente, a intensidade de emissão e tempo de vida da espécie não suprimida (a forma completamente protonada).  $\tau_0 = 12$  ns para os compostos poliamínicos lineares com um grupo antraceno em soluções não desarejadas (ver Figura 2.15).[47]

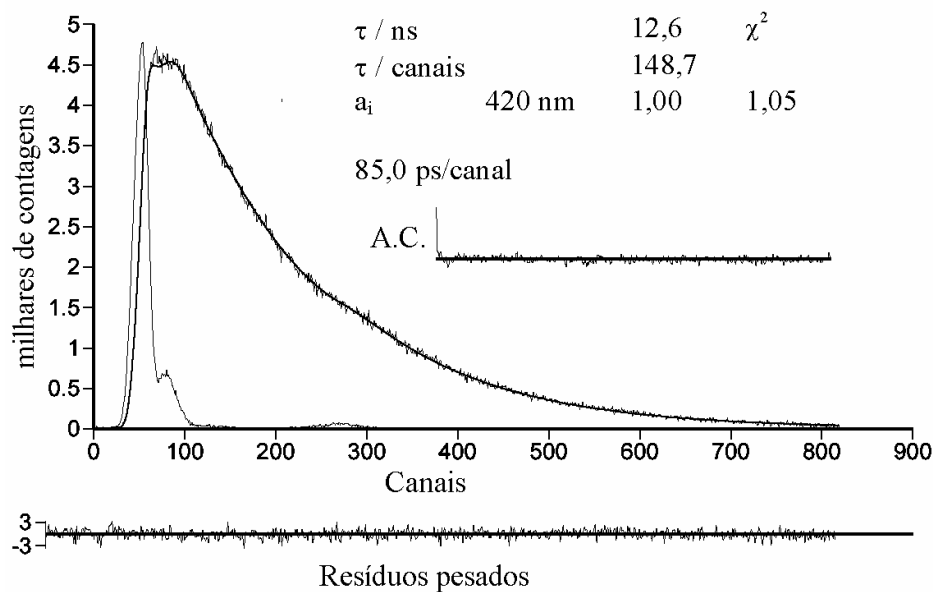


Figura 2.15: Análise global dos decaimentos de fluorescência do composto A22L a pH = 1,5 com  $\lambda_{\text{exc}} = 372$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 450$  nm. Estão também representados os resíduos pesados (“weighted residuals”), funções de autocorrelação (A.C.), e valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

É possível calcular uma distância de transferência electrónica através da soma dos comprimentos de ligação das diversas ligações C-C ou C-N entre o grupo antraceno e o local de onde se dá a transferência. Uma vez que a distância assim calculada tem em conta apenas comprimentos de ligação, é independente de qualquer assunção conformacional.

Os valores obtidos para as diversas espécies estão representados na Figura 2.16.

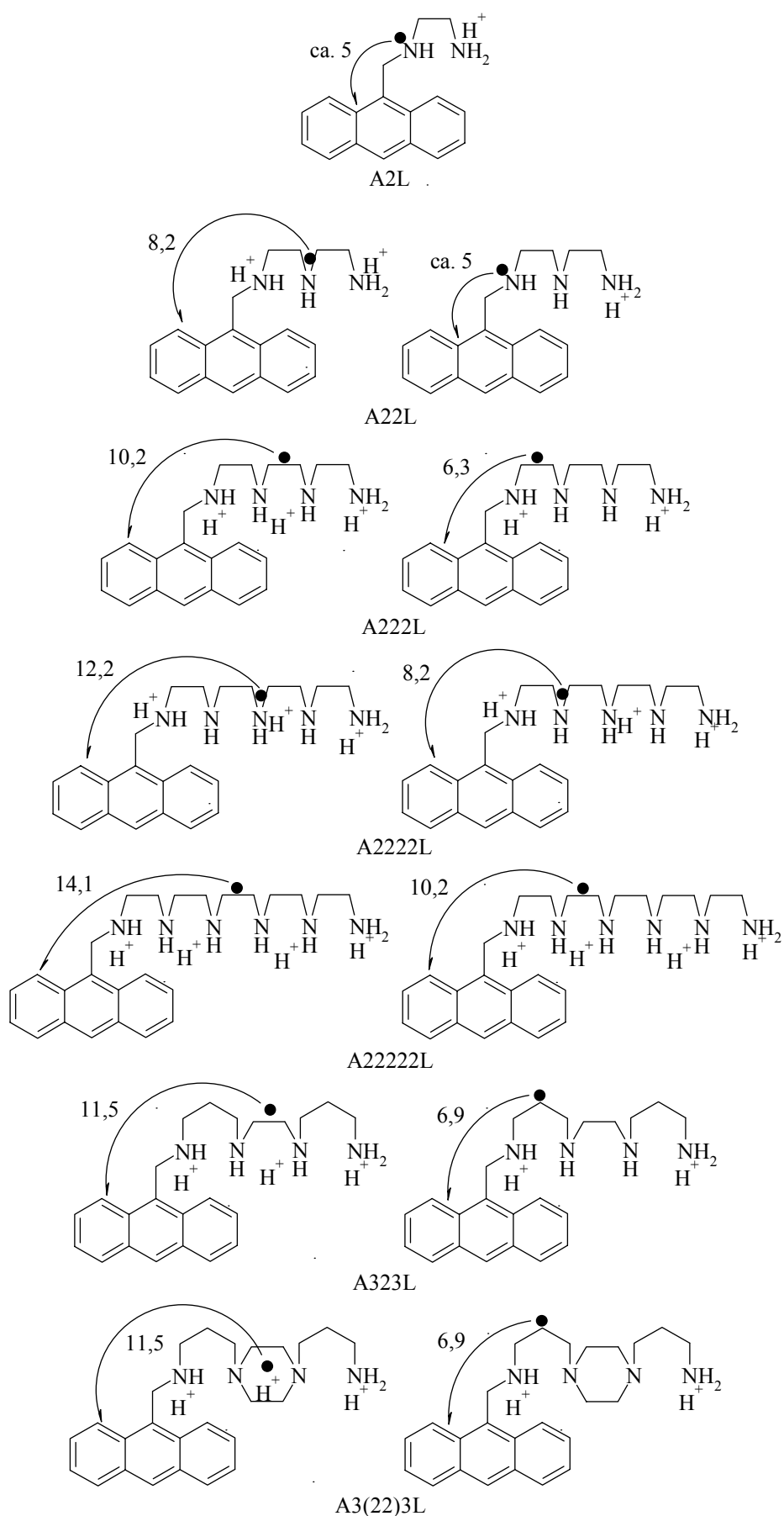


Figura 2.16: Sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica (Å) para os compostos A2L, A22L, A222L, A2222L, A22222L, A323L e A3(22)3L.

As constantes de supressão obtidas e as distâncias de transferência electrónica correspondentes estão representadas na Tabela 2.3.

composto <sup>a</sup>	Desprotonação	Espécie	distância (Å)	$k_{\text{sup}} (\text{s}^{-1}) / 10^8$
A2L	1 <sup>a</sup>	Ia	aprox. 5 <sup>b</sup>	89
A22L	1 <sup>a</sup>	IIa	8,2	1,5
	2 <sup>a</sup>	IIb	aprox. 5 <sup>b</sup>	77
A222L	1 <sup>a</sup>	IIIa	10,2	0,66
	2 <sup>a</sup>	IIIb	6,3	53
A2222L	1 <sup>a</sup>	IVa	12,2	1,2
	2 <sup>a</sup>	IVb	8,2	6,9
A22222L	1 <sup>a</sup>	Va	14,1	1,3
	2 <sup>a</sup>	Vb	10,2	1
A323L	1 <sup>a</sup>	VIa	11,5	1,5
	2 <sup>a</sup>	VIb	6,9	38
A3(22)3L	1 <sup>a</sup>	VIIa	11,5	0,27
	2 <sup>a</sup>	VIIb	6,9	13

Tabela 2.3: Constantes de supressão em solução aquosa. <sup>a</sup> Ver Figura 2.16 para a sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo antraceno, 6,3 Å. Foi usado o valor de 5,2 Å para traçar a Figura 2.17. I = A2L, II = A22L, III = A222L, IV = A2222L, V = A22222L, VI = A323L, VII = A3(22)3L.

Representando as constantes de velocidade de supressão de emissão em função da distância de transferência electrónica (ver Tabela 2.3 e Figura 2.16), obtém-se a Figura 2.17.[47]

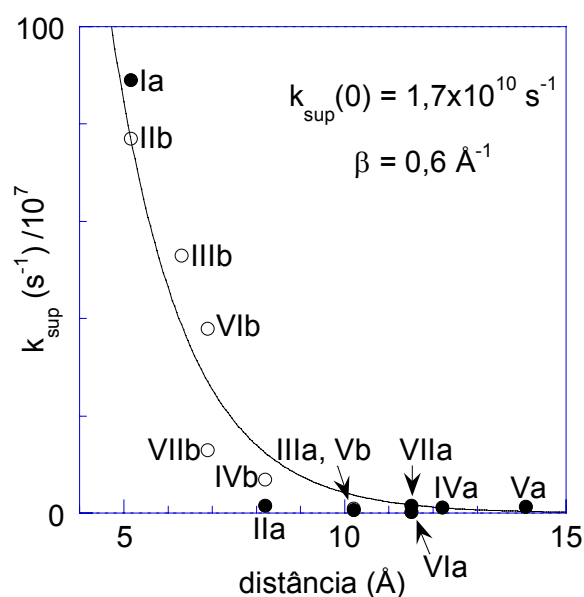


Figura 2.17: Constantes de velocidade de supressão de emissão obtidas a partir da Equação 2.1 (ver Tabela 2.3 e Figura 2.16) e ajuste através da Equação 2.2. (●) Espécies monodesprotonadas; (○) Espécies didesprotonadas.[47]

Na Figura 2.17, verifica-se uma variação exponencial das constantes de velocidade de supressão de emissão com a distância, que pode ser ajustada com a Equação 2.2.[47, 56]

$$k_{\text{sup}} = k_{\text{sup}}(0).e^{-\beta.d} \quad \text{Equação 2.2}$$

Através deste ajuste, obtém-se um factor  $\beta$  de  $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ . Este valor é próximo do obtido noutro estudo feito com compostos análogos com fluoróforo naftaleno ( $\beta = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ) (ver Subcapítulo 3.3.3).[47]

## 2.6 Influência do comprimento da cadeia de poliamina

Comparando os compostos A2L, A22L, A222L, A2222L e A22222L (ver estruturas na Figura 2.1), todos com cadeias de poliamina com os grupos amina separados por unidades etileno, verifica-se pela observação das constantes de acidez das Tabelas 2.1 e 2.4 que, por um lado, a primeira desprotonação ocorre a um pH cada vez mais ácido quanto maior for o número de grupos amina da cadeia. Tal pode ser explicado pelo facto de ser cada vez maior a concentração de cargas por haver mais grupos amina protonados, e em consequência haver maior tendência para a desprotonação com vista a diminuir essa concentração de cargas.[28, 40, 42, 47]

Isto também se observa para as cadeias de poliamina não funcionalizadas, embora em geral estas tenham uma menor acidez (ver estruturas na Figura 2.18 e constantes de acidez na Tabela 2.4). Uma possível explicação é que nos compostos funcionalizados a carga da cadeia não pode ser tão estabilizada pelo solvente (água) devido à presença do grupo aromático hidrofóbico.[13, 28, 40, 42, 47]

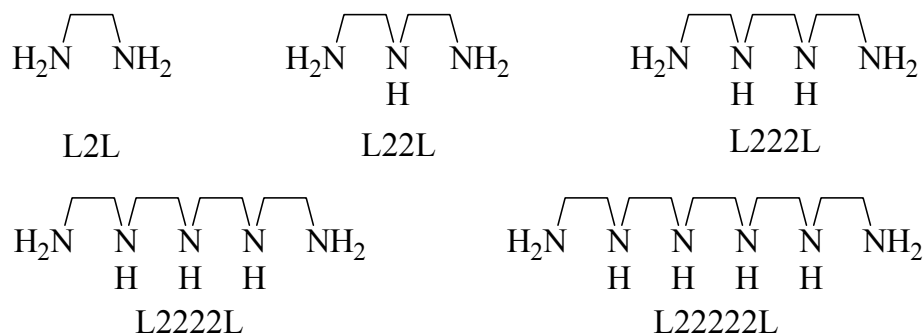


Figura 2.18: Estrutura das cadeias poliamínicas não funcionalizadas (L2L = etilenodiamina, L22L = dietilenotriamina, L222L = trietilenotetramina, L2222L = tetraetilenopentamina, L22222L = pentaetilenohexamina).

	L2L	A2L	L22L	A22L	L222L	A222L	L2222L	A2222L	L22222L	A22222L
		[47]		[47]		[39]		[42]		[42]
$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}$	9,92	9,5	9,84	9,7	9,75	10,2	9,76	10,3	9,92	10,1
$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}$	7,11	<b>6,0</b>	9,02	<b>7,7</b>	9,07	8,8	9,18	9,2	9,29	9,2
$\text{LH}_3 \rightleftharpoons \text{LH}_2 + \text{H}$	-	-	4,25	4,4	6,58	<b>5,8</b>	8,10	<b>7,6</b>	6,48	8,4
$\text{LH}_4 \rightleftharpoons \text{LH}_3 + \text{H}$	-	-	-	-	3,27	2,6	4,65	5,2	6,42	<b>6,7</b>
$\text{LH}_5 \rightleftharpoons \text{LH}_4 + \text{H}$	-	-	-	-	-	-	2,97	2,9	3,82	4,2
$\text{LH}_6 \rightleftharpoons \text{LH}_5 + \text{H}$	-	-	-	-	-	-	-	-	2,34	2,3

Tabela 2.4: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para as poliaminas não funcionalizadas em força iônica 0,1 M (L2L = etilenodiamina, L22L = dietilenotriamina, L222L = trietilenotetramina, L2222L = tetraetilenopentamina, L22222L = pentaetilenohexamina [57]) e para os compostos A2L, A22L, A222L, A2222L e A22222L (constantes espectrofluorimétricas apresentadas na Tabela 2.1, sendo realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão).

Tendo em conta estes resultados e a ordem de desprotonação anteriormente descrita, verifica-se que aparentemente a supressão de emissão ocorre quando há electrões num átomo de azoto que não estão ligados a um próton durante um tempo suficientemente longo para poderem ser transferidos para o grupo antraceno. Para isso, geralmente é necessário que pelo

menos dois grupos amina adjacentes estejam desprotonados, devido à ocorrência da partilha de protão entre os azotos de grupos amina vizinhos quando apenas um está desprotonado.

A única excepção é o caso do composto A2L onde, como anteriormente referido, logo à primeira desprotonação se observa uma grande supressão de emissão, quando ainda existe um protão que devia estar partilhado por ambos os grupos amina. Uma possível explicação pode estar no facto de, se o protão estiver mais afastado do grupo aromático, a carga do grupo amina protonado pode ser estabilizada por mais moléculas de água. Assim, é possível que após a primeira desprotonação os electrões do grupo amina mais próximo do grupo aromático estejam menos ligados ao protão que ainda está ligado à cadeia do que nos restantes casos, logo mais disponíveis para serem transferidos para o grupo antraceno. Há também que ter em conta que a distância de transferência electrónica é a menor de todas as primeiras desprotonações, logo como vimos anteriormente a constante de velocidade de supressão de emissão será a maior.

## 2.7 Influência da forma da cadeia de poliamina

Comparando os compostos A222L, A323L, A3(22)3L e A323, todos com o mesmo número de grupos amina (quatro) mas cadeias de forma diferentes, verifica-se pela observação da Tabela 2.1 (reproduzida para estes compostos para maior facilidade de consulta na Tabela 2.5) que o que apresenta maior acidez é o A222L, o que seria de esperar visto os grupos amina protonados estarem mais perto entre si – todos estão separados por grupos etileno, ao passo que nos restantes compostos estão presentes dois grupos propileno. Assim sendo, as cargas dos grupos amina protonados irão estar mais próximas umas das outras. Haverá assim uma maior tendência para a desprotonação neste composto com vista a diminuir a densidade de carga que nos restantes compostos.

Em seguida, o mais ácido é o A3(22)3L.

O composto macrocíclico A323 é menos ácido que os anteriormente referidos, mas mais do que o composto de cadeia aberta A323L. A explicação parece residir no facto de a cadeia ter menor liberdade para adoptar conformações mais estáveis por minimização da repulsão electrostática.[3, 13, 28, 30, 47]

Uma possível explicação para a maior acidez do A3(22)3L face aos compostos A323 e A323L é a presença de dois grupos etileno a ligar os dois grupos amina devido ao grupo piperazina, em vez de um único como nos restantes dois compostos. Isto tornaria o ambiente mais hidrofóbico, pelo que as cargas positivas da cadeia seriam menos estabilizadas por moléculas de água, logo haveria uma maior tendência para elas desaparecerem.

Verifica-se também uma maior supressão da emissão após a primeira desprotonação no caso do A323 (ver Tabela 2.2 e Figuras 2.7 e 2.11 - 2.13). Uma possível explicação reside no facto de os grupos amina centrais serem obrigados a estar mais próximos do grupo aromático pela estrutura macrocíclica, favorecendo assim a eficiência do processo de supressão de emissão.[3, 28, 30]

Em todos os casos, a supressão de emissão mais significativa ocorre apenas quando ocorre a desprotonação de ambos os grupos amina centrais.

	A222L [39]	A323L [3, 30, 42]	A3(22)3L [47]	A323 [3, 30]
Estrutura				
LH $\rightleftharpoons$ L+H	10,2	10,3	9,8	10,0
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	8,8	9,2	<b>8,8</b>	9,5
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	<b>5,8</b>	<b>7,7</b>	<b>6,3</b>	<b>7,0</b>
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	2,6	5,6	2,8	4,0

Tabela 2.5: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os compostos A222L, A323L, A3(22)3L e A323 (constantes espectrofluorimétricas apresentadas na Tabela 2.1, sendo realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão).

## 2.8 Influência do número de grupos antraceno

Verifica-se que o comportamento dos compostos A22222L e A22222A (ver estruturas na Figura 2.1) é muito semelhante.

Comparando ambos os compostos, observa-se que aparentemente não existe formação de excímeros intramoleculares entre ambas as unidades antraceno no composto A22222A. Isto pode ser verificado na Figura 2.10 pela ausência de qualquer banda nova a comprimentos de onda mais altos. Este comportamento é contrário ao verificado nos compostos bis-fluorofóricos das famílias naftaleno e pireno (ver, respectivamente, os Capítulos 3 e 4).

Verifica-se pela observação das constantes de acidez da Tabela 2.1 que o composto A22222A é um pouco mais ácido do que o A22222L. Uma possível maneira de explicar esta observação é o carácter mais hidrofóbico no caso do A22222A devido aos grupos antraceno, e consequente menor estabilização de cargas nos grupos amina carregados pelas moléculas de água (presente como solvente) que não podem interagir tanto com a cadeia por causa do segundo grupo aromático. Este efeito é análogo ao descrito para os compostos com um único grupo antraceno relativamente às cadeias de poliamina não funcionalizadas.[3, 13, 28, 30, 47]

## Capítulo 3: Compostos poliamínicos com fluoróforos naftaleno

### 3.1 Introdução

Nesta família, foram estudados diversos compostos poliamínicos com um e dois grupos naftaleno como fluoróforos.

Tal como para a família antraceno, o uso do naftaleno como fluoróforo deve-se à tentativa de usar grupos aromáticos com um rendimento quântico superior ao do grupo benzeno, o fluoróforo presente nos primeiros compostos poliamínicos sintetizados e estudados neste grupo de investigação. Com isso, pretende-se uma melhoria da intensidade do sinal de emissão de fluorescência.

No caso do grupo naftaleno, temos também a possibilidade de formação de excímeros intramoleculares nos compostos com dois fluoróforos, o que abre novas possibilidades para outros estudos e eventuais aplicações.

### 3.2 Compostos estudados

Apresentam-se nas Figuras 3.1 e 3.2 as estruturas dos compostos da família naftaleno com um e dois fluoróforos, respectivamente, que foram estudados no âmbito deste capítulo.

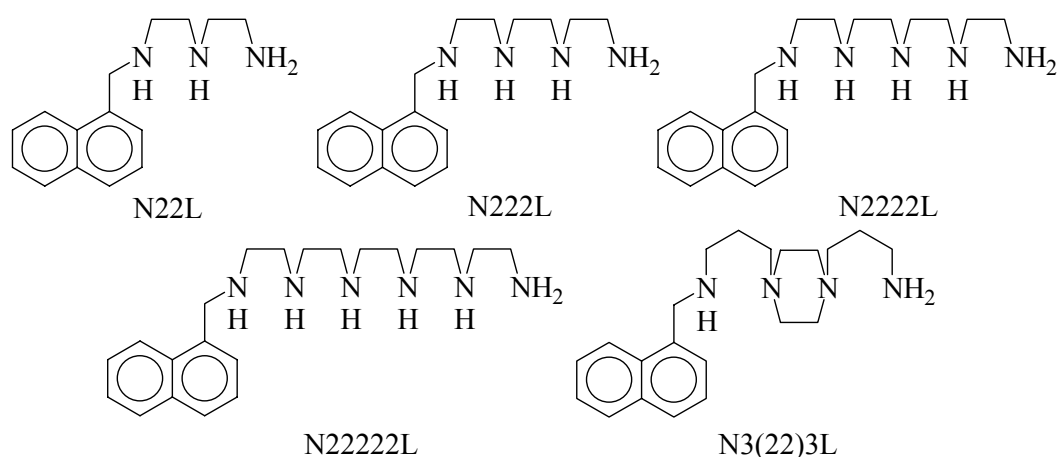


Figura 3.1: Estruturas dos compostos poliamínicos com um único grupo naftaleno estudados neste capítulo.

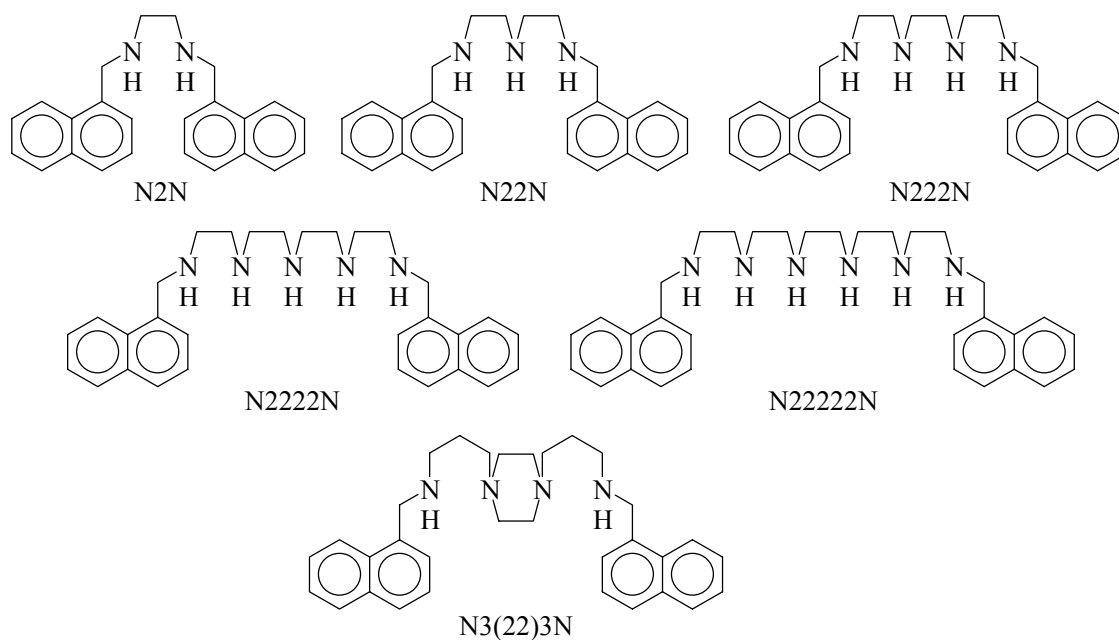


Figura 3.2: Estruturas dos compostos poliamínicos com dois grupos naftaleno estudados neste capítulo.

### 3.3 Compostos com um único grupo naftaleno

#### 3.3.1 Titulações espectrofluorimétricas

##### 3.3.1.1 Observações gerais

Pode-se ver na Figura 3.3 o exemplo de espectros de absorção e emissão de fluorescência de um dos compostos com um único fluoróforo naftaleno (N2222L). Os compostos desta família apresentam espectros bastante semelhantes entre si, e também semelhantes aos espectros do naftaleno.[58]

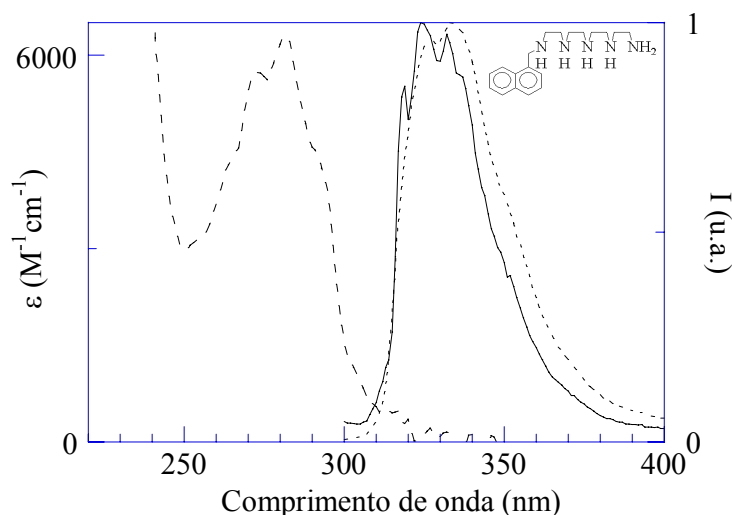


Figura 3.3: Espectros do composto N2222L na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a pH 2.: (---) absorção; restantes: emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 280$  nm). (—): Espectrofluorímetro SPEX 3-22 com fendas de excitação e recolha de emissão de 1 nm; (...): Espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm.

Tal como o caso dos compostos da família antraceno anteriormente referidos no Capítulo 2, os espectros de absorção dos compostos desta família de ligandos variam muito pouco com o pH, como se pode ver na Figura 3.4.

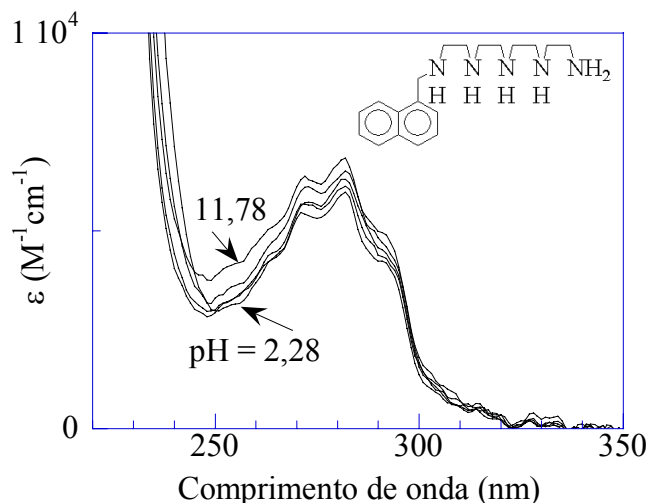


Figura 3.4: Espectros de absorção do composto N2222L  $1,0 \times 10^{-5}$  M a diversos pH's (2,28; 4,74; 6,61; 9,30; 11,78).

Isto é um bom indicador de que o grupo metileno usado como espaçador efectivamente isola bem o fluoróforo do grupo receptor no estado fundamental, uma vez que as propriedades

de absorção do grupo naftaleno são pouco afectadas pelo estado de protonação da poliamina. Este comportamento é semelhante ao que se observava no caso do grupo antraceno.

No caso dos espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário, verifica-se que ocorre uma supressão da emissão à medida que se aumenta o pH, tal como acontecia com os compostos da família antraceno (ver a título de exemplo a Figura 3.5). Este fenómeno provavelmente deve-se a um processo de transferência de electrão fotoinduzida dos electrões não ligados num grupo amina desprotonado para o fluoróforo excitado (para uma explicação mais detalhada, ver a Introdução Geral).

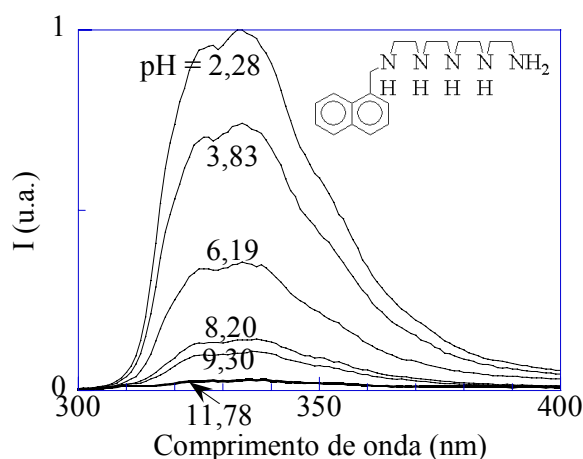


Figura 3.5: Espectros de emissão de fluorescência do composto N2222L na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a diversos pH's ( $\lambda_{exc} = 280$  nm espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm).

### 3.3.1.2 Resultados experimentais

Os espectros de emissão foram corrigidos em função da luz absorvida no comprimento de onda de excitação, através da Equação 3.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{(não\ corr.)}}{1 - 10^{-Abs.}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Como anteriormente referido na Introdução Geral, é possível fazer um ajuste da curva de titulação espectrofluorimétrica com uma curva de titulação teórica construída a partir da distribuição de espécies com o pH. Esta distribuição de espécies pode ser obtida através do programa HySS.[54] Parte-se das constantes de protonação obtidas nas titulações potenciométricas, que podem ser modificadas se necessário para permitir o ajuste com a curva de titulação espectrofluorimétrica.

As titulações potenciométricas foram efectuadas no grupo de investigação do Prof. Enrique García-España na Universidade de Valência (Espanha). As condições experimentais foram:  $298,1 \pm 0,1$  K em NaCl 0,15 M.[40, 59, 60]

Nas Figuras 3.6 a 3.10, apresentam-se os resultados obtidos nas titulações espectrofluorimétricas dos diversos compostos poliamínicos lineares com um único grupo naftaleno.

Tal como referido em 3.3.1.1, verifica-se a ocorrência de uma supressão da emissão de fluorescência quando se passa para pH's mais básicos. Este comportamento é análogo ao observado anteriormente na família antraceno. Verifica-se, no entanto, que esta supressão de emissão já é significativa na primeira desprotonação, o que não acontecia na família antraceno, excepto no caso do composto A2L.

Uma legenda pormenorizada das várias Figuras, incluindo as condições experimentais, pode ser vista após a Figura 3.10.

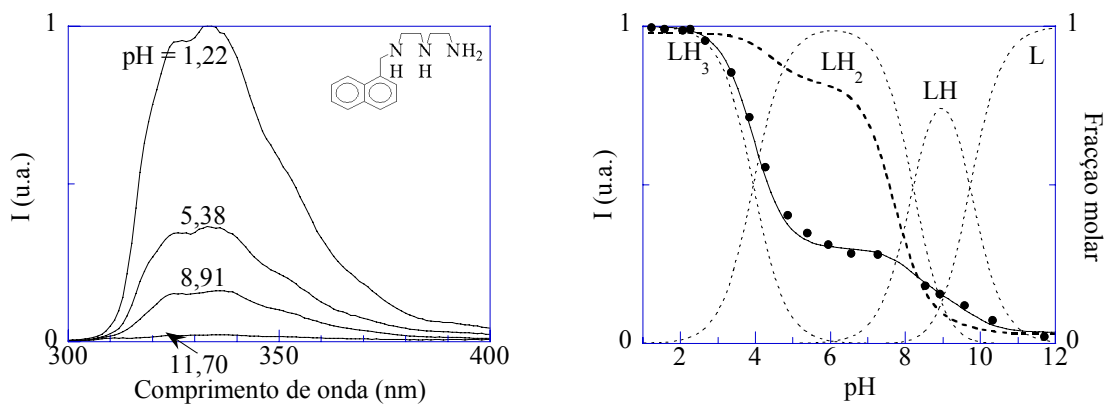


Figura 3.6: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22L.

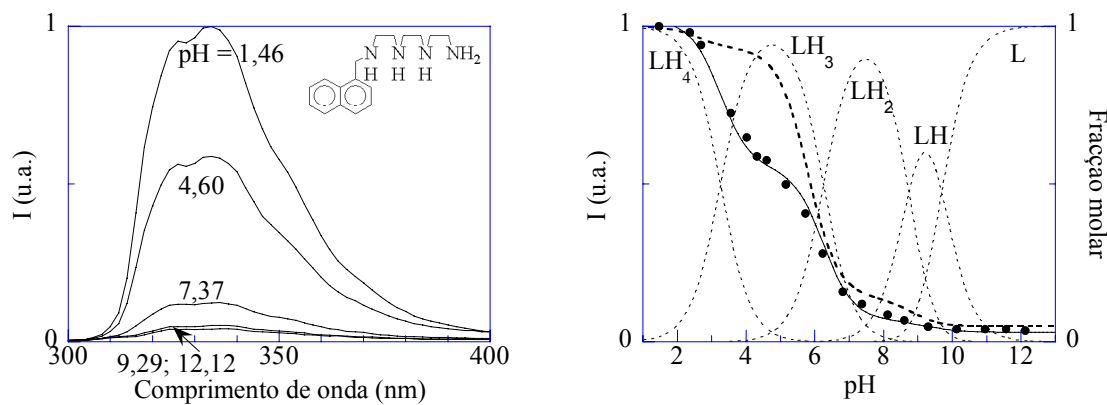


Figura 3.7: Titulação espectrofluorimétrica do composto N222L.

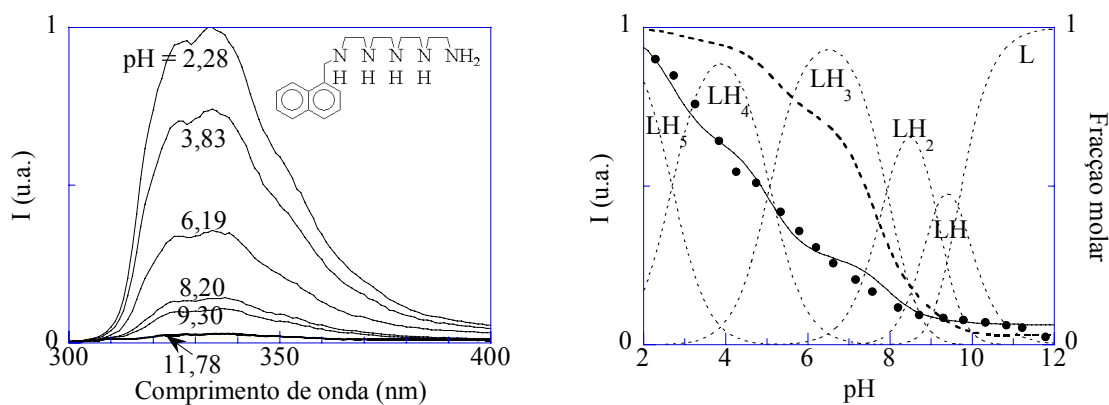


Figura 3.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2222L.

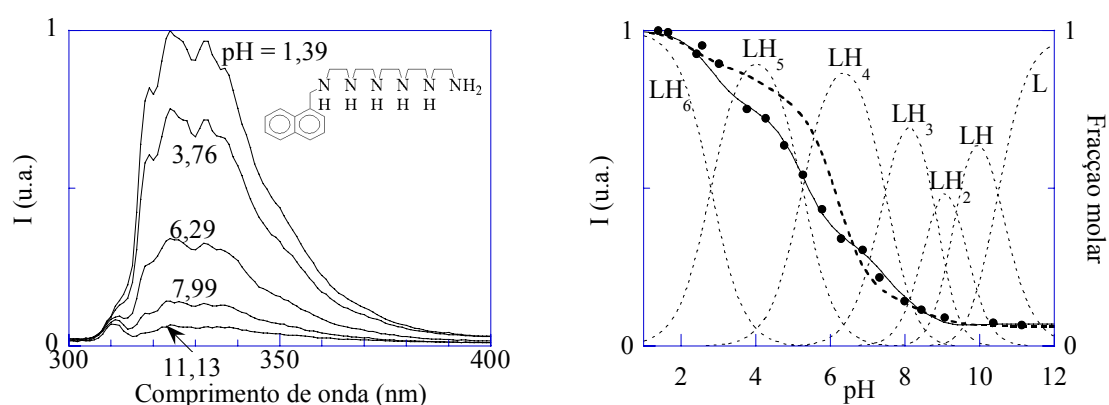


Figura 3.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22222L.

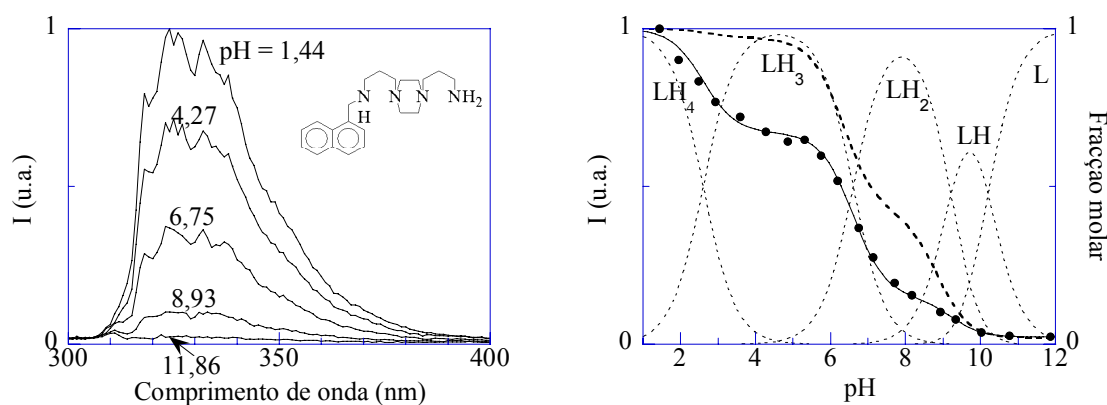


Figura 3.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto N3(22)3L.

Figuras 3.6 - 3.10: Títulações espectrofluorimétricas dos compostos poliamínicos com um único grupo naftaleno. Espectros de emissão (esquerda) e respectivas curvas de titulação em função do pH (direita): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (•) – Intensidade de emissão em unidades arbitrárias; (–) Curva de ajuste. (–) Dados do composto da família antraceno com a mesma cadeia de poliamina. Condições experimentais: Todos os ligandos

foram estudados na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M e com força iónica de 0,15 M de NaCl na presença de Tampão Universal de Theorell e Stenhagen diluído (1:20).[61]  $\lambda_{exc} = 280$  nm,  $\lambda_{emi} = 324$  nm. N22L, N222L, N2222L:  $\lambda_{emi} = 334$  nm, espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm; N22222L, N3(22)3L: espectrofluorímetro SPEX 3-22 com fendas de excitação e recolha de emissão de 1 nm.

Na Tabela 3.1, apresentam-se as constantes de protonação obtidas a partir dos ajustes das titulações potenciométricas e espectrofluorimétricas anteriormente referidas.

	N22L [40]		N222L [39, 40]		N2222L [39]		N22222L [39]		N3(22)3L	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,7	9,80	9,7	9,67	9,6	9,65	10,5	10,49	10,2	10,20
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	8,2	8,23	8,7	8,74	9,1	9,11	9,4	9,37	9,2	9,21
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	<b>3,9</b>	3,94	<b>6,3</b>	6,26	7,9	7,92	8,8	8,80	<b>6,6</b>	6,87
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	-	-	<b>3,2</b>	3,25	<b>5,1</b>	5,07	7,5	7,47	<b>2,6</b>	2,92
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	-	-	-	-	<b>2,7</b>	2,69	<b>5,2</b>	5,25	-	-
LH <sub>6</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>5</sub> +H	-	-	-	-	-	-	<b>2,8</b>	2,41	-	-

Tabela 3.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 3.2). Titulações potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M.

Na Tabela 3.2 apresentam-se as intensidades de emissão relativas à emissão da espécie completamente protonada para cada um dos compostos estudados, obtidos nos ajustes das curvas de titulação espectrofluorimétrica. Estas intensidades de emissão relativas são os rendimentos quânticos de emissão de fluorescência relativo ao rendimento quântico da espécie completamente protonada, como referido na Introdução Geral.

	N22L	N222L	N2222L	N22222L	N3(22)3L
L	0,04	0,03	0,06	0,07	0,02
LH	0,15	0,05	0,08	0,07	0,10
LH <sub>2</sub>	0,30	0,07	0,08	0,05	0,22
LH <sub>3</sub>	1,00	0,55	0,27	0,12	0,68
LH <sub>4</sub>	-	1,00	0,64	0,33	1,00
LH <sub>5</sub>	-	-	1,00	0,75	-
LH <sub>6</sub>	-	-	-	1,00	-

Tabela 3.2: Emissões relativas à da espécie completamente protonada.  $\lambda_{exc} = 280$  nm,  $\lambda_{emi} = 322$  nm (N22L, N222L, N2222L) ou 324 nm (N3(22)3L, N22222L).

### 3.3.2 Ordem de desprotonação.

Foram feitos estudos relativos à ordem de desprotonação destes compostos por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN, de onde se pôde retirar a sequência de desprotonação média dos compostos. Em particular, os desvios químicos do átomo de carbono na posição  $\beta$  e os átomos de hidrogénio ligados ao carbono  $\alpha$  relativamente ao átomo de azoto onde ocorre a desprotonação movem-se significativamente para campos mais baixos ou mais altos, respectivamente.[56]

Tal como acontecia com a família antraceno, a sequência de desprotonação é determinada acima de tudo pela minimização da repulsão electrostática vinda da distribuição de protões na cadeia de poliamina, mantendo os grupos amina protonados tão longe quanto possível uns dos outros. Convirá, no entanto, salientar que, tal como naquele caso, apesar de esta sequência de desprotonação média denotar a presença de espécies maioritárias em solução, não exclui a existência de outros isómeros prototrópicos, cujos montantes relativos são controlados termodinamicamente.

Apresenta-se a título de exemplo a região alifática do espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do composto N22L a diversos pH's significativos.[56]

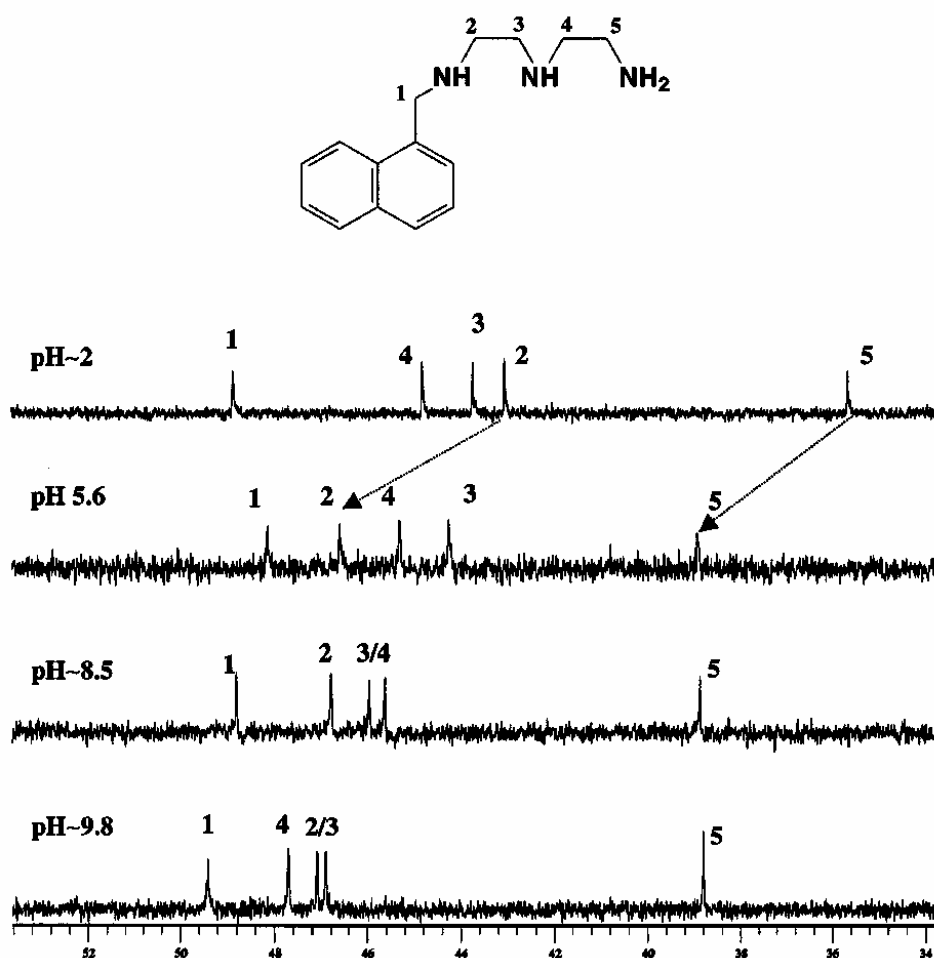


Figura 3.11: Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN do composto N22L a diversos valores de pH. Estão representados os desvios químicos dos átomos de carbono alifáticos em função do pH.[56] A

pH 2 a única espécie presente é LH<sub>3</sub>; a pH 5,6 LH<sub>2</sub>; a pH 8,5 predomina LH, embora também existam em solução LH<sub>2</sub> e L; a pH 9,8 predomina L embora também esteja presente LH. (ver Figura 3.6)

Neste composto, os desvios químicos dos átomos de carbono C2 e C5 (ver Figura 3.11) na posição  $\beta$  relativamente ao átomo de azoto central desviam-se significativamente para campos mais baixos ao passar de pH 2 a 5, correspondendo à primeira desprotonação do ligando. A mesma observação pode ser feita para o átomo de carbono 4 ao passar de pH 8,5 para 9,8, onde ocorre a última desprotonação. Isto sugere que o primeiro protão se ligue primeiro ao grupo amina primário na ponta da cadeia.[56]

Assim, a primeira desprotonação do composto N22L afecta principalmente o átomo de azoto central, o que também acontece com outros compostos com uma cadeia de poliamina com um número de átomos de azoto ímpar (neste grupo de compostos, o N2222L, e provavelmente também no caso dos N22N e N2222N). Nos casos onde a cadeia tem um número de átomos de azoto par (compostos N222L, N22222L, N3(22)3N, e também provavelmente no caso do N3(22)3L e dos bis-fluorofóricos N2N, N222N, N22222N), a primeira desprotonação afecta principalmente os grupos CH<sub>2</sub> ligados aos dois azotos centrais, de uma forma simétrica. Isto sugere que a desprotonação leve a uma espécie onde esses dois azotos partilhem um protão, ou em alternativa, que cada azoto esteja protonado “metade do tempo”. Em suma, em todos os casos, a primeira desprotonação ocorre no meio da cadeia, dando origem a um grupo amina desprotonado no caso de cadeias com um número de átomos de azoto ímpar, ou dois grupos amina semi-protonados no caso de cadeias com um número de átomos de azoto par.[56]

Estas sequências de desprotonação estão de acordo com o observado para os estudos feitos com compostos análogos com fluoróforo antraceno (ver Capítulo 4) [3, 13, 42]) ou benzeno [3, 28].

As sequências de desprotonação dos restantes compostos onde este ensaio foi efectuado podem ser vistas na Figura 3.12.

### **3.3.3 Influência da distância na velocidade de supressão de emissão por transferência electrónica**

Tentou-se relacionar a velocidade da supressão de emissão com a distância entre o grupo amina de onde a transferência electrónica supressora da emissão parte e o grupo naftaleno.[56]

A constante de velocidade de supressão de emissão para cada espécie,  $k_{sup}$ , pode ser obtida a partir da equação de Stern-Volmer modificada para processos intramoleculares, Equação 3.2.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_{sup} \cdot \tau_0 \quad \text{Equação 3.2}$$

onde  $I$  é a intensidade de emissão da espécie em questão,  $I_0$  a intensidade de emissão da espécie completamente protonada, onde não ocorre supressão de emissão por este processo, e  $\tau_0$  o tempo de vida da espécie completamente protonada obtido através de medições de tempos de vida pela técnica de contagem de fóton único correlacionada com o tempo (verificou-se para o fluoróforo naftaleno que em soluções arejadas,  $\tau_0 = 24$  ns).[56]

Por simplificação de linguagem, passar-se-á a designar “constante de velocidade de supressão de emissão” por “constante de supressão”.

É possível calcular uma distância de transferência electrónica entre o local de onde os electrões partem e o grupo naftaleno através da soma dos diversos comprimentos de ligação C-C ou C-N, que no caso da primeira desprotonação, corresponde ao meio da cadeia. No caso dos compostos N222L, N2222L e N3(22)3L, considera-se a média das distâncias dos dois átomos de azoto centrais da cadeia de poliamina. Uma vez que a distância calculada tem em conta apenas comprimentos de ligação, é independente de qualquer assunção conformacional.

Os valores de distância de transferência electrónica obtidos podem ser vistos na Tabela 3.3. As estruturas dos diversos compostos e respectivas distâncias de transferência electrónica correspondentes a cada transição estão na Figura 3.12.

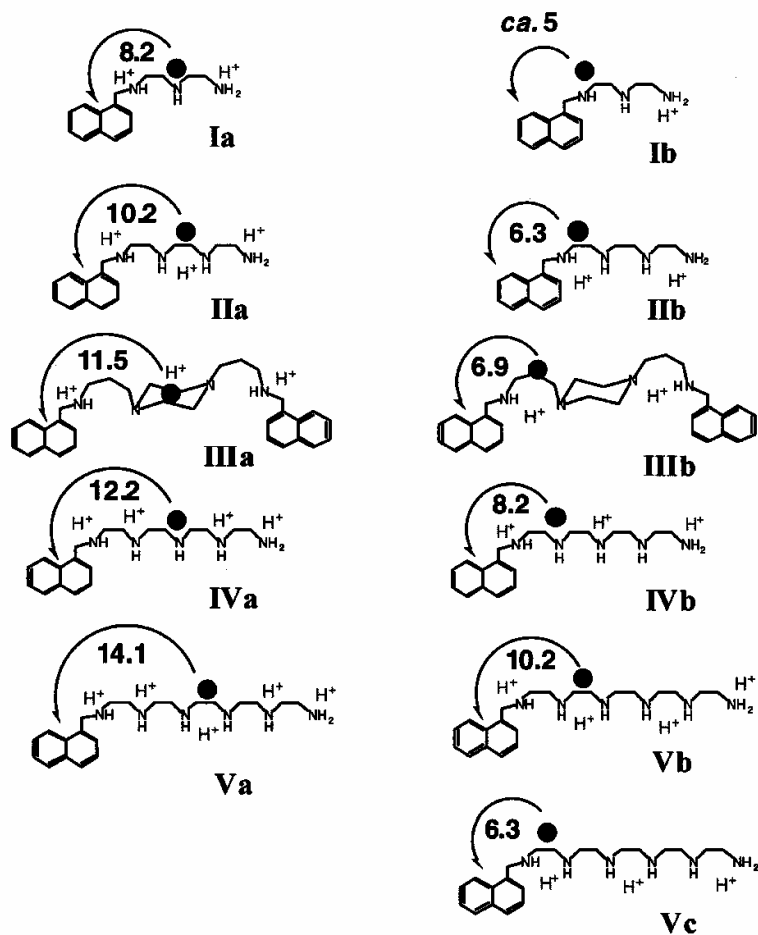


Figura 3.12: Sequência de desprotonação e distâncias de transferência electrónica (Å) obtidas para os compostos N22L, N222L, N2222L, N22222L e N3(22)3N.

Na Figura 3.13 estão representadas as constantes de supressão obtidas em função da distância de transferência electrónica.

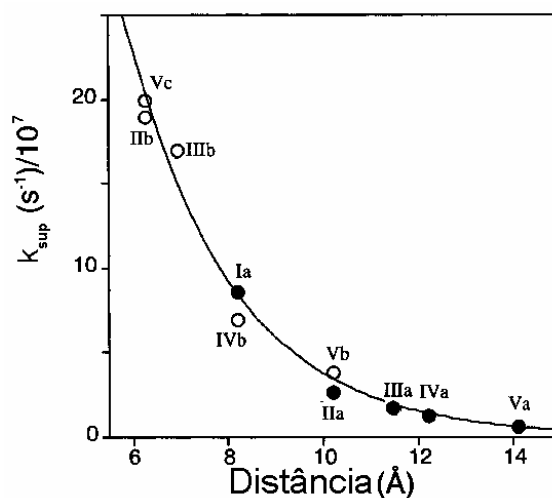


Figura 3.13: Dependência exponencial das constantes de supressão com a distância em água. (•): Espécies monodesprotonadas (a); (o): Espécies didesprotonadas (b) ou tridesprotonadas

(c). I = N22L, II = N222L, III = N3(22)3N, IV = N2222L, V = N22222L. (—) Ajuste através da Equação (3.3). [56] (Adaptado)

Na Figura 3.13, e tomando em conta apenas as primeiras desprotonações, verifica-se uma dependência exponencial entre as constantes de supressão e a distância.

Estendendo este procedimento para a segunda desprotonação, e também para a terceira para o N22222L, tem-se que a constante de supressão será a soma de duas (ou três) parcelas: a supressão devida ao primeiro grupo amina desprotonado ( $k_{sup}$ ), a devida ao segundo ( $k'_{sup}$ ) e eventualmente a devida ao terceiro ( $k''_{sup}$ ). As constantes de supressão assim obtidas continuam a ajustar na exponencial atrás referida através da Equação 3.3, utilizando as distâncias referidas na Figura 3.12.

composto <sup>a</sup>	distância (Å)	$k_{sup}$ (s <sup>-1</sup> ) / 10 <sup>7</sup>
Ia	8,2	8,6
IIa	10,2	2,6
IIIa	11,5	1,7
IVa	12,2	1,3
Va	14,1	0,6
Ib	aprox. 5 <sup>b</sup>	35
IIb	6,25	19
IIIb	6,9	17
IVb	8,2	7
Vb	10,2	3,8
Vc	6,25	20

Tabela 3.3: Constantes de supressão em solução aquosa. <sup>a</sup> Ver Figura 3.12 para a sequência de desprotonação. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo naftaleno, 6,25 Å. I = N22L, II = N222L, III = N3(22)3N, IV = N2222L, V = N22222L

Fazendo um ajuste da constante de supressão em função da distância através da Equação 3.3, obtém-se um factor  $\beta$  de 0,45 Å<sup>-1</sup>. Isto sugere que a transferência electrónica pode ocorrer a distâncias superiores ao esperado para sistemas alifáticos.

$$k_{sup} = k_{sup}(0).e^{-\beta.d} \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo  $d$  a distância de transferência electrónica anteriormente referida e  $k_{sup}(0)$  uma constante (seria o valor teórico de  $k_{sup}$  a uma distância de 0 Å). O ajuste foi obtido com  $k_{sup}(0) = 3,4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  e  $\beta = 0,45 \text{ Å}^{-1}$ . [40, 56]

Convém realçar que, tendo os sistemas estudados cadeias não rígidas, com excepção do composto N3(22)3N, cujo grupo piperazina lhe confere rigidez, não se pode falar de uma distância fixa dador - aceitador devido aos equilíbrios conformacionais. Apesar de a repulsão electrostática entre os grupos amina protonados favorecer conformações com a cadeia estendida, não existe um único conformo em solução, sendo esperadas diversas estruturas com orientações relativas diferentes, cuja distribuição dependerá do pH e da estrutura da cadeia poliamínica. Como se verá mais à frente no caso dos compostos bis-fluorofóricos, ambos os factores influenciam a flexibilidade da cadeia poliamínica, e podem ocorrer mudanças conformacionais por desprotonação.

Apesar de se ter sempre verificado que os decaimentos de fluorescência das espécies completamente protonadas destes compostos são sempre ajustados com uma exponencial simples de tempo de vida de 24 ns, verifica-se a formação de novas espécies monodesprotonadas, didesprotonadas, etc., com decaimentos de fluorescência que traduzem este facto. Por exemplo, no caso do composto N22L, a pH = 3,0, a maior parte da intensidade da emissão de fluorescência ainda provém da espécie completamente protonada LH<sub>3</sub> (L = composto completamente desprotonado, cargas omitidas para simplificação), com um tempo de vida de 24 ns, com uma pequena contribuição da espécie LH<sub>2</sub> (decaimento com tempo de vida de 9,5 ns). No entanto, a pH = 6,4 a fluorescência deve-se essencialmente à espécie LH<sub>2</sub>, como se pode ver na sua curva de titulação na Figura 3.6.

Devido a isto, as análises globais dos decaimentos de fluorescência deste composto aos valores de pH 3,0 e 6,4 (ver Figura 3.14) são ajustadas com os mesmos tempos de decaimento, 24 e 9,5 ns, com factores pré-exponenciais ( $a_i$ ) que traduzem as concentrações relativas no estado excitado (proporcionais às concentrações no estado fundamental visto os coeficientes de extinção molares serem aproximadamente iguais) das espécies LH<sub>3</sub> e LH<sub>2</sub> que podem ser vistas a esses pH's na Figura 3.6.

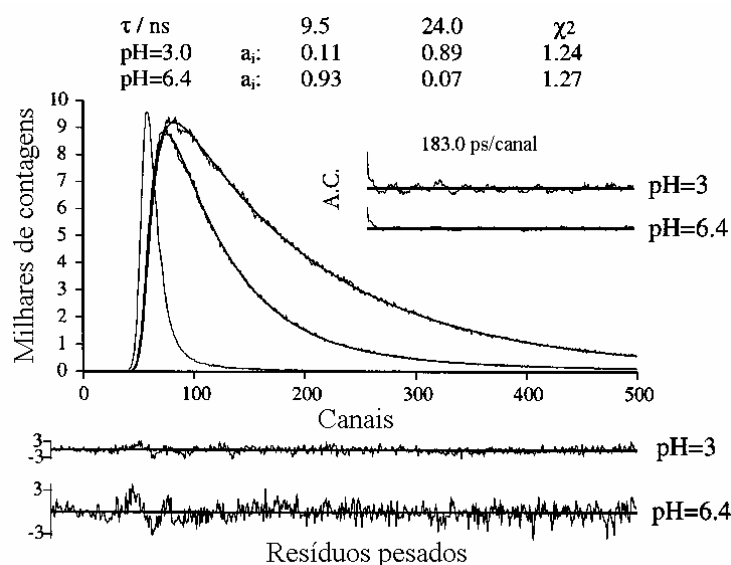


Figura 3.14: Análise global dos decaimentos de fluorescência do composto N22L a pH = 3 e a pH = 6,4 com  $\lambda_{\text{exc}} = 285$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 330$  nm. Estão representados também os resíduos pesados, funções de autocorrelação (A.C.), e valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

Do escrito acima, tira-se que cada espécie pode ser descrita por um decaimento monoexponencial. Uma vez que se espera flexibilidade conformacional na maior parte dos compostos, se as constantes de supressão fossem dependentes da conformação seria de esperar decaimentos multiexponenciais para cada espécie, salvo nos seguintes casos:

a) A interconversão entre as diversas conformações é lenta mas as distâncias dador/aceitador não mudam significativamente em todas as conformações, levando a uma constante de supressão igual para todas.

b) A interconversão entre conformações é rápida, e neste caso está-se a medir uma constante de supressão média, correspondendo à média das constantes dos diferentes conformos.

Em alternativa, os decaimentos monoexponenciais para cada espécie podem dever-se ao facto que a constante de supressão não depender da conformação.[56]

O facto de as constantes de supressão e das distâncias de ligação, para todas as espécies, correlacionarem dentro da mesma dependência exponencial sugere também duas possibilidades:[56]

i) Todas as espécies têm distribuições conformacionais ou interconversões rápidas entre elas semelhantes.

ii) O mecanismo de transferência electrónica é independente da distribuição conformacional, i.e., é um mecanismo através das ligações.

A hipótese i) pode ser descartada com base nos resultados descritos no Sub-capítulo 3.4 com os compostos bis-fluorofóricos, uma vez que ocorrem mudanças conformacionais com o pH, mas a formação de excímero é suficientemente lenta para poder ser medida com o mesmo aparelho usado para medir os tempos de vida.[56] Resta-nos então a hipótese ii).

De modo a tentar perceber o papel dos prótons da cadeia de poliamina no processo de transferência electrónica fotoinduzida, foram efectuadas experiências idênticas em água deuterada. Verificou-se que as constantes de supressão são cerca de 1,2 vezes inferior em água deuterada (ver Tabela 3.4), sendo o tempo de vida  $\tau_0 = 25$  ns, aproximadamente idêntico ao valor obtido em água (24 ns). Fazendo o ajuste aos valores obtidos com a Equação 3.3 (ver Figura 3.15), obtém-se  $\beta = 0,49 \text{ \AA}^{-1}$ , semelhante ao obtido anteriormente para água ( $\beta = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ ).[56]

O facto de as constantes de supressão variarem pela substituição isotópica sugere que o movimento de prótons está envolvido no passo limitante da transferência electrónica. Nesse caso, uma possível interpretação para a dependência com a distância é que a constante de supressão reflecte o tempo necessário para desprotonar o átomo de azoto mais próximo do grupo naftaleno, logo deve existir migração de prótons através da cadeia. Isto também explicaria o facto de mudanças conformacionais através da desprotonação não afectarem a supressão de emissão.

composto <sup>a</sup>	distância (Å)	$k_{sup} (s^{-1}) / 10^7$ (D <sub>2</sub> O)	$k_{sup} (s^{-1}) / 10^7$ (H <sub>2</sub> O)
Ia	8,2	6,7	8,6
IIa	10,2	1,8	2,6
IIIa	11,5	1,0	1,7
IVa	12,2	0,87	1,3
Va	14,1	0,27	0,6
Ib	aprox. 5 <sup>b</sup>	50	35
IIb	6,25	8,1	19
IIIb	6,9	12	17
IVb	8,2	4,2	7
Vb	10,2	2,8	3,8
Vc	6,25	14	20

Tabela 3.4: Constantes de supressão em água deuterada e água. <sup>a</sup> Ver Figura 3.12 para a sequência de desprotonação. <sup>b</sup> Esta distância encontra-se entre o primeiro azoto, 4,3 Å, e a distância média entre os dois azotos mais próximos do grupo naftaleno, 6,25Å.

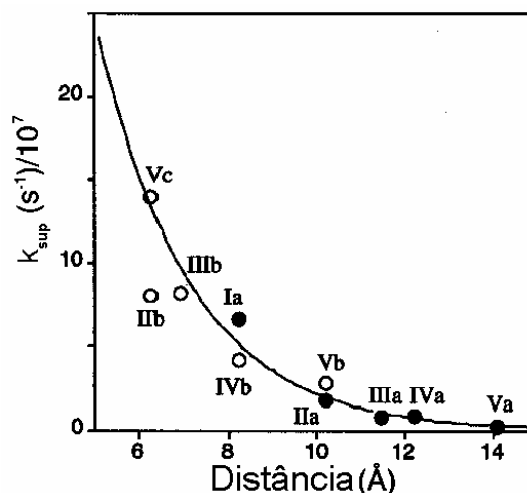


Figura 3.15: Dependência exponencial das constantes de supressão com a distância em água deuterada. (●): Espécies monodesprotonadas (a); (○): Espécies didesprotonadas (b) ou tridesprotonadas (c). I = N22L, II = N222L, III = N3(22)3N, IV = N2222L, V = N22222L. (—) Ajuste através da Equação 3.3.[56] (Adaptado)

### 3.3.4 Comparação da supressão de emissão nos compostos com grupos antraceno e naftaleno

Como anteriormente referido, verifica-se que a supressão de emissão observada quando se aumenta o pH é maior que a observada nos compostos análogos com grupos antraceno (ver Capítulo 2). Observa-se uma supressão de emissão significativa na primeira desprotonação, o que não acontecia na família antraceno.

Um dos factores que podem explicar esta observação é o facto de o tempo de vida do estado excitado dos compostos completamente protonados com um único fluoróforo naftaleno ser maior que o dos com um único fluoróforo antraceno nas mesmas condições ( $\tau_0 = 24$  ns para os compostos de naftaleno e 12 ns para compostos de antraceno).

Do mesmo modo, se compararmos as constantes de supressão (ver Figuras 2.16 e 3.12), verifica-se que, para a mesma distância de transferência electrónica, estas são maiores no caso dos compostos de naftaleno que nos de antraceno. Ou seja, a supressão é mais rápida nos compostos de naftaleno que nos de antraceno.

## 3.4 Compostos com dois grupos naftaleno

### 3.4.1 Titulações espectrofluorimétricas

### 3.4.1.1 Observações gerais

No caso de compostos com dois grupos naftaleno, as propriedades do estado fundamental são essencialmente as mesmas dos compostos com um único grupo naftaleno, com excepção de terem aproximadamente o dobro da absorvância dos compostos monofuncionalizados para a mesma concentração, como seria de esperar pela presença de dois grupos naftaleno na molécula. Isto pode ser verificado nos espectros apresentados na Figura 3.16 para o composto N2222N. Os espectros de absorção dos outros compostos são semelhantes.

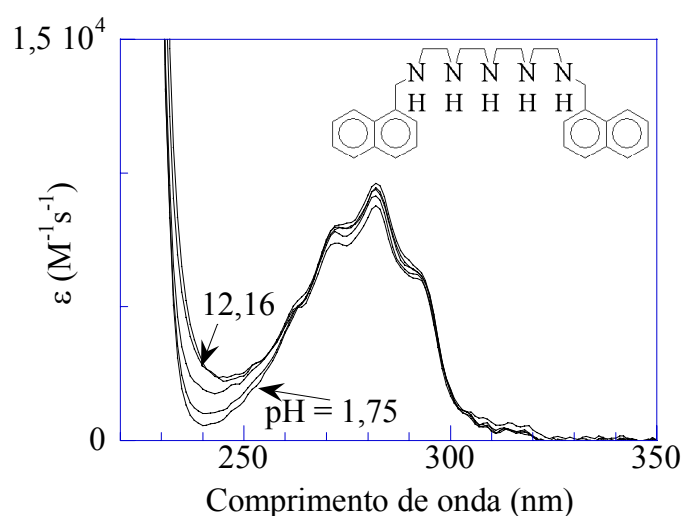


Figura 3.16: Espectros de absorção do composto N2222N na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a diversos pH's (1,75; 3,74; 6,25; 8,27; 12,16).

Estes resultados sugerem que não existe interacção significativa no estado fundamental entre os grupos amina e os grupos naftaleno, tal como acontecia nos compostos monofuncionalizados, ou entre os dois grupos naftaleno entre si.

No caso dos espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário (ver para um exemplo a Figura 3.17), verifica-se que a intensidade da emissão de fluorescência é fortemente dependente do pH, tal como acontecia com os compostos monofuncionalizados, provavelmente devido à supressão de emissão por transferência electrónica fotoinduzida a partir dos grupos amina desprotonados. No entanto, verifica-se a ocorrência de uma banda entre 370 e 500 nm, que não aparecia nos compostos monofuncionalizados, atribuída à emissão de excímeros. Esta banda aparece em todos os compostos excepto no N3(22)3N. Esta excepção pode ser explicada pelo facto que o grupo piperazina presente na cadeia poliamínica a tornar rígida, impedindo que a cadeia se dobre de modo a que os grupos naftaleno possam formar um excímero intramolecular.[40, 41]

O facto de nos compostos monofuncionalizados ou no N3(22)3N não ocorrer esta banda de emissão a 370-500 nm exclui a hipótese de esta se dever a um estado de transferência de carga entre o grupo amina desprotonado e a unidade naftaleno.[40, 41]

Como não se observam mudanças na forma dos espectros por alteração das concentrações, confirma-se que estamos a observar um excímero intramolecular e não intermolecular.[40]

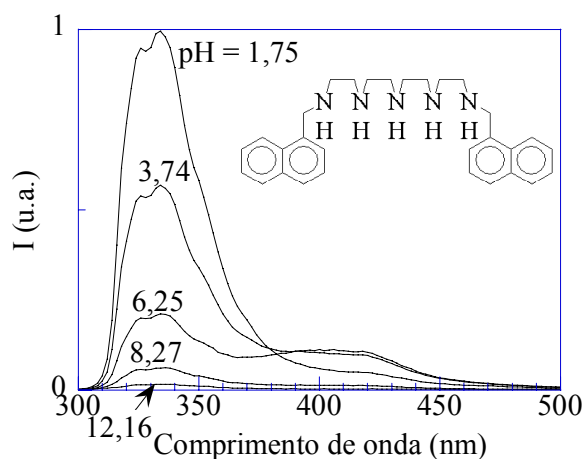


Figura 3.17: Espectros de emissão de fluorescência do composto N2222N na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  M, dissolvido em água a diversos pH's ( $\lambda_{exc} = 280$  nm, espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm).

### 3.4.1.2 Resultados experimentais

Nas Figuras 3.18 a 3.23, apresenta-se os resultados obtidos nas titulações espectrofluorimétricas dos diversos compostos da família naftaleno com dois fluoróforos.

Na Tabela 3.5, apresentam-se as constantes de protonação. Na Tabela 3.6 estão as intensidades de emissão relativas à intensidade de emissão a 334 nm da espécie completamente protonada para cada um dos compostos estudados, aos comprimentos de onda de 334 nm (emissão devida ao monómero) e 418 nm (emissão devida ao excímero). Apresenta-se também a razão (intensidade de emissão de excímero)/(intensidade de emissão do monómero) na coluna “r”, com vista à quantificação da proporção relativa de cada uma destas emissões. Estes parâmetros foram obtidos a partir dos ajustes das curvas de titulação espectrofluorimétrica mostradas nas Figuras 3.18 – 3.23.

Tal como anteriormente referido, a forma completamente protonada é a mais emissiva, uma vez que a supressão de emissão por transferência electrónica fotoinduzida a partir dos grupos amina protonados não é termodinamicamente favorável. No entanto, em geral nesta

forma observa-se uma menor formação de excímero do que a pH's menos ácidos, uma vez que, por os grupos amina estarem protonados, as conformações onde a cadeia de poliamina esteja estendida (nas quais os grupos naftaleno estão mais afastados entre si) são favorecidas por repulsão de carga.[40]

Isto pode ser comprovado pelos valores do parâmetro  $r$  da Tabela 3.6, que sendo a razão da emissão relativa a 418 nm pela a 334 nm, pode ser entendido como “razão (emissão de excímero)/(emissão de monómero)”. Verifica-se que apenas a partir da segunda desprotonação (N22N, N222N) ou terceira desprotonação (N2222N, N22222N) é que se observa a emissão de excímero máxima relativamente à emissão de monómero. Apenas o composto N2N é exceção a esta regra.

Apesar de o valor obtido para este parâmetro perder significado a pH's mais básicos, uma vez que as emissões relativas de monómero e excímero obtidas vêm afectadas de um erro demasiado grande, tal não significa que o excímero deixe de se formar a estes pH's, apenas que como a emissão é suprimida, é difícil quantificá-lo devido ao erro experimental.

No caso do composto N2N, verifica-se que a emissão de excímero não apresenta o máximo a cerca de 418 nm visível em todos os outros compostos desta família onde ocorre excímero, aparecendo desviada para o azul, por baixo da banda de emissão do monómero. A atribuição deste ombro da banda a um excímero foi comprovada por medidas de emissão de fluorescência resolvida no tempo (ver Figura 3.27).[40] Há também o facto já referido de a emissão de excímero da forma completamente protonada não ser menor que a das formas seguintes, facto que poderá ser explicado pela pequena dimensão da cadeia de poliamina, devido à qual bastaria um movimento de rotação dos grupos naftaleno para que estes possam interagir, não sendo necessário que a cadeia de poliamina se dobre.[40]

No caso do composto N22N, quase não se observa excímero na forma completamente protonada devido à maior distância entre os fluoróforos. No entanto, após a primeira desprotonação, no grupo amina central, a cadeia torna-se bastante mais flexível, permitindo a sua formação.[40]

Nos compostos de cadeias maiores, temos também uma maior flexibilidade nas cadeias, o que permite a formação de excímero mesmo na forma completamente protonada, ainda que em menor grau que após uma ou duas desprotonações.[40]

Pelo contrário, no caso do N3(22)3N, em que temos sempre uma cadeia rígida devido ao grupo piperazina, não se observa excímero a nenhum valor de pH.[40, 41]

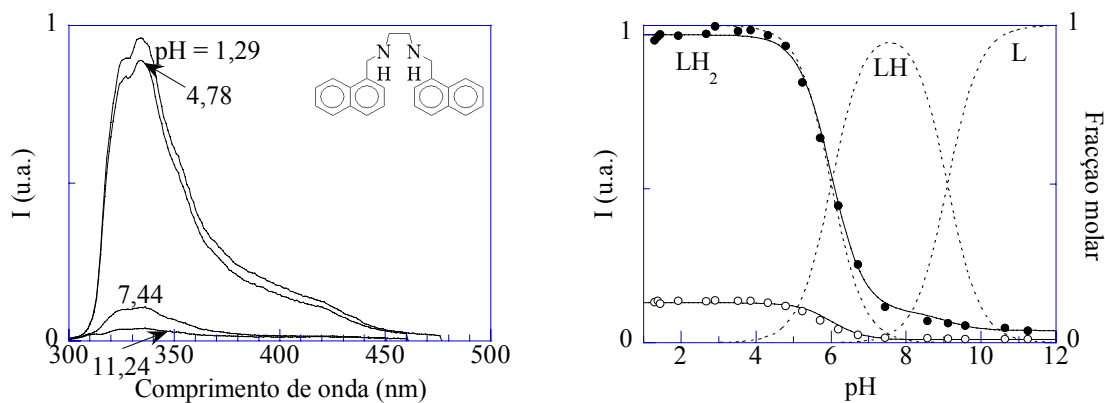


Figura 3.18: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2N.

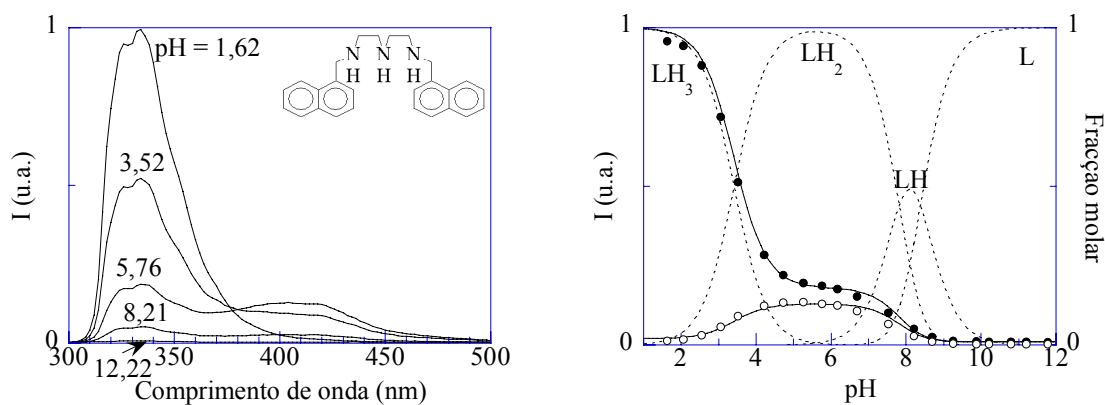


Figura 3.19: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22N.

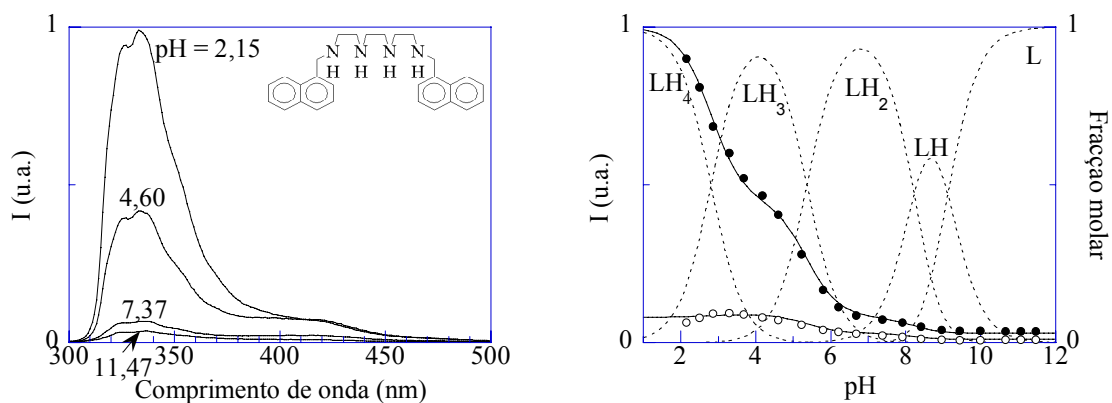


Figura 3.20: Titulação espectrofluorimétrica do composto N222N.

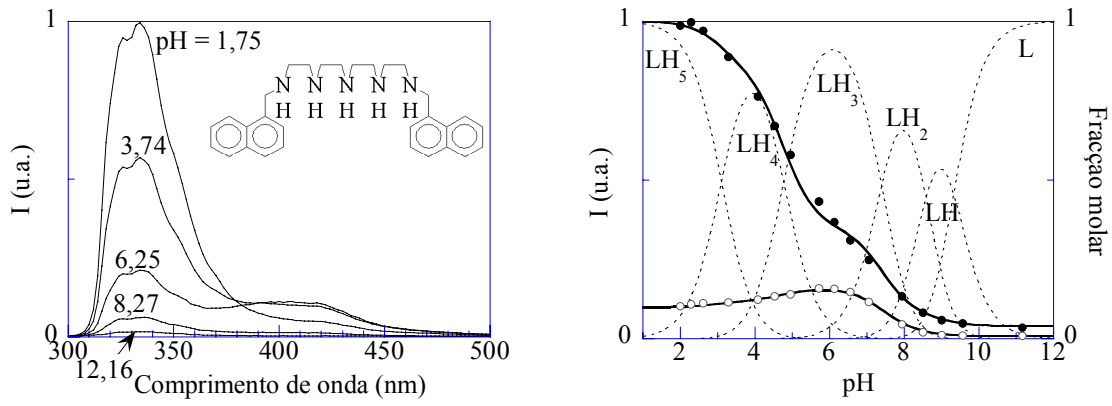


Figura 3.21: Titulação espectrofluorimétrica do composto N2222N.

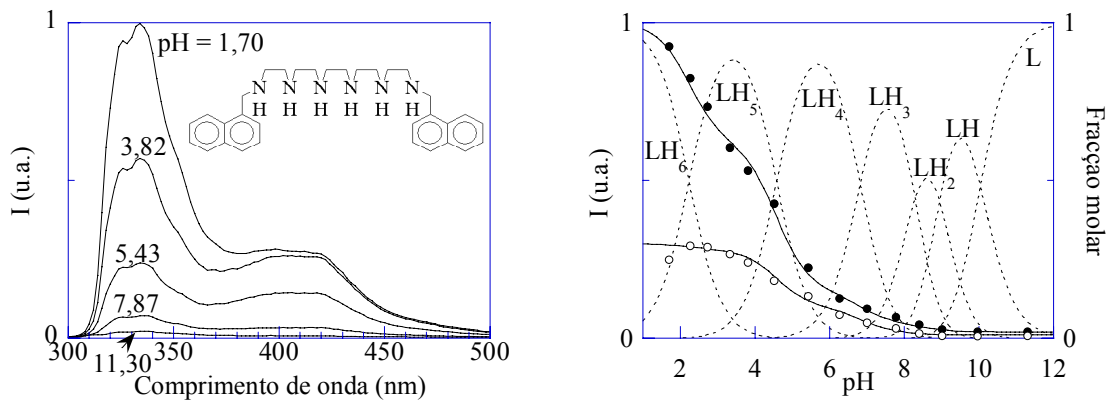


Figura 3.22: Titulação espectrofluorimétrica do composto N22222N.

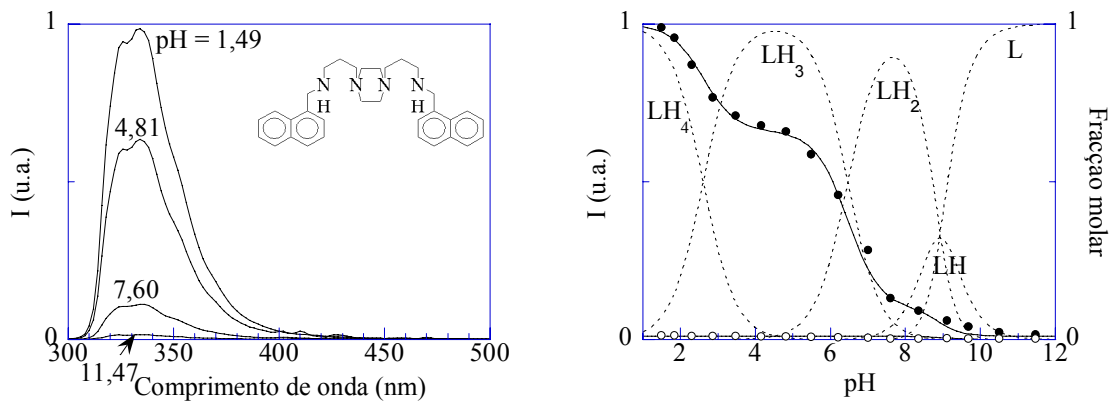


Figura 3.23: Titulação espectrofluorimétrica do composto N3(22)3N.

Figuras 3.18 - 3.23: Titulações espectrofluorimétricas dos compostos da família naftaleno com dois fluoróforos: Espectros de emissão (esquerda) e respectivas curvas de titulação em função do pH (direita): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (●)  $\lambda_{\text{emi}} = 334 \text{ nm}$ ; (○)  $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ ; (–) Curva de ajuste. Condições experimentais: Todos os ligandos foram estudados na concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  e com força iônica de 0,15 M de NaCl na presença

de Tampão Universal de Theorell e Stenhagen diluído (1:20), [61]  $\lambda_{exc} = 280$  nm, espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm.

	N2N		N22N [40]		N222N [40]		N2222N [40]		N22222N [41]		N3(22)3N [41]	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,1	(*)	8,4	8,38	9,0	9,12	9,3	9,32	10,0	10,04	8,9	8,9
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	<b>6,0</b>	(*)	7,8	7,81	8,7	8,22	8,6	8,58	8,9	8,94	8,9	8,9
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	-	-	<b>3,4</b>	3,81	<b>5,0</b>	6,01	7,4	7,39	8,3	8,29	<b>6,5</b>	6,46
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	-	-	-	-	<b>2,8</b>	3,18	<b>4,8</b>	4,77	6,8	6,82	<b>2,6</b>	2,85
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	-	-	-	-	-	-	3,1	2,68	<b>4,6</b>	4,58	-	-
LH <sub>6</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>5</sub> +H	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>2,2</b>	2,23	-	-

Tabela 3.5: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 3.6). Titulações potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M. (\*) - Não existem dados de potenciometria por o composto não ser suficientemente solúvel em água.

	N2N			N22N [40]			N222N [40]			N2222N [40]			N22222N [41]			N3(22)3N [41]		
	334	418	r	334	418	r	334	418	r	334	418	r	334	418	r	334	418	r
L	0,04	0,01	*	0,01	0,01	*	0,03	0,01	*	0,04	0,01	*	0,02	0,01	*	0,01	0,00	*
LH	0,10	0,01	0,1	0,02	0,02	*	0,03	0,01	*	0,06	0,01	*	0,02	0,01	*	0,05	0,01	*
LH <sub>2</sub>	1,00	0,13	0,13	0,18	0,13	0,72	0,08	0,03	0,4	0,09	0,03	*	0,03	0,01	*	0,10	0,01	*
LH <sub>3</sub>	-	-	-	1,00	0,02	0,02	0,45	0,09	0,20	0,35	0,16	0,46	0,05	0,02	*	0,66	0,01	0,02
LH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	1,00	0,08	0,08	0,85	0,12	0,14	0,15	0,10	0,67	1,00	0,01	0,01
LH <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,10	0,10	0,62	0,28	0,45	-	-	-
LH <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,30	0,30	-	-	-

Tabela 3.6: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada.  $\lambda_{exc} = 280$  nm,  $\lambda_{emi} = 334$  ou 418 nm.  $r = (\text{emissão a } 418 \text{ nm}) / (\text{emissão a } 334 \text{ nm})$ . \* - Valores omitidos por serem baseados em divisões de parâmetros com denominadores próximos de zero e com grande erro experimental.

### 3.4.1.3 Comportamento ácido-base

Nas Tabelas 3.7 a 3.12, estão resumidas as constantes de acidez para os diversos compostos, juntamente com os valores para os compostos correspondentes da família antraceno e cadeias não funcionalizadas que podem ser consultados na Tabela 2.4 do Capítulo 2, e da família benzeno provenientes dos artigos citados.

As estruturas das cadeias poliamínicas não funcionalizadas e dos compostos da família benzeno podem ser vistos nas Figuras 3.24 e 3.25.

Da observação dos dados das Tabelas 3.7 – 3.12, verifica-se que a presença de grupos aromáticos reduz a basicidade da cadeia, sendo este efeito observado em maior grau nos compostos bissubstituídos. Este efeito é análogo ao observado anteriormente na família antraceno (ver Capítulo 2).

Comparando os compostos da família naftaleno com 2 grupos aromáticos com os análogos da família benzeno,[28] bem como os compostos com um grupo naftaleno com os análogos da família antraceno (ver Capítulo 2), verifica-se que nos compostos com cadeias de poliamina mais pequenas (até 4 grupos amina) a ordem de basicidade para o mesmo número de grupos aromáticos substituintes é a seguinte:

Cadeias poliamínicas não substituídas > derivados de benzeno > derivados de naftaleno > derivados de antraceno.

Tendo em conta a observação anteriormente apresentada de que a sequência de desprotonação é regida acima de tudo pela minimização da repulsão de cargas na cadeia de poliamina, ambas as observações podem ser explicadas em grande parte pelo carácter hidrofóbico dos grupos substituintes. Como referido no Capítulo 2, a presença deste implica que haja menos moléculas de água a solvatar a cadeia de poliamina carregada, sendo assim as cargas desta menos estabilizadas. Quanto maior o grupo aromático, ou quanto maior o número de grupos aromáticos, menos moléculas de água estarão a solvatar a cadeia de poliamina carregada, que será assim menos estabilizada.[40]

Nos compostos de cadeia poliamínica maior (5 ou 6 grupos amina separados por grupos etileno), ou no caso dos compostos N3(22)3L, N3(22)3N, L3(22)3L e A3(22)3L, essa tendência deixa de ser evidente, e as variações parecem ser mais aleatórias. Uma possível explicação é o facto de a influência dos grupos aromáticos hidrofóbicos na cadeia ser menor devido à maior distância entre estes e os grupos amina onde ocorre o equilíbrio ácido-base.

Verifica-se também, relativamente às constantes de desprotonação, que os compostos com um número ímpar de grupos amina exibem 2 grupos de constantes, um com constantes de acidez mais elevadas e outro com constantes mais baixas.[40]

Os compostos com um número par de grupos amina apresentam um primeiro grupo de constantes de acidez mais elevadas, um segundo grupo de constantes intermédias, e um terceiro grupo de constantes mais baixas.[40]

Por exemplo, para o composto N222N, com 4 grupos amina, a diferença entre  $pK_a$  de  $(LH \rightleftharpoons L+H)$  e  $(LH_2 \rightleftharpoons LH+H)$  é de apenas 0,3, entre  $pK_a$  de  $(LH_2 \rightleftharpoons LH+H)$  e de  $(LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H)$  é 2,3 e entre o  $pK_a$  de  $(LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H)$  e de  $(LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H)$  é 2,2.[40]

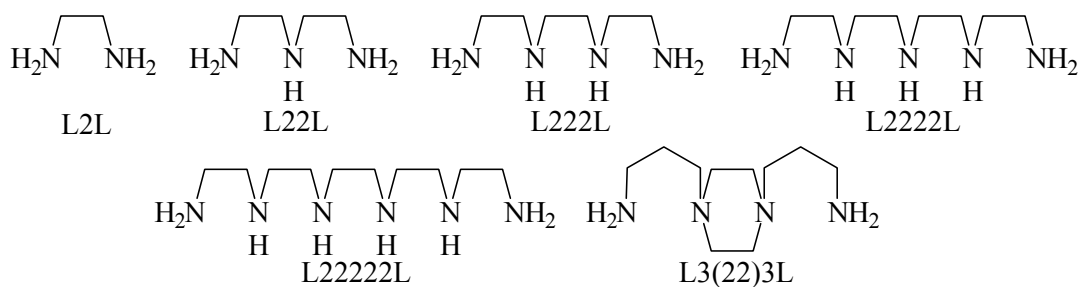


Figura 3.24: Estruturas das cadeias poliamínicas não funcionalizadas.

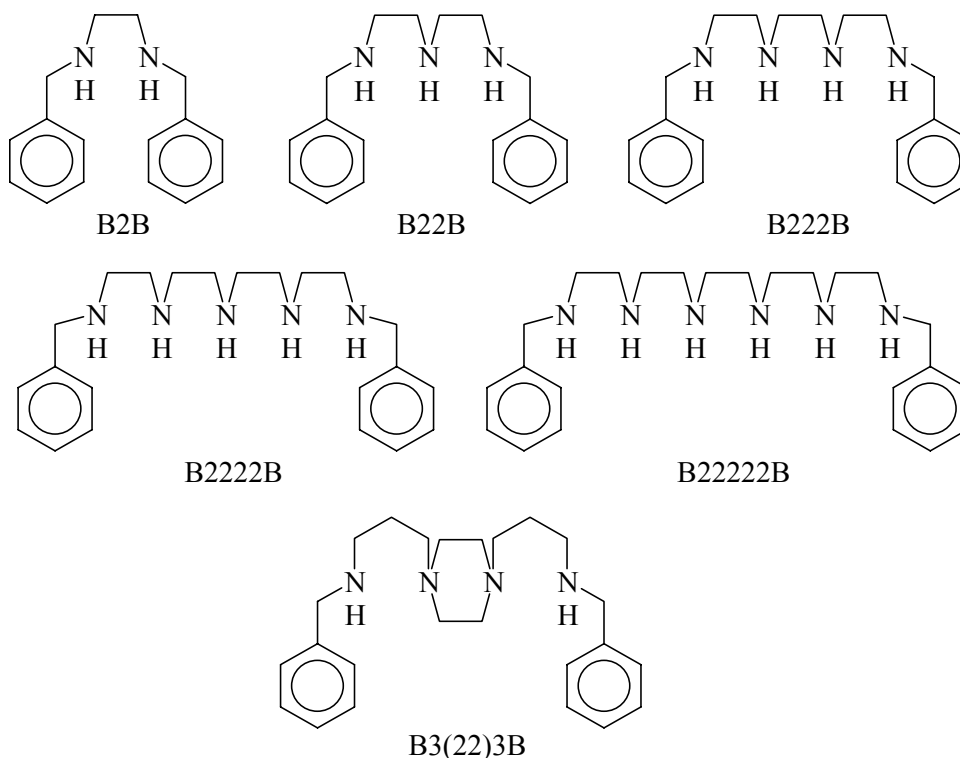


Figura 3.25: Estruturas dos compostos poliamínicos da família benzeno.

	L2L [57]	N2N	B2B [28]	A2L
$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}+\text{H}$	9,92	9,1	<b>9,11</b>	9,5
$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}+\text{H}$	7,11	<b>6,0</b>	6,23	<b>6,0</b>

Tabela 3.7: Constantes de acidez para os compostos L2L, N2N, B2B e A2L.

	L22L [57]	N22L	N22N	B22B [28]	A22L
$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}+\text{H}$	9,84	9,7	8,4	9,38	9,7
$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}+\text{H}$	9,02	8,2	7,8	<b>8,29</b>	<b>7,7</b>
$\text{LH}_3 \rightleftharpoons \text{LH}_2+\text{H}$	4,25	<b>3,9</b>	<b>3,4</b>	<b>3,99</b>	4,4

Tabela 3.8: Constantes de acidez para os compostos L22L, N22L, N22N, B22B e A22L.

	L222L [57]	N222L	N222N	B222B [28]	A222L
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,75	9,7	9,0	9,30	10,2
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	9,07	8,7	8,7	<b>8,62</b>	8,8
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	6,58	<b>6,3</b>	<b>5,0</b>	<b>6,41</b>	<b>5,8</b>
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	3,27	<b>3,2</b>	<b>2,8</b>	<b>3,77</b>	2,6

Tabela 3.9: Constantes de acidez para os compostos L222L, N222L, N222N, B222B e A222L.

	L2222L [57]	N2222L	N2222N	B2222B [28]	A2222L
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,76	9,3	9,6	9,85	10,3
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	9,18	8,6	9,1	8,89	9,2
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	8,10	7,4	7,9	7,99	<b>7,6</b>
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	4,65	<b>4,8</b>	<b>5,1</b>	<b>4,93</b>	5,2
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	2,97	3,1	2,7	2,75	2,9

Tabela 3.10: Constantes de acidez para os compostos L2222L, N2222L, N2222N, B2222B e A2222L.

	L22222L [57]	N22222L	N22222N	A22222L
LH $\rightleftharpoons$ L+H	9,92	10,5	10,0	10,0
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	9,29	9,4	8,9	9,2
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	6,48	8,8	8,3	8,4
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	6,42	7,5	6,8	<b>6,7</b>
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	3,82	<b>5,2</b>	<b>4,6</b>	4,2
LH <sub>6</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>5</sub> +H	2,34	<b>2,8</b>	<b>2,2</b>	2,3

Tabela 3.11: Constantes de acidez para os compostos L22222L, N22222L, N22222N e A22222L.

	L3(22)3L [57]	N3(22)3L	N3(22)3N	A3(22)3L
LH $\rightleftharpoons$ L+H	10,22	9,5	8,9	9,8
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	9,28	8,0	8,9	<b>8,8</b>
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	6,15	<b>6,4</b>	<b>6,5</b>	<b>6,3</b>
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	?	<b>2,5</b>	<b>2,6</b>	2,8

Tabela 3.12: Constantes de acidez para os compostos L3(22)3L, N3(22)3L, N3(22)3N e A3(22)3L.

Tabelas 3.7 – 3.12: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para as poliaminas não funcionalizadas (L2L = etilenodiamina, L22L = dietilenotriamina, L222L = trietilenotetramina, L2222L =

tetraetilenopentamina, L22222L = pentaetilenohexamina, em força iónica 0,1 M e 25°C; L3(22)3L = N,N'-bis(3-aminopropil)piperazina, sem força iónica, 30°C [57]), para os compostos da família naftaleno (constantes dos ajustes das titulações espectrofluorimétricas apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.5), para os compostos análogos com 2 fluoróforos benzeno [28] e para os compostos A2L, A22L, A222L, A2222L e A22222L (constantes espectrofluorimétricas apresentadas no Capítulo 2, Tabela 2.1). Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão.

### 3.4.2 Estudos de fluorescência resolvida no tempo

Na Figura 3.26, resume-se os diversos processos que ocorrem nos compostos com dois grupos naftaleno aqui estudados.

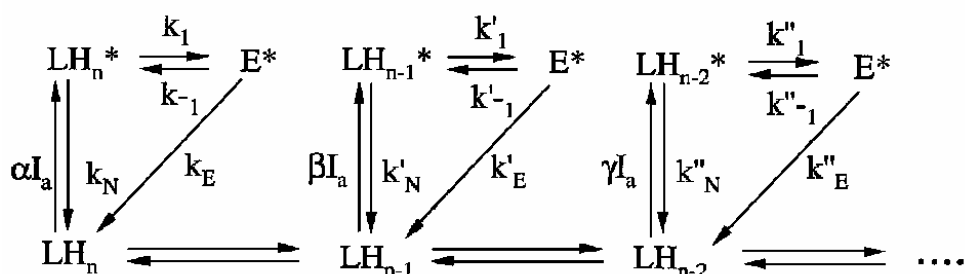


Figura 3.26: Processos que ocorrem nos compostos com dois grupos naftaleno.  $k_N$ ,  $k'_N$ ,  $k''_N$ : Constantes de velocidade para desactivação do estado excitado do monómero na ausência do processo de formação de excímero;  $k_E$ ,  $k'_E$ ,  $k''_E$ : constantes de velocidade de decaimento do excímero;  $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k''_1$ : constantes de velocidade de formação do excímero;  $k_{-1}$ ,  $k'_{-1}$ ,  $k''_{-1}$ : constantes de velocidade de dissociação do excímero;  $I_a$ : intensidade de luz absorvida total;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ : fracções molares de cada uma das espécies ( $LH_n$ ,  $LH_{n-1}$ ,  $LH_{n-2}$ ...) presentes em solução.

Na Figura 3.26, temos que  $k_N$ ,  $k'_N$ ,  $k''_N$  são as constantes de velocidade para desactivação do estado excitado do monómero na ausência do processo de formação de excímero. Incluem a constante de supressão por transferência electrónica quando esta existe (ex.  $k'_N = 1/\tau_0 + k'_{sup}$ , onde  $\tau_0 = k_N^{-1}$  é o tempo de vida na ausência de supressão de emissão (24 ns para a forma completamente protonada dos compostos monofluorofóricos [40, 56]) e  $k'_{sup}$  é a constante de supressão dessa espécie em particular. O valor de  $k_N$ , a constante de velocidade de decaimento para a forma completamente protonada na ausência da formação de excímero, é igual para todos os compostos ( $k_N = 4,27 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  em soluções arejadas e  $k_N = 3,13 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  em soluções desarejadas). As constantes de velocidade  $k'_N$  e  $k''_N$ , que incluem a constante de supressão por transferência electrónica, podem ser obtidas experimentalmente,

visto serem os tempos de vida recíprocos dos compostos monofluorofóricos com o mesmo grau de protonação que é apresentado na Tabela 3.13 para os compostos N22N e N222N (N22L e N222L). No caso dos compostos N2N, N2222N e N22222N, elas foram estimadas através do ajuste feito no estudo da influência da distância na velocidade de supressão de emissão por transferência electrónica (Equação 3.3, usando  $k_{\text{sup}} = 3,4 \times 10^9 \cdot e^{-0,45 \cdot d}$ ).

Como a fluorescência destes sistemas vem da contribuição de várias espécies emissivas, os decaimentos de fluorescência são complexos. No entanto, se os valores de pH forem escolhidos de modo a maximizar as fracções de espécies únicas ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma \cong 1$ ) (através das titulações espectrofluorimétricas), os decaimentos são simplificados, sendo de esperar uma destas situações:

- i) Decaimentos monoexponenciais ao comprimento de onda de emissão do monómero, se a esse pH não se observa excímero, ou no caso de compostos monofluorofóricos ou do composto de cadeia rígida N3(22)3N;
- ii) Decaimentos biexponenciais nos comprimentos de onda de emissão do monómero e do excímero, se a esse pH se observar emissão do excímero.

Estas situações podem ser vistas na Figura 3.27. No caso do composto N22L, N22N a pH = 0,85 e N3(22)3N temos a situação i) onde não se observa excímero e temos decaimentos monoexponenciais. No caso dos N2N, N22N a pH = 4,64 e N22222N, verifica-se a situação ii), observando-se formação de excímero e temos decaimentos biexponenciais.

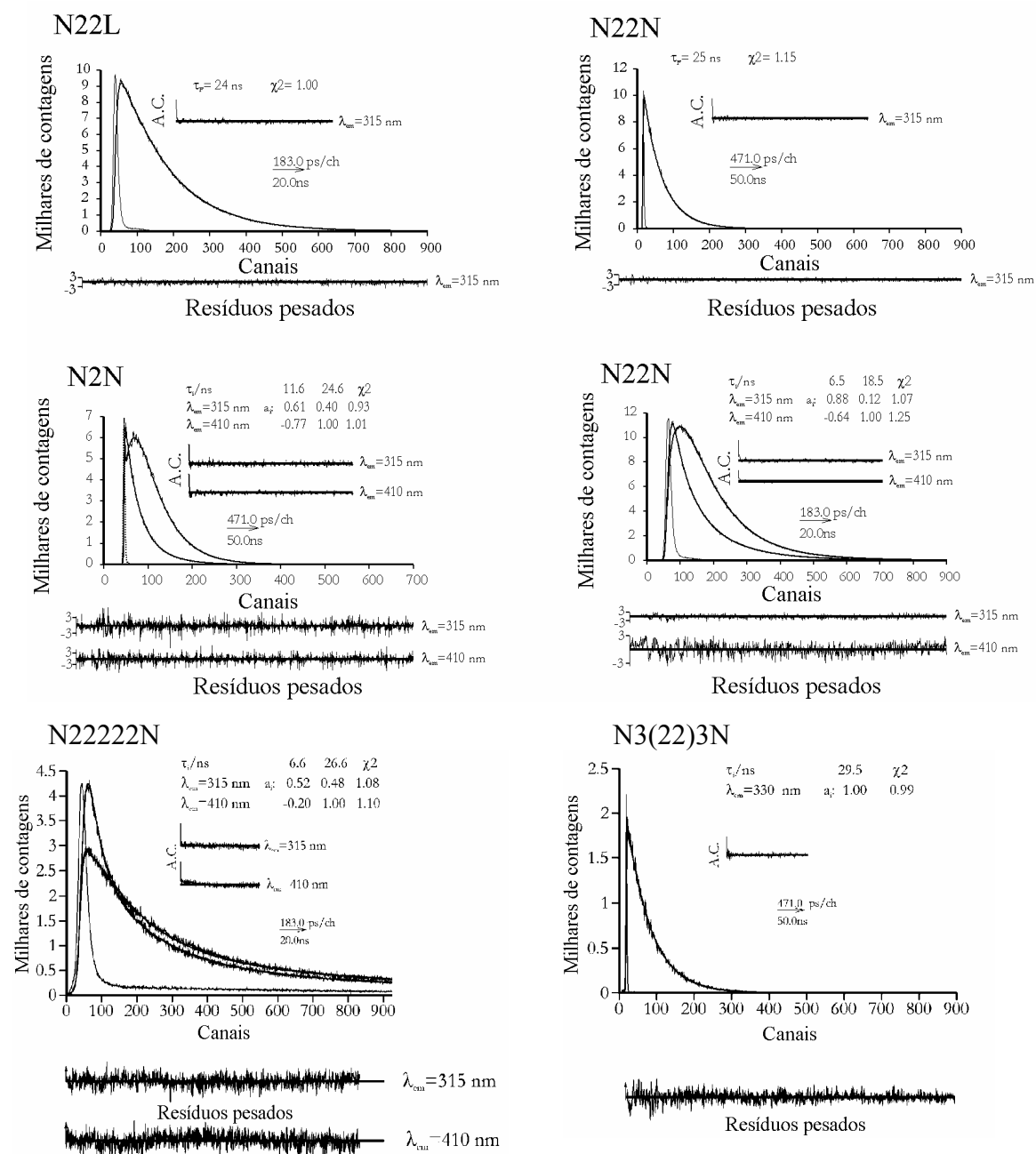


Figura 3.27: Decaimentos de fluorescência de diversos compostos da família naftaleno, obtidos a  $\lambda_{exc} = 281 \text{ nm}$ . Esquerda: N22L, pH = 1,7 [40]; N2N, pH = 2,47 [40]; N22222N, metanol [41]; Direita: N22N, pH = 0,85 [40]; N22N, pH = 4,64 [40]; N22222N, pH = 2,0 [41]; São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

No caso da situação ii) e a um pH onde só existam espécies com um dado grau de protonação, a Figura 3.26 simplifica-se para um esquema do tipo de Birks envolvendo apenas uma das formas do estado fundamental ( $LH_n, LH_{n-1}, LH_{n-2}, \dots$ ). Assim, podem ser calculadas

as constantes de velocidade de decaimento dos excímeros ( $k_E$ ,  $k'_E$ ,  $k''_E$ , ...), as constantes de velocidade de formação de excímeros ( $k_1$ ,  $k'_1$ ,  $k''_1$ , ...) e as constantes de velocidade de dissociação de excímeros ( $k_{-1}$ ,  $k'_{-1}$ ,  $k''_{-1}$ , ...). Os valores calculados para estas constantes podem ser vistos na Tabela 3.13.

	Composto	pH	Carga	Composto parente	$k_N$ $10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_1$ $10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{-1}$ $10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_E$ $10^7 \text{ s}^{-1}$
1	N2N	2,2	2+		4,27	13,4	26,8	41,5
2	N22N	5,5	2+	N22L	12,3	9,35	8,68	3,31
3	N222N	4,5	3+	N222L	8,62	5,58	1,88	4,72
4	N2222N	1,7	5+		4,27	1,87	3,3	4,5
5		3,9	4+		5,62	4,69	5,04	4,35
6		6,1	3+		8,2	7,13	2,16	4,03
7	N22222N	2,0 <sup>a</sup>	6+		3,13 <sup>a</sup>	2,99	2,1	4,45
8		3,5	5+		4,71	11	1,42	4,13
9		5,6	4+		8,19	17,7	1,32	3,51

Tabela 3.13: Valores calculados para:  $k_N$  (constantes de velocidade para desativação do estado excitado do monómero na ausência do processo de formação de excímero),  $k_E$ : (constantes de velocidade de decaimento do excímero),  $k_1$  (constantes de velocidade de formação do excímero),  $k_{-1}$  (constantes de velocidade de dissociação do excímero). <sup>a</sup> Solução desarejada.[40]

### 3.4.3 Efeito da temperatura

A dependência da emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos N22N e N22L pode ser vista na Figura 3.28.

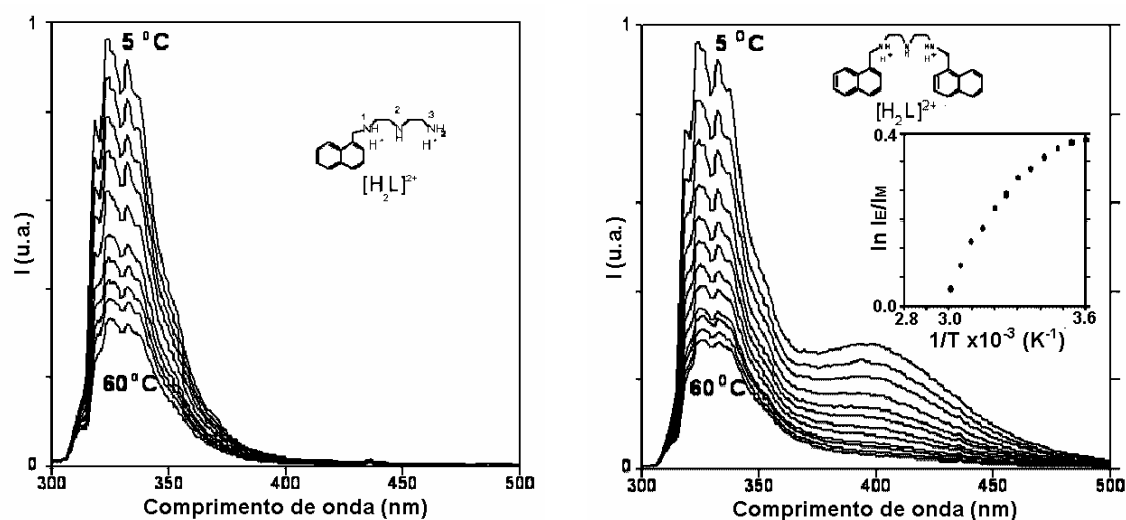


Figura 3.28: Dependência com a temperatura da emissão de fluorescência a  $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$ , pH = 5,9 e 6,3, respectivamente, para N22L (à esquerda) e N22N (à direita). Inseto: Gráfico de

$\ln(I_E/I_M)$  vs  $1/T$  ( $T$  = temperatura). Espectros traçados num espectrofluorímetro SPEX 3-22 com fendas de excitação e recolha de emissão de 1 nm.

Como seria de esperar, em ambos os compostos a emissão de fluorescência aumenta com a diminuição da temperatura. No entanto, com o composto bifluorofórico este aumento da emissão é também acompanhado de um aumento da emissão relativa de excímero relativamente ao monómero.

No caso do composto N22L, não há formação de excímero mesmo a baixas temperaturas.

A variação das intensidades das razões das intensidades de emissão de fluorescência excímero / monómero ( $I_E/I_M$ ) no âmbito de um esquema cinético de Birks [62] é descrita pela Equação 3.4:

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k'_f}{k_f} \times \frac{k_1}{k_{-1} + k_E} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde  $k'_f$  e  $k_f$  são, a constante de velocidade radiativa do excímero e monómero, respectivamente, e  $k_1$  e  $k_{-1}$  são a constante de velocidade de formação e dissociação descritas na Figura 3.26.[40]

Quando se aumenta a temperatura,  $k_{-1}$  aumenta mais rapidamente que  $k_E$ , até que acima de uma dada temperatura a partir da qual  $k_{-1} \gg k_E$  (“limite de alta temperatura”), a Equação 3.4 pode ser simplificada para a Equação 3.5.[40]

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k'_f}{k_f} \times \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Equação 3.5}$$

A partir deste limite, a razão ( $I_E/I_M$ ) é simplesmente uma função da constante de equilíbrio para a formação de excímero. A razão ( $k'_f/k_f$ ) é independente da temperatura, e um gráfico de  $\ln(I_E/I_M)$  em função de  $(1/T)$  (gráfico de Stevens-Ban [63]) dá origem a uma linha recta cujo declive leva ao valor da entalpia para a formação de excímero (energia de ligação para a formação de excímero),  $\Delta H^*$  (ver gráfico inserido na Figura 3.28).[40] O valor de  $\Delta H^*$  obtido para os compostos N2N a N22222N a diversos valores de pH está apresentado na Tabela 3.14.[40]

	Composto	pH	Carga	$k_1$ $10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{-1}$ $10^7 \text{ s}^{-1}$	$\Delta H^*$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^*$ $\text{J mol}^{-1}$
1	N2N	2,2	2+	13,4	26,8	-34	-121
2	N22N	5,5	2+	9,35	8,68	-26	-89
3	N222N	4,5	3+	5,58	1,88	-15	-42
4	N2222N	1,7	5+	1,87	3,3	-6	-25
5		3,9	4+	4,69	5,04	-24	-83
6	N22222N	6,1	3+	7,13	2,16	-28	-86
7		2,0 <sup>a</sup>	6+	2,99	2,1	-7	-21
8		3,5	5+	11,0	1,42	-23	-61
9		5,6	4+	17,7	1,32	-43	-125

Tabela 3.14: Valores calculados para  $k_1$  e  $k_{-1}$  (anteriormente apresentados na Tabela 3.13), e para  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$ .<sup>a</sup> Solução desarejada.[40]

Como esperado, a energia de ligação para a formação de excímero é negativa em todos os casos, mostrando que o processo possui um factor entálpico favorável. Verificou-se que o excímero formado no composto N2N é atípico, o que foi confirmado pelo facto que ele não segue a tendência de propriedades observada para os compostos N22N a N22222N, que a seguir se descreve.

Observando a Tabela 3.14, verifica-se que, para a mesma carga da cadeia, a energia de ligação para a formação de excímero,  $\Delta H^*$ , (carga 3+: linhas 3 e 6; carga 4+: linhas 5 e 9; carga 5+: linhas 4 e 8), torna-se mais negativa com o aumento do tamanho da cadeia. Este comportamento está provavelmente associado a um aumento da flexibilidade da cadeia, que permite a formação de excímeros mais estáveis. Em outras palavras, para a mesma carga, a flexibilidade da cadeia aumenta com o aumento do seu tamanho.[40]

Por outro lado, mantendo constante o comprimento da cadeia, a energia de ligação torna-se mais negativa com a diminuição da carga (ver Tabela 3.14, linhas 4, 5 e 6 para N2222N, e linhas 7, 8 e 9 para N22222N).

Estes resultados podem ser explicados pela menor repulsão electrostática na cadeia de poliamina nas espécies menos protonadas.

A influência do comprimento da cadeia e do seu estado de protonação nas constantes de velocidade de formação ou dissociação de excímero,  $k_1$  e  $k_{-1}$ , está apresentada nas Tabelas 3.13 e 3.14 e representada na Figura 3.29 para os compostos N2222N e N22222N.[40]

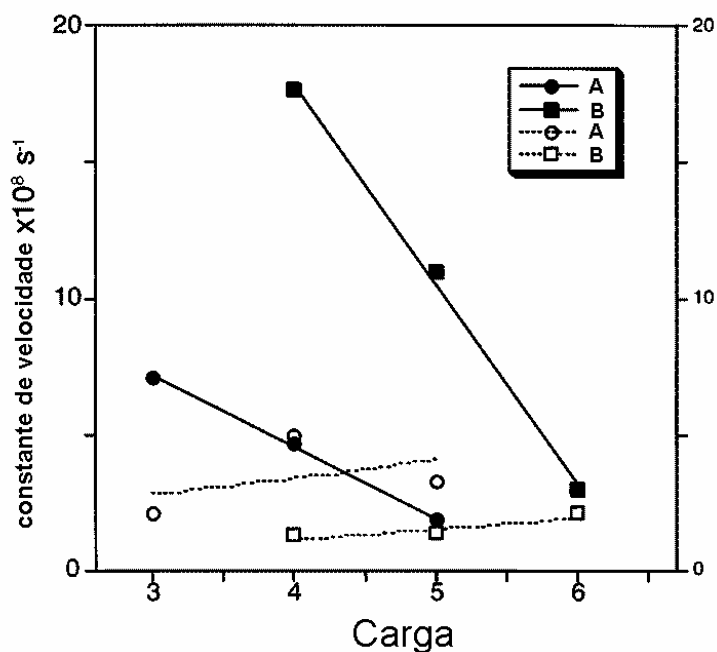


Figura 3.29: Variação das constantes de velocidade para a formação de excímero ( $k_1$ , símbolos de interior preto) e dissociação ( $k_{-1}$ , símbolos de interior branco) para o composto N2222N (A) e N22222N (B) à temperatura de 20°C em função da carga (grau de protonação) do composto (ver Tabelas 3.13 e 3.14).[40]

Mais uma vez, verifica-se que, com exceção do composto N2N, para a mesma carga,  $k_1$  aumenta com o aumentar do tamanho da cadeia, e para o mesmo tamanho, diminui ao aumentar a carga da cadeia. Os mesmos argumentos usados para explicar a energia de ligação do excímero podem ser aplicado aqui.[40]

Por outro lado,  $k_{-1}$  apenas apresenta um pequeno aumento. Em outras palavras, a dissociação do excímero é mais ou menos independente do comprimento e carga da cadeia, pelo menos no caso dos compostos N2222N e N22222N. Com efeito, apenas uma pequena separação das duas unidades naftaleno é suficiente para o colapso do excímero.[40]

Dos dados mostrados na Tabela 3.14, a energia de Gibbs,  $\Delta G^{o*}$ , do equilíbrio entre o monómero excitado e o excímero pode ser calculada através da Equação 3.6:

$$\Delta G^{o*} = -RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Equação 3.6}$$

$R$  é a constante dos gases perfeitos.

A partir de  $\Delta G^{o*}$ , pode-se calcular as respectivas variações de entropia,  $\Delta S^{o*}$ , cujos resultados podem ser vistos na Tabela 3.14.[40]

Em todos os casos, a entropia de formação do excímero é negativa, visto que o excímero é mais ordenado do que os grupos naftaleno inicialmente separados.[40]

Mantendo a carga, observa-se uma entropia de formação de excímero mais negativa com o aumento do tamanho da cadeia. Isto pode ser explicado pelo facto de compostos com maiores cadeias tenderem a ser mais flexíveis, perdendo por isso mais entropia quando da formação de excímero. Observa-se também uma entropia mais negativa pela diminuição de carga no mesmo composto, o que pode ser explicado pelo facto de cadeias menos protonadas serem mais flexíveis.[40]

#### 3.4.4 Movimento fotoinduzido de flexão

Recentemente levantou-se um grande interesse por sistemas moleculares capazes de produzir movimentos moleculares por acção de estímulos externos, uma vez que se espera que o seu estudo possa contribuir para um melhor conhecimento de muitos mecanismos moleculares que existem na natureza,[40] e quem sabe, permitir-nos um dia desenhar os nossos próprios mecanismos destinados às funções que queremos.

Em meio aquoso ácido, no estado fundamental, pelo menos 2 tipos de forças contribuem para estabelecer a geometria dos receptores aqui considerados:[41]

a) Repulsão de cargas entre os grupos amina protonados na cadeia de poliamina, forçando a estrutura a assumir uma conformação estendida.

b) Hidrofobicidade das unidades aromáticas que favorece uma conformação dobrada onde elas possam estar próximas uma da outra, estando assim em contacto com menos moléculas de água.[41]

No estado fundamental, aparentemente a repulsão de cargas domina, estando ambos os grupos aromáticos afastados. No estado excitado, quando se observa a formação de excímeros, tal significa que a molécula teve de efectuar um movimento de flexão de modo a permitir aos grupos aromáticos se aproximarem um do outro. Isto é comprovado pelo facto de o excímero não ser visto no sistema N3(22)3N, onde a rigidez da cadeia devida ao grupo piperazina impede a molécula de se dobrar.[40, 41]

O funcionamento deste tipo de máquina molecular está ilustrado na Figura 3.30.[41]

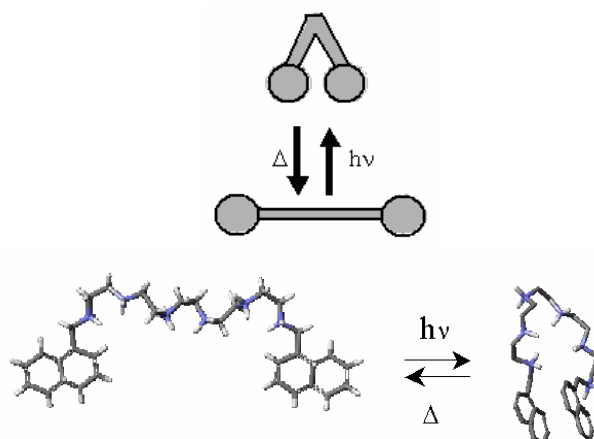


Figura 3.30: Movimento fotoinduzido de flexão nos compostos de naftaleno bis-fluorofóricos. Exemplificação com o composto N22222N.[41]

Assim sendo, estes sistemas podem ser considerados máquinas moleculares elementares devido a este movimento de flexão.[40, 41]

No caso do composto N22N, uma vez que o excímero não é observado a pH's muito ácidos, pode-se falar de um dispositivo interruptor ligado/desligado relativamente ao movimento de flexão da molécula, regulado através do pH. Ao acidificar a pH muito ácido, tranca-se o sistema impedindo que ele se dobre, não se observando a formação de excímero. Ao passar a um pH um pouco menos ácido, destrancamo-lo, permitindo que se dobre, e em consequência observando-se emissão devida a excímero, para além da de monómero. Isto vem ilustrado na Figura 3.31.[40]

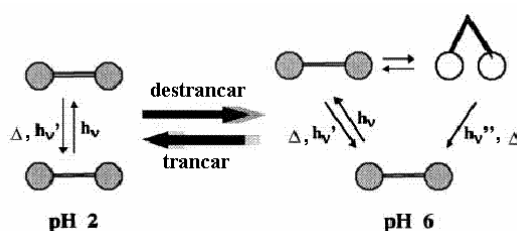


Figura 3.31: Interruptor molecular do movimento fotoinduzido de flexão observado no composto N22N.[40]

## Capítulo 4: Compostos poliamínicos com fluoróforos pireno

### 4.1 Introdução

Os compostos aqui estudados são constituídos por uma cadeia de poliamina funcionalizada com um ou dois grupos pireno como fluoróforos.

De um modo semelhante ao que acontecia nas restantes famílias, o uso do pireno deve-se à tentativa de melhorar a eficiência do quimiossensor. Neste caso, com o pireno, temos um fluoróforo com rendimento quântico de 72% em solventes polares.[52] A excitação é também feita numa banda com um coeficiente de extinção molar bastante superior ao dos grupos antraceno e naftaleno. A combinação destes dois factores permitiu fazer estudos em soluções com concentrações da ordem dos  $10^{-6}$  M, enquanto os estudos nas famílias naftaleno e antraceno foram feitos em soluções  $10^{-5}$  M, e os na família benzeno em soluções  $10^{-4}$  M.[3]

Temos também a possibilidade de formação de excímeros intramoleculares nos compostos com dois grupos pireno, tal como acontecia no caso do naftaleno.

Esta família foi estudada em solução aquosa e em misturas água:metanol 1:1 (V/V).

Uma vez que na maior parte dos casos não foi possível a obtenção dos compostos puros, estes foram estudados após purificação por HPLC.

Sancenón e colaboradores fizeram um estudo semelhante a este, com alguns dos mesmos compostos.[64] Utilizaram-se solventes e concentrações diferentes em ambos os trabalhos (neste estudo usou-se água ou misturas  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V) e concentrações na ordem dos  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  M, enquanto que no trabalho de Sancenón *et al* foram utilizados misturas de água e acetonitrilo em concentrações de aproximadamente  $10^{-4}$  M). Houve algumas diferenças nos resultados de ambos os trabalhos, não sendo referida a formação de excímeros nos compostos bis-fluorofóricos.[64]

## 4.2 Compostos estudados

Na Figura 4.1 podem ser vistas as estruturas dos compostos estudados neste capítulo.

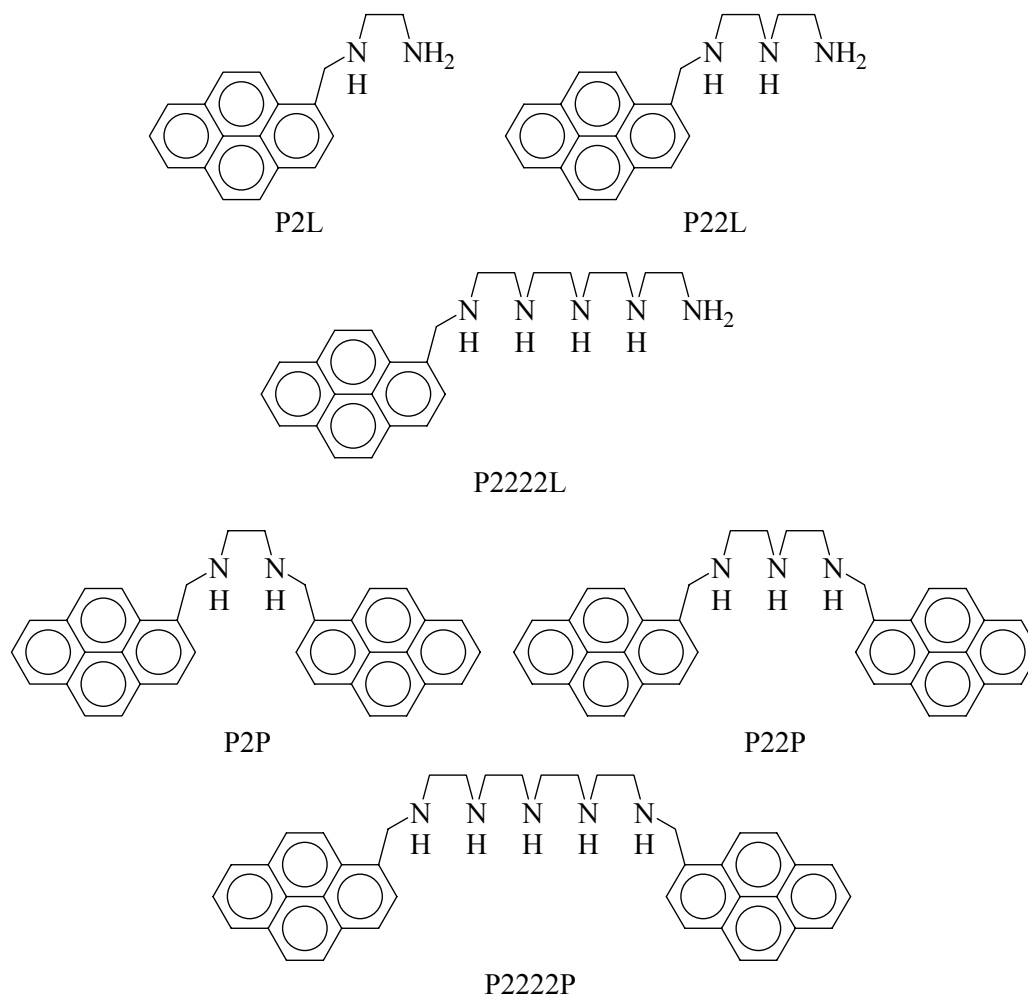


Figura 4.1: Estruturas dos compostos estudados neste capítulo.

## 4.3 Observações gerais

### 4.3.1 Compostos com um único grupo pireno

Pode ver-se na Figura 4.2 os espectros de absorção e emissão de fluorescência de um dos compostos da família pireno com um único grupo pireno (P2222L) em mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V). Os espectros em solução aquosa apresentam a mesma forma.

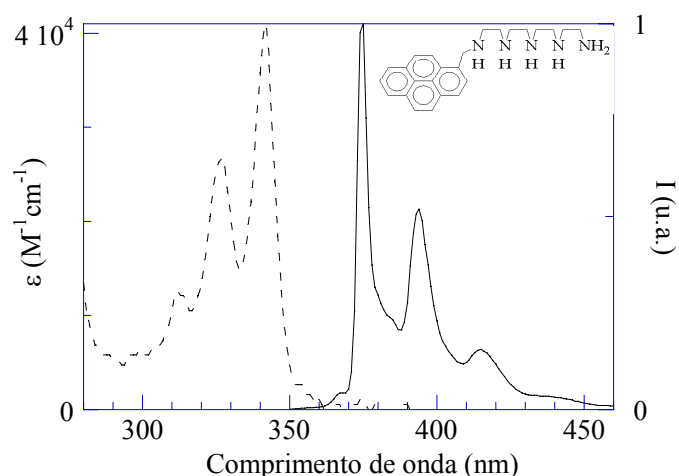


Figura 4.2: Espectros do composto P2222L na concentração de  $1,9 \times 10^{-6}$  M, dissolvido em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V) a pH 2,0. (---): Absorção; (—): Emissão de fluorescência ( $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm).

Verifica-se uma forte supressão da emissão de fluorescência com o aumento do pH (ver a título de exemplo a Figura 4.3), tal como acontecia nos compostos das famílias antraceno e naftaleno anteriormente referidos nos Capítulos 2 e 3. Tal como naqueles casos, atribui-se esta supressão de emissão a um processo de transferência de electrão fotoinduzida dos electrões não ligados num grupo amina desprotonado para o fluoróforo excitado, explicado em maior detalhe na Introdução Geral.

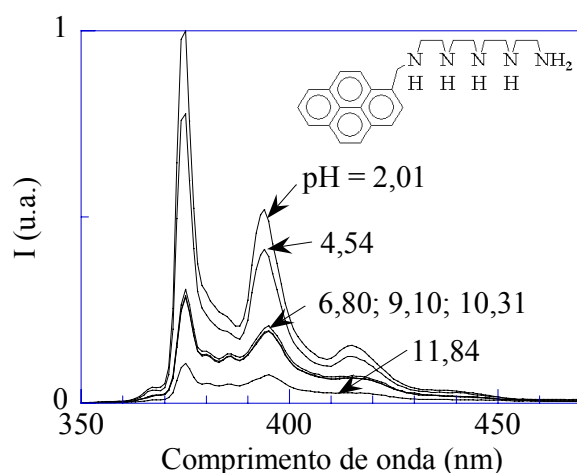


Figura 4.3: Espectros de emissão de fluorescência em estado estacionário do composto P2222L na concentração de  $1,9 \times 10^{-6}$  M, dissolvido numa mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V) ( $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm).

### 4.3.2 Compostos com dois grupos pireno

Pode ver-se na Figura 4.4 os espectros de absorção e emissão de fluorescência de um dos compostos da família pireno com dois grupos pireno (P2222P) em misturas H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V).

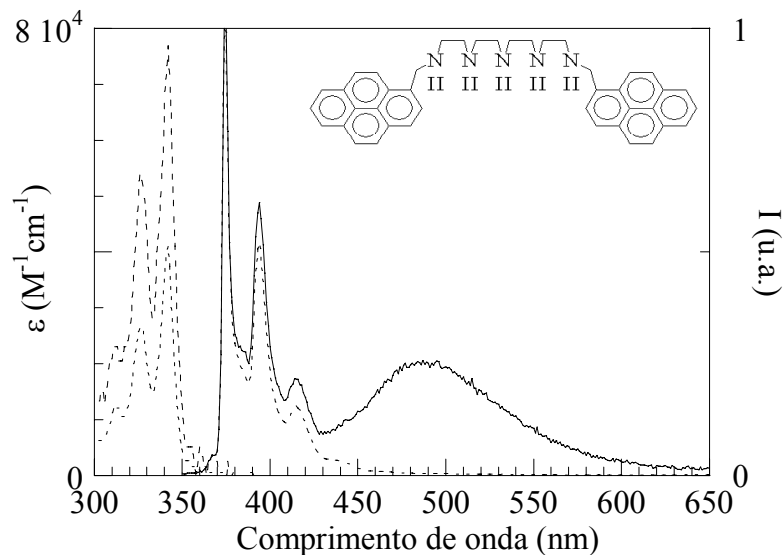


Figura 4.4: Espectros do composto P2222P na concentração de  $4 \times 10^{-7}$  M, dissolvido em mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V) a pH 2,1 ( $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm). (---): Absorção; (—): Emissão de fluorescência; (...): Espectros de absorção e emissão do P2222L (mostrados na Figura 4.2).

O espectro de absorção do P2222P é praticamente idêntico em forma ao do P2222L, com aproximadamente o dobro da absorção para a mesma concentração molar, como seria de esperar pelo facto de termos dois grupos pireno por molécula em vez de um. Estes resultados sugerem que não existe interacção significativa no estado fundamental entre os dois grupos pireno, um resultado semelhante ao obtido anteriormente nos compostos bifuncionalizados das famílias antraceno e naftaleno (ver Capítulos 2 e 3).

Nos espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário (ver Figuras 4.4 e 4.5), verifica-se o aparecimento de uma nova banda no espectro de emissão a 420-600 nm, que pode ser atribuída à formação de excímeros. Quando os compostos são dissolvidos em misturas de água e metanol, continua a verificar-se a supressão de emissão com o aumento do pH, tal como acontecia com os compostos monofuncionalizados.

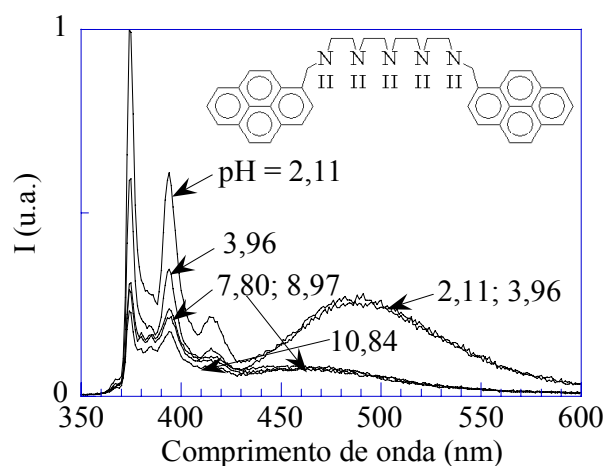


Figura 4.5: Espectros do composto P2222P na concentração de  $4 \times 10^{-7}$  M, dissolvido em mistura água:metanol 1:1 (V/V) ( $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm).

Os espectros dos compostos com dois grupos pireno em solução aquosa a pH ácido são semelhantes, mas verifica-se degradação ao se passar para pH's básicos.

#### 4.4 Estudos por titulação espectrofluorimétrica em solução aquosa

Nos estudos efectuados em solução aquosa, e ao contrário do que acontecia nas famílias antraceno e naftaleno, verificou-se uma diminuição significativa da intensidade do espectro de absorção ao passar de pH's ácidos para básicos, concordante com a mudança de estados de protonação, mantendo o espectro a mesma forma geral. Este fenómeno foi atribuído à diminuição de solubilidade do composto pela diminuição do número de cargas na cadeia de poliamina devido à sua desprotonação.

De notar que os compostos da família pireno mostraram-se bastante menos solúveis em solução aquosa que os análogos das famílias antraceno e naftaleno, e que esta aparente falta de solubilidade das formas menos protonadas ocorre a concentrações da ordem dos  $10^{-6}$  M, uma ordem de grandeza inferiores às utilizadas nos estudos daquelas famílias ( $10^{-5}$  M).

Não foi possível efectuar estudos potenciométricos destes compostos devido à sua fraca solubilidade em soluções aquosas.

##### 4.4.1 Compostos com um único fluoróforo

Como foi referido na Introdução Geral, pode-se ajustar a curva de titulação espectrofluorimétrica em função do pH com uma curva de titulação teórica feita a partir das

distribuições de espécies com o pH. Neste trabalho, obteve-se a distribuição de espécies com o programa HySS.[54]

Uma vez que não existem dados potenciométricos para nenhum dos compostos apresentados, os ajustes foram baseados nas curvas de titulação espectrofluorimétrica. No caso do composto P2222L, usaram-se como ponto de partida as constantes espectrofluorimétricas do A2222L que podem ser consultadas na Tabela 2.1 do Capítulo 2.

Uma vez que a absorvância das soluções não se mantinha constante na gama de pH's onde foram feitos os estudos, a emissão nas curvas de titulação foi corrigida em função da luz absorvida através da Equação 4.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{(não\ corr.)}}{1 - 10^{-Abs.}} \quad \text{Equação 4.1}$$

Observou-se supressão de emissão de fluorescência a pH's mais básicos. Este comportamento é análogo ao observado para os compostos de antraceno e naftaleno referidos nos Capítulos 2 e 3. Tal como acontecia nestes casos, provavelmente deve-se à ocorrência de transferência electrónica fotoinduzida (ver Introdução Geral).

Nas Figuras 4.6 a 4.8 pode ver-se espectros de emissão e as curvas de titulação em função do pH obtidos para os vários compostos. Pode ver-se uma legenda mais pormenorizada depois da Figura 4.8.

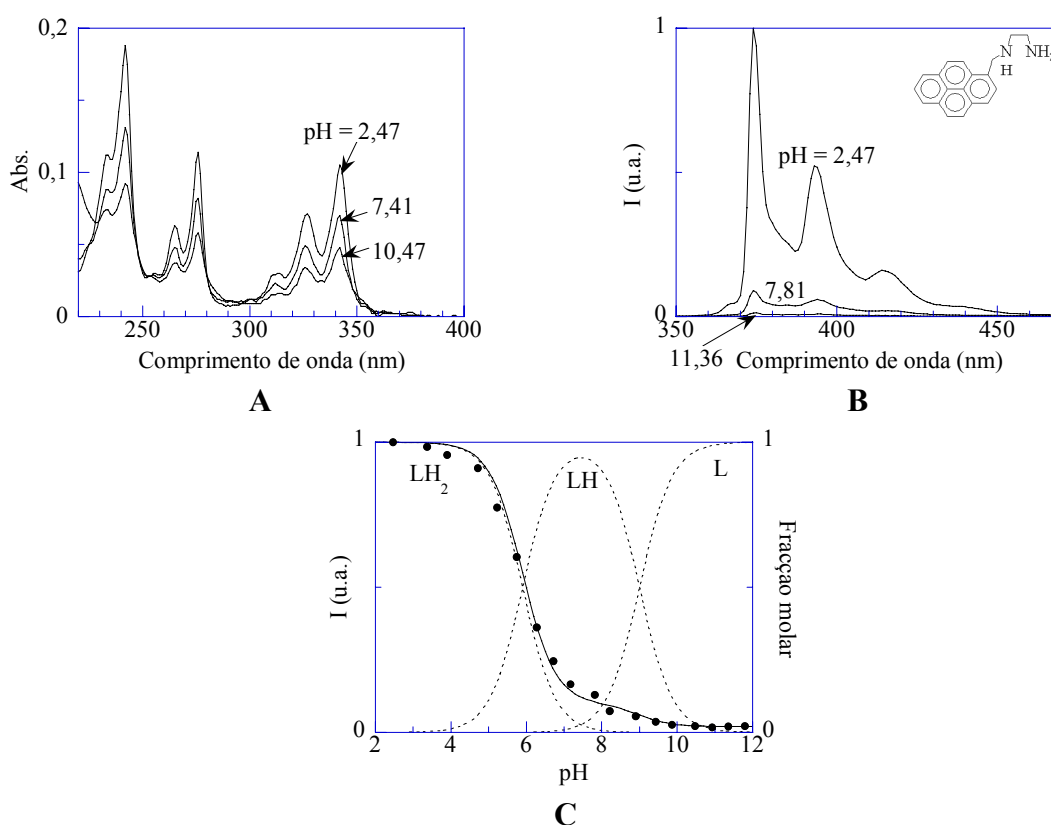


Figura 4.6: Titulação do composto P2L em solução aquosa.

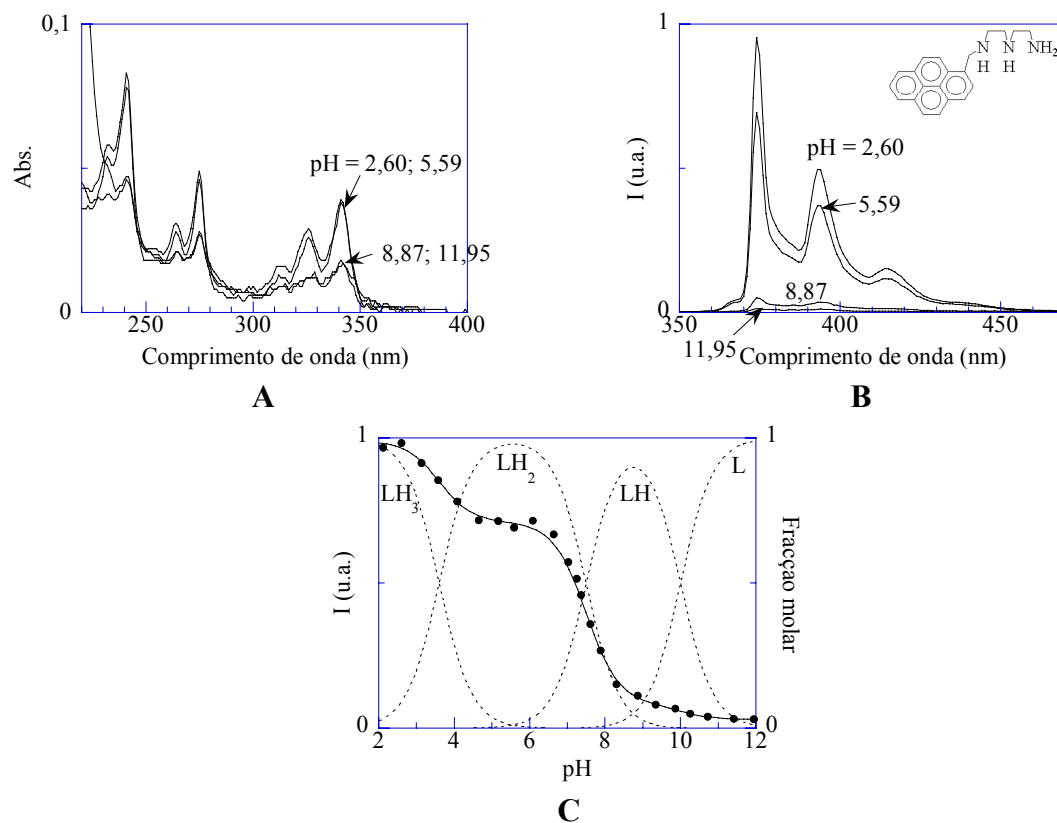


Figura 4.7: Titulação do composto P22L em solução aquosa.

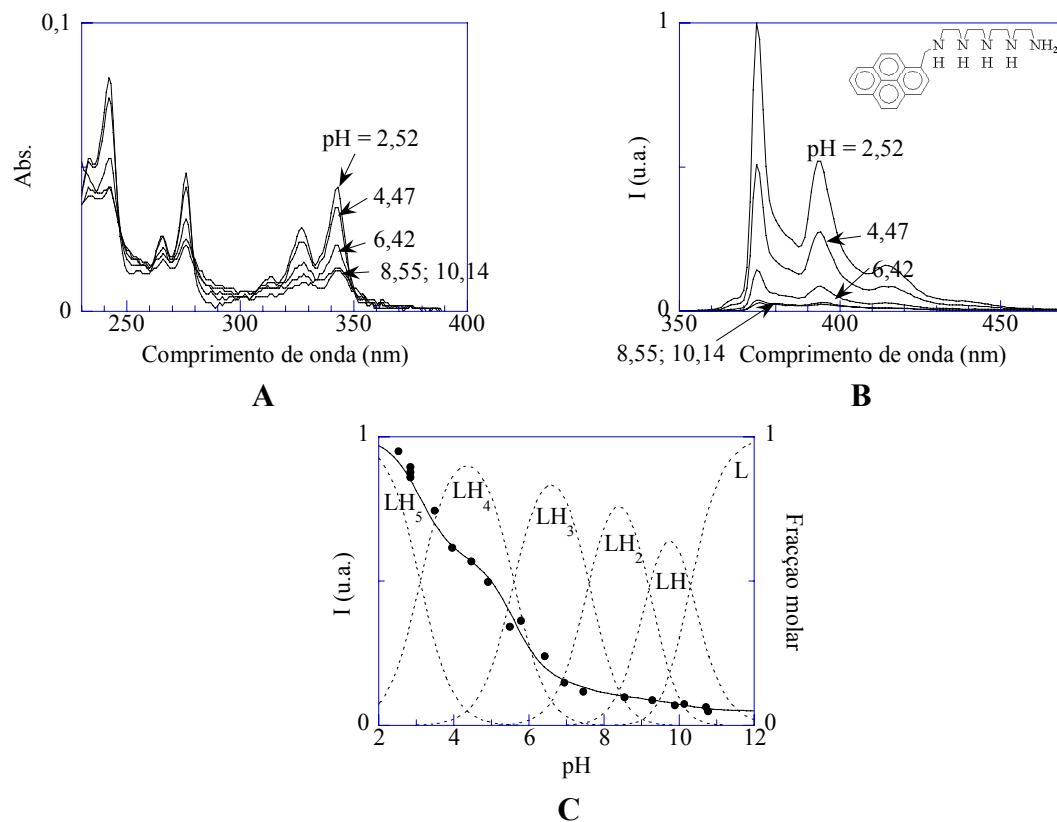


Figura 4.8: Titulação do composto P2222L em solução aquosa.

Figuras 4.6 - 4.8: Espectros de absorção (A) e emissão (B) e respectivas curvas de titulação espectrofluorimétrica em função do pH (C): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (●) – Intensidade de emissão relativa à emissão a pH mais ácido; (–) Curva de ajuste. Condições experimentais: Os compostos foram estudados após prévia purificação por HPLC através de coluna RP-18 usando o gradiente A descrito no Capítulo 1. As titulações foram efectuadas usando HCl e NaOH para ajustar o pH na ausência de qualquer tampão ou electrólito.  $[P2L] = 2,8 \times 10^{-6}$  M,  $[P22L] = 1,1 \times 10^{-6}$  M,  $[P2222L] = 1,0 \times 10^{-6}$  M.  $\lambda_{exc} = 342$  nm,  $\lambda_{emi} = 374$  nm.

Na Tabela 4.1 encontram-se as constantes de protonação encontradas através dos ajustes das titulações espectrofluorimétricas, e na Tabela 4.2 os valores das intensidades de emissão relativas à da emissão da forma completamente protonada.

	P2L	P22L	P2222L
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,0	10,0	10,3
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	<b>5,9</b>	<b>7,5</b>	9,2
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	-	3,6	7,6
$LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H$	-	-	<b>5,6</b>
$LH_5 \rightleftharpoons LH_4+H$	-	-	<b>3,1</b>

Tabela 4.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.2 e Figuras 4.6 a 4.8).

	P2L	P22L	P2222L
L	0,02	0,03	0,05
LH	0,10	0,09	0,08
LH <sub>2</sub>	1,00	0,71	0,10
LH <sub>3</sub>	-	1,00	0,15
LH <sub>4</sub>	-	-	0,58
LH <sub>5</sub>	-	-	1,00

Tabela 4.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada.

#### 4.4.1.1 Comparação do comportamento ácido-base das famílias pireno, antraceno e naftaleno

Comparando as constantes de acidez da Tabela 4.1 com as presentes nas Tabelas 2.1, 3.1 e 3.7 - 3.12, pode verificar-se que, tal como anteriormente observado para os outros grupos aromáticos, a presença do grupo pireno reduz a basicidade da cadeia relativamente às cadeias de poliamina não funcionalizadas. No caso dos compostos P2L e P22L, o efeito

parece ser maior do que no caso dos seus análogos não funcionalizados, ou funcionalizados com um grupo naftaleno ou antraceno, possivelmente devido ao ambiente na proximidade do grupo aromático ser mais hidrofóbico. No caso do P2222L, deixa de ser evidente esse efeito, tal como acontecia nos seus análogos com idêntica cadeia poliamínica (ver Sub-capítulo 3.4.1.3), possivelmente pela mesma explicação (como a distância dos grupos amina ao grupo aromático hidrofóbico é maior, estes estão por isso sujeitos a uma menor influência deste). As variações das constantes observadas são atribuídas a erro experimental.

Assim sendo, e tendo em conta as conclusões a que se chegou no Sub-capítulo 3.4.1.3, a ordem de basicidade dos compostos de cadeia poliamínica com dois ou três grupos amina separados por grupos etileno é:

Cadeias poliamínicas não substituídas > derivados de benzeno > derivados de naftaleno > derivados de antraceno > derivados de pireno.

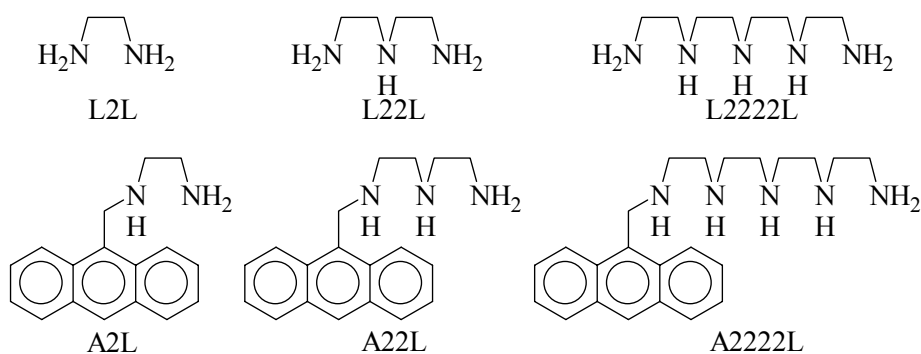


Figura 4.9: Estruturas dos análogos poliamínicos não funcionalizados e da família antraceno.

	L2L [57]	A2L	P2L
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,92	9,5	9,0
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	7,11	<b>6,0</b>	<b>5,9</b>

Tabela 4.3: Constantes de acidez para os compostos L2L, A2L e P2L.

	L22L [57]	N22L	A22L	P22L
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,84	9,7	9,7	10,0
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	9,02	8,2	<b>7,7</b>	<b>7,5</b>
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	4,25	<b>3,9</b>	4,4	3,6

Tabela 4.4: Constantes de acidez para os compostos L22L, N22L, A22L e P22L.

	L2222L [57]	N2222L	A2222L	P2222L
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,76	9,3	10,3	10,3
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	9,18	8,6	9,2	9,2
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	8,10	7,4	<b>7,6</b>	7,6
$LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H$	4,65	<b>4,8</b>	5,2	<b>5,6</b>
$LH_5 \rightleftharpoons LH_4+H$	2,97	3,1	2,9	<b>3,1</b>

Tabela 4.5: Constantes de acidez para os compostos L2222L, N2222L, A2222L e P2222L.

#### 4.4.2 Compostos com dois fluoróforos

Verificou-se degradação dos compostos com dois fluoróforos pireno em solução aquosa a pH superior a 4. Como se pode ver nas Figuras 4.10 e 4.11, verificou-se nestes compostos que em solução aquosa a pH superior a 4 deixa de ser observado excímero. Verificou-se também que a emissão de excímero não volta a aparecer ao voltar a acidificar, e que os espectros de absorção são diferentes dos espectros iniciais a pH ácido. Isto indica que houve degradação dos compostos.

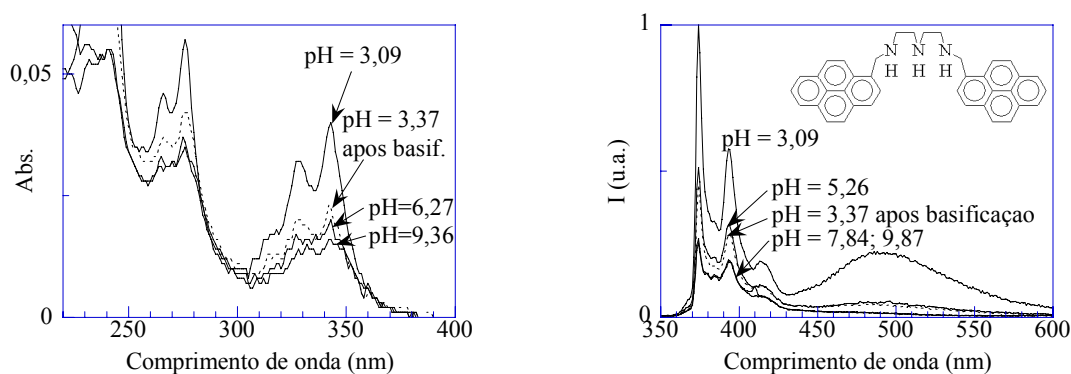


Figura 4.10: Espectros de absorção e emissão do composto P22P. Condições experimentais: purificação prévia por HPLC através de coluna RP-18 usando o Gradiente A descrito no Capítulo 1. Usou-se HCl e NaOH para ajustar o pH na ausência de qualquer tampão ou electrólito.  $[P22P] = 5,2 \times 10^{-7}$  M.  $\lambda_{exc} = 342$  nm.

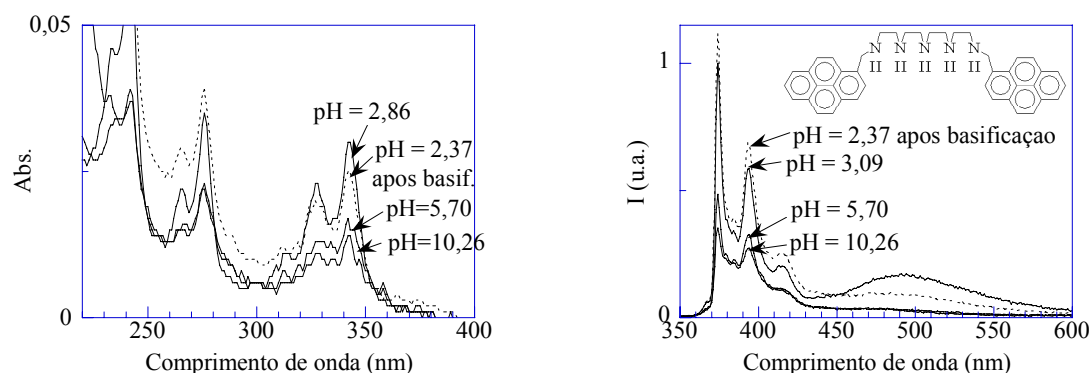


Figura 4.11: Espectros de absorção e emissão do composto P2222P. Condições experimentais: purificação prévia por HPLC através de coluna RP-18 usando o Gradiente A descrito no Capítulo 1. Usou-se HCl e NaOH para ajustar o pH na ausência de qualquer tampão ou electrólito.  $[P2222P] = 3,9 \times 10^{-7}$  M.  $\lambda_{exc} = 342$  nm.

## 4.5 Estudos em misturas de Metanol e Água

O uso de misturas de água e metanol deveu-se à tentativa de estudar os compostos de pireno num meio em que não ocorresse a degradação verificada nos compostos com dois fluoróforos em solução aquosa. O facto de o gradiente utilizado para purificar os compostos por cromatografia HPLC ser uma mistura de água e metanol torna um solvente baseado numa mistura destes bastante apetecível por razões práticas, já que se um pequeno volume de amostra purificada por HPLC for diluída num volume de mistura de água e metanol suficientemente grande, a proporção de água e metanol permanece inalterada independentemente da sua proporção na amostra saída do cromatógrafo. Isto permite evitar um passo de evaporação do solvente da amostra antes do seu estudo, onde esta se poderia degradar, que seria de outro modo necessário.

### 4.5.1 Titulações espectrofluorimétricas

#### 4.5.1.1 Compostos com um único fluoróforo

Tal como anteriormente observado em solução aquosa, verifica-se a ocorrência de supressão de emissão quando se caminha para pH's mais básicos, provavelmente devido a processos de transferência electrónica fotoinduzida. A supressão de emissão é, no entanto, menor do que no caso dos estudos em solução aquosa, como se pode verificar por comparação das Tabelas 4.2 e 4.7. Observa-se intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada superiores às encontradas em meio aquoso para a mesma espécie.

Assim, a presença de metanol no solvente parece dificultar o processo de transferência de electrão fotoinduzida. Isto está de acordo com a previsão da velocidade de transferência electrónica tendo em conta a constante dieléctrica do meio pelo modelo de Marcus.[65-67]

Nas Figuras 4.12 a 4.14 podem ver-se os resultados obtidos nas titulações espectrofluorimétricas dos diversos compostos.

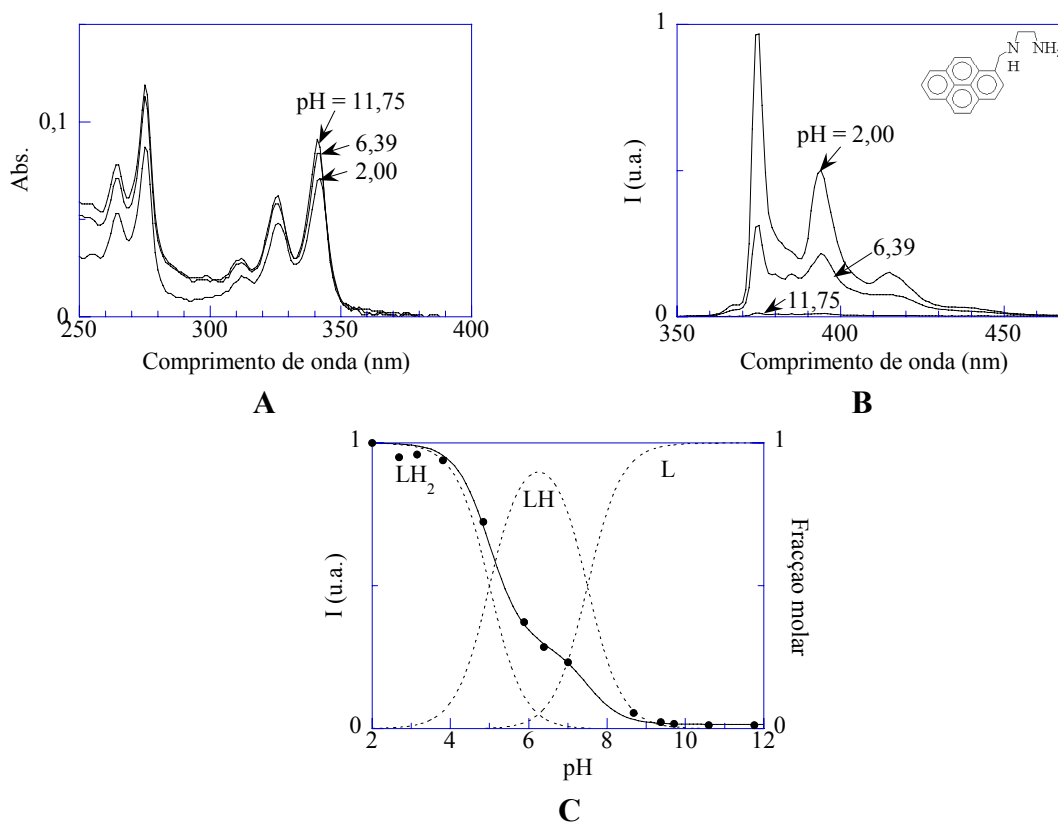


Figura 4.12: Titulação do composto P2L em mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V).

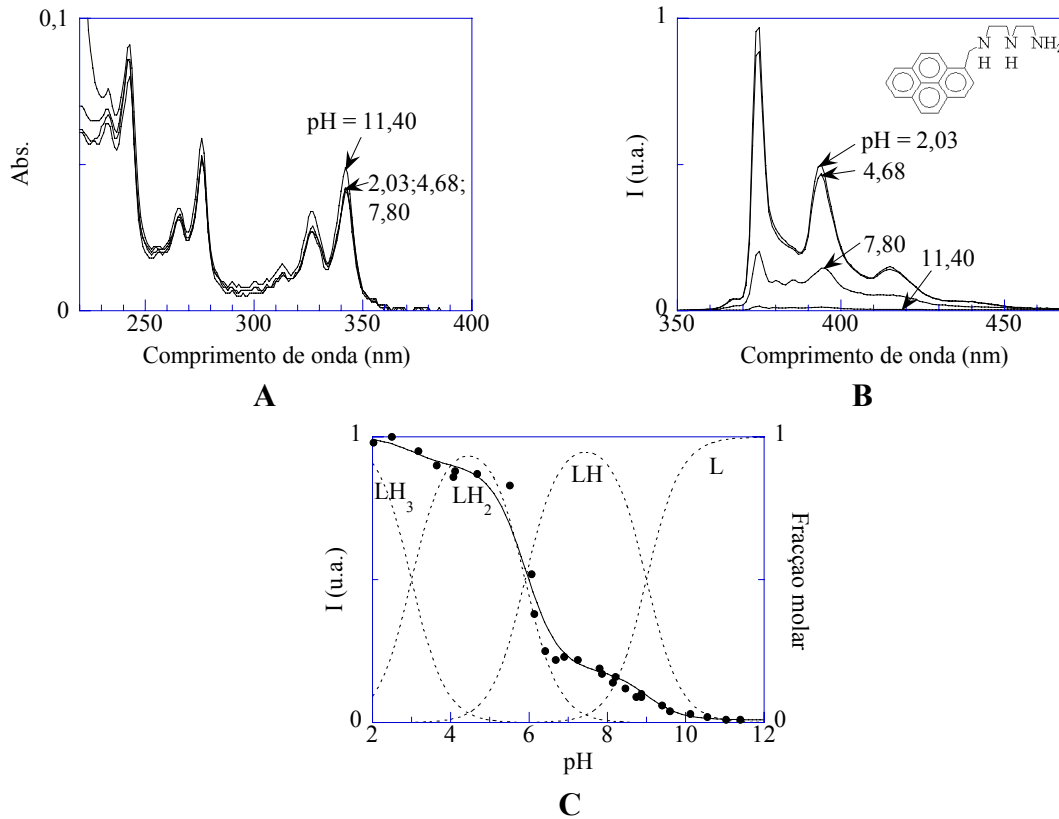


Figura 4.13: Titulação do composto P22L em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V).

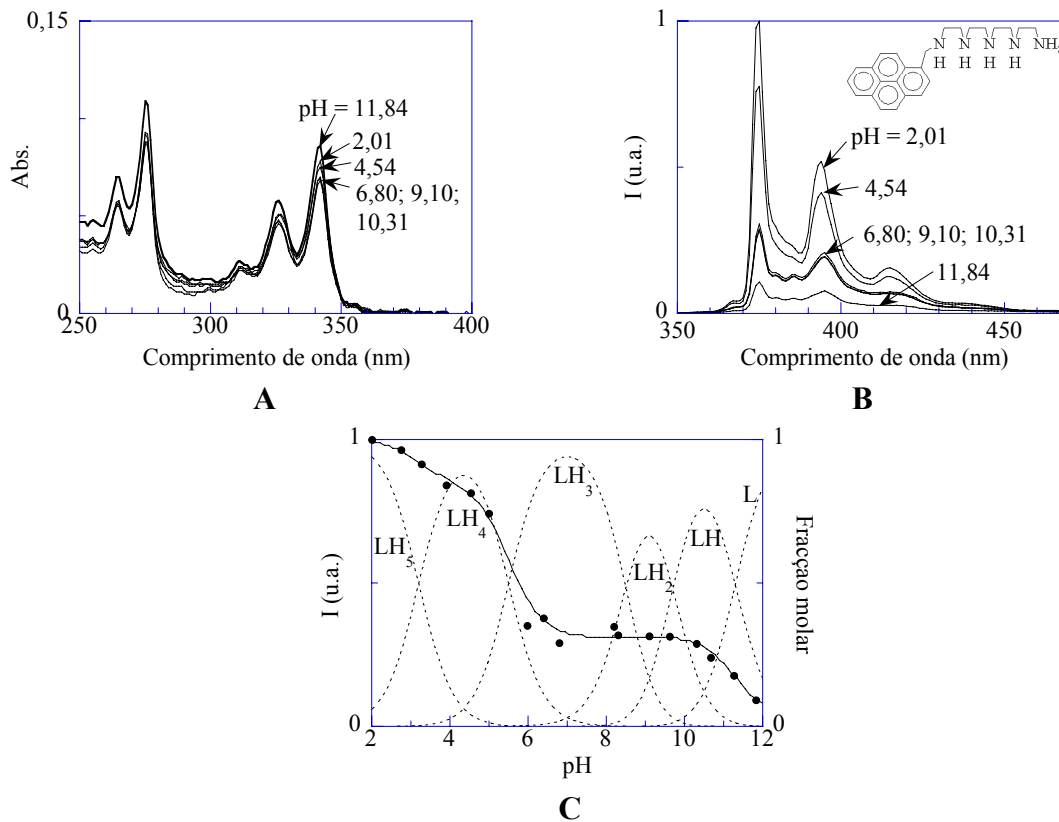


Figura 4.14: Titulação do composto P2222L em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V).

Figuras 4.12 - 4.14: Espectros de absorção (A) e emissão (B) e respectivas curvas de titulação espectrofluorimétrica em função do pH (C): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (•) – Emissão relativa à emissão a pH mais ácido; (–) Curva de ajuste. Condições experimentais: Os compostos foram estudados em misturas H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V) após prévia purificação por HPLC através de coluna RP-18 usando o gradiente A descrito no Capítulo 1. As titulações foram efectuadas usando HCl e NaOH para ajustar o pH na ausência de qualquer tampão ou electrólito. [P2L] = 1,7×10<sup>-6</sup> M, [P22L] = 1,0×10<sup>-6</sup> M, [P2222L] = 1,9×10<sup>-6</sup> M. λ<sub>exc</sub> = 342 nm, λ<sub>emi</sub> = 374 nm.

Na Tabela 4.6 encontram-se as constantes de protonação encontradas através dos ajustes das titulações espectrofluorimétricas, e na Tabela 4.7 os valores das intensidades de emissão relativas à da emissão da forma completamente protonada.

	P2L	P22L	P2222L
LH $\rightleftharpoons$ L+H	7,5	9,0	11,3
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	<b>5,0</b>	<b>5,9</b>	9,7
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H	-	3,0	8,5
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H	-	-	<b>5,5</b>
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H	-	-	3,3

Tabela 4.6: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.7 e Figuras 4.12 a 4.14).

	P2L	P22L	P2222L
L	0,02	0,01	0,03
LH	0,29	0,18	0,31
LH <sub>2</sub>	1,00	0,90	0,31
LH <sub>3</sub>	-	1,00	0,31
LH <sub>4</sub>	-	-	0,85
LH <sub>5</sub>	-	-	1,00

Tabela 4.7: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada.

#### 4.5.1.2 Compostos com dois fluoróforos

Nas Figuras 4.15 a 4.17 podem ser vistos os resultados obtidos nas titulações espectrofluorimétricas dos compostos com dois grupos pireno estudados.

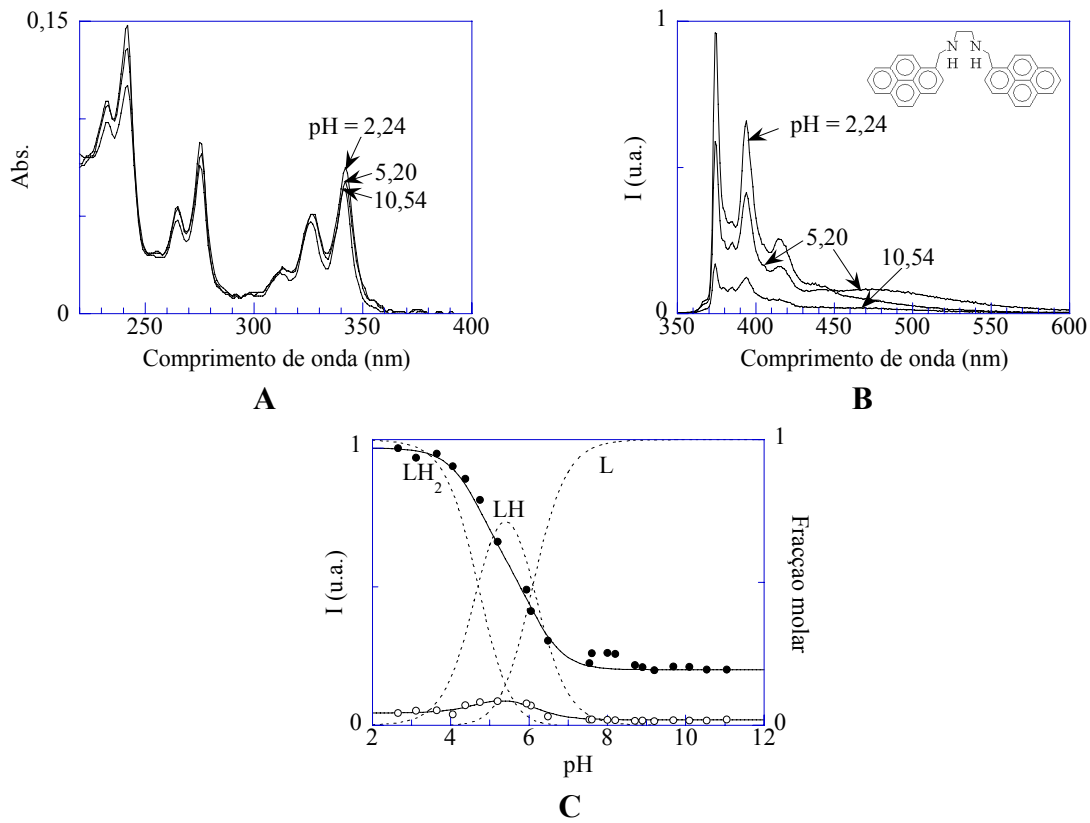


Figura 4.15: Titulação do composto P2P em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V).

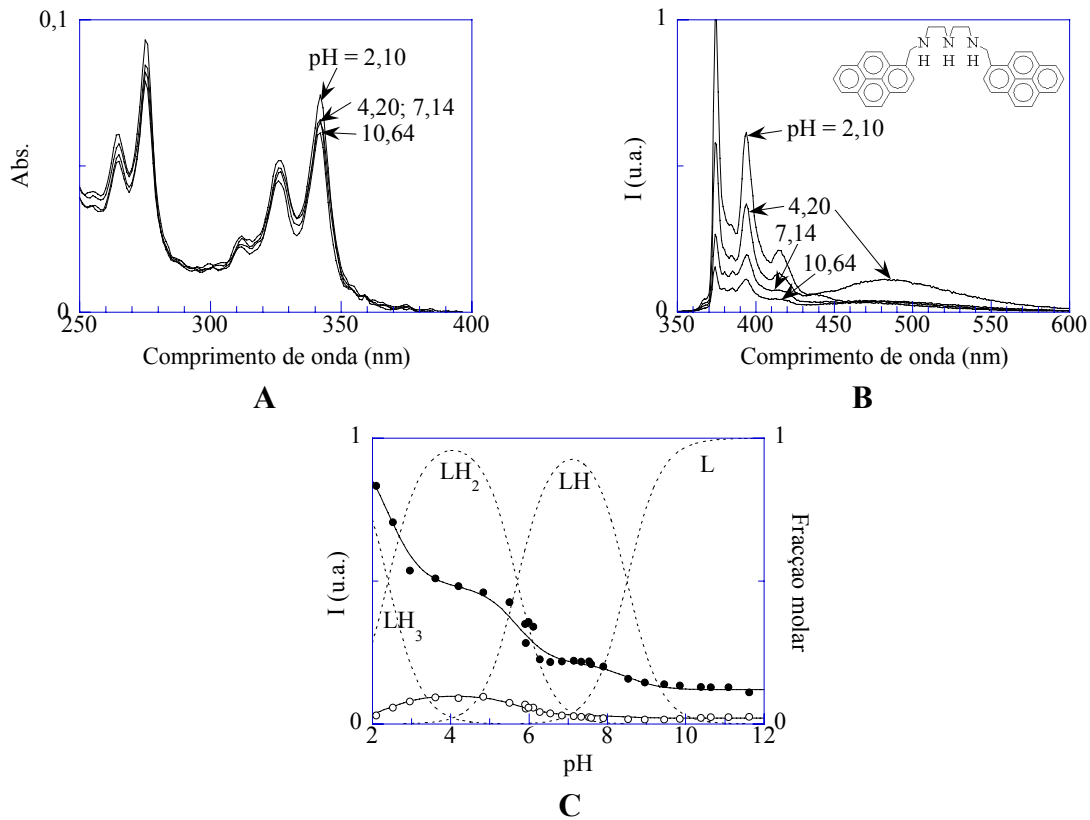


Figura 4.16: Titulação do composto P22P em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V).

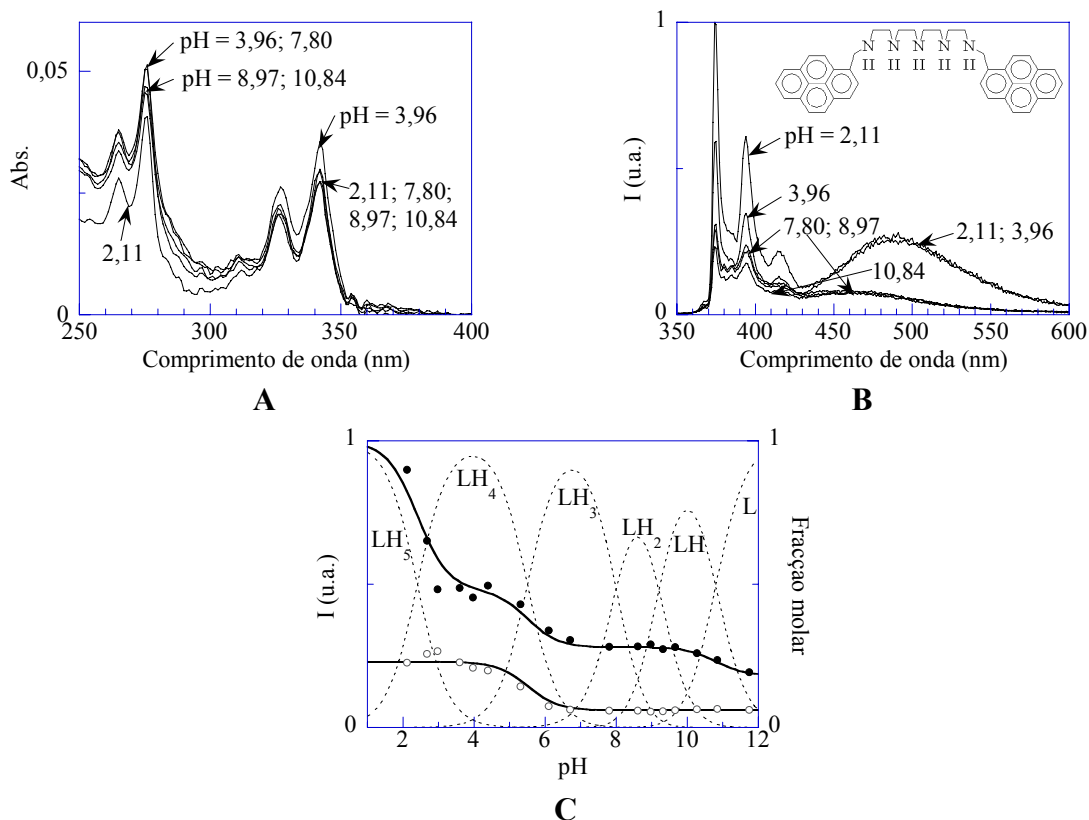


Figura 4.17: Titulação do composto P2222P em mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V).

Figuras 4.15 - 4.17: Espectros de absorção (A) e emissão (B) e respectivas curvas de titulação espectrofluorimétrica em função do pH (C): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (●) – Intensidade de emissão a 374 nm relativa à emissão a pH mais ácido esse comprimento de onda; (○) – Intensidade de emissão a 490 nm relativa à emissão a pH mais ácido a 374 nm; (–) Curvas de ajuste. Condições experimentais: Os compostos foram estudados em misturas H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V) após prévia purificação por HPLC através de coluna RP-18 usando o gradiente A descrito no Capítulo 1. As titulações foram efectuadas usando HCl e NaOH para ajustar o pH na ausência de qualquer tampão ou electrólito. [P2P] = 1,0×10<sup>-6</sup> M, [P22P] = 1,0×10<sup>-6</sup> M, [P2222P] = 3,9×10<sup>-7</sup> M. λ<sub>exc</sub> = 342 nm.

Na Tabela 4.8 encontram-se as constantes de protonação encontradas através dos ajustes das titulações espectrofluorimétricas, e na Tabela 4.9 os valores das intensidades de emissão relativas à da emissão da forma completamente protonada retirados desses mesmos ajustes. A emissão a 374 nm corresponde ao máximo de emissão de monómero, enquanto que a 490 nm temos o máximo de emissão de excímero.

	P2P	P22P	P2222P
$LH \rightleftharpoons L+H$	<b>6,1</b>	8,5	10,8
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	<b>4,7</b>	5,7	9,2
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	-	<b>2,4</b>	8,0
$LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H$	-	-	5,5
$LH_5 \rightleftharpoons LH_4+H$	-	-	<b>2,4</b>

Tabela 4.8: Constantes de acidez ( $pK_a$ ). Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 4.6 e Figuras 4.15 a 4.17).

$\lambda_{emi}$ (nm)	P2P			P22P			P2222P		
	374	490	r	374	490	r	374	490	r
L	0,20	0,02	0,1	0,12	0,02	0,2	0,18	0,06	0,3
LH	0,60	0,11	0,18	0,21	0,03	0,1	0,28	0,06	0,2
LH <sub>2</sub>	1,00	0,05	0,05	0,48	0,10	0,21	0,28	0,06	0,2
LH <sub>3</sub>	-	-	-	1,00	0,01	0,01	0,28	0,06	0,2
LH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0,48	0,23	0,48
LH <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	1,00	0,23	0,23

Tabela 4.9: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada.  $\lambda_{exc} = 342$  nm,  $r = I_{490}/I_{374}$

Tal como observado nos compostos análogos com grupos naftaleno (ver Capítulo 3, Tabela 3.6), a intensidade de emissão relativa na zona de emissão do excímero face à da zona de emissão do monómero (aqui calculada através do factor  $r$ ) é maior após a primeira desprotonação, provavelmente devido à maior flexibilidade da cadeia, que permite uma interação mais fácil entre as duas subunidades pireno.

#### 4.5.2 Estudos de fluorescência resolvida no tempo

Foram feitos estudos de fluorescência resolvida no tempo para os compostos P22L e P22P em misturas H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (V/V).

Tal como explicado no Capítulo 3 para a família naftaleno, se estivermos perante misturas de espécies com diferentes graus de protonação, vamos observar decaimentos muito complexos devido à contribuição de várias espécies diferentes. Assim, é conveniente escolher os pH's onde se estudam os compostos de modo a maximizar as fracções de espécies com um único grau de protonação. Neste caso, se não se observarem excímeros, deveríamos ter

decaimentos monoexponenciais. Nos casos em que se observam excímeros, deveríamos ter decaimentos biexponenciais com um tempo de crescimento<sup>7</sup>.

No caso do composto P22L, estudado a  $\text{pH} < 2$  (de modo a estar presente apenas a forma completamente protonada), observa-se um decaimento monoexponencial (Figura 4.18), tal como era esperado visto estarmos na presença de um composto funcionalizado com um único grupo aromático, e que por isso não deveria formar excímeros intramoleculares.

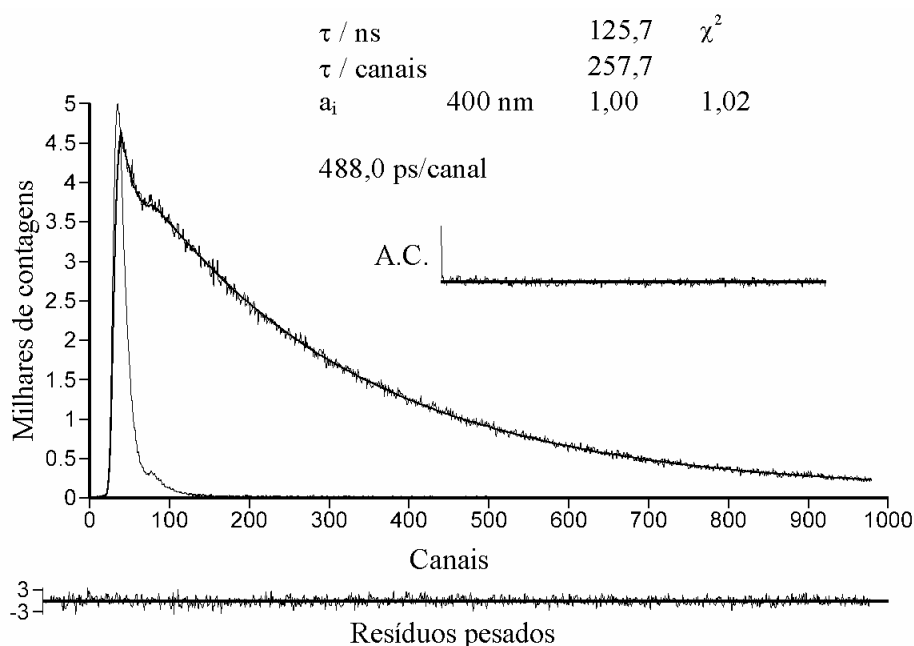


Figura 4.18: Decaimentos de fluorescência do composto P22L em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V) a  $\text{pH} < 2$ , obtidos a  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

No caso do composto P22P, estudado a  $\text{pH} 3,5$  (de modo a estar presente apenas a forma que perdeu um próton, na qual a aparente formação de excímero é máxima), observa-se um decaimento com 3 exponenciais (Figura 4.19).

Os dois primeiros tempos de vida ( $\tau = 3,4$  ns e  $\tau = 30,2$  ns) podem ser explicados pela formação de excímeros. No caso do  $\tau = 3,4$  ns, verifica-se ser um tempo de crescimento a 490 nm (emissão proveniente do aparente excímero) e um tempo de decaimento a 374 nm

<sup>7</sup> Em Inglês, *rise-time*.

(emissão proveniente sobretudo do monómero), o que prova a existência de excímero neste composto a este pH.  $\tau = 30,2$  ns corresponde ao tempo de decaimento do excímero.

O terceiro tempo de vida, de 136,4 ns, deverá corresponder ao decaimento de P22L, presente na amostra como impureza.

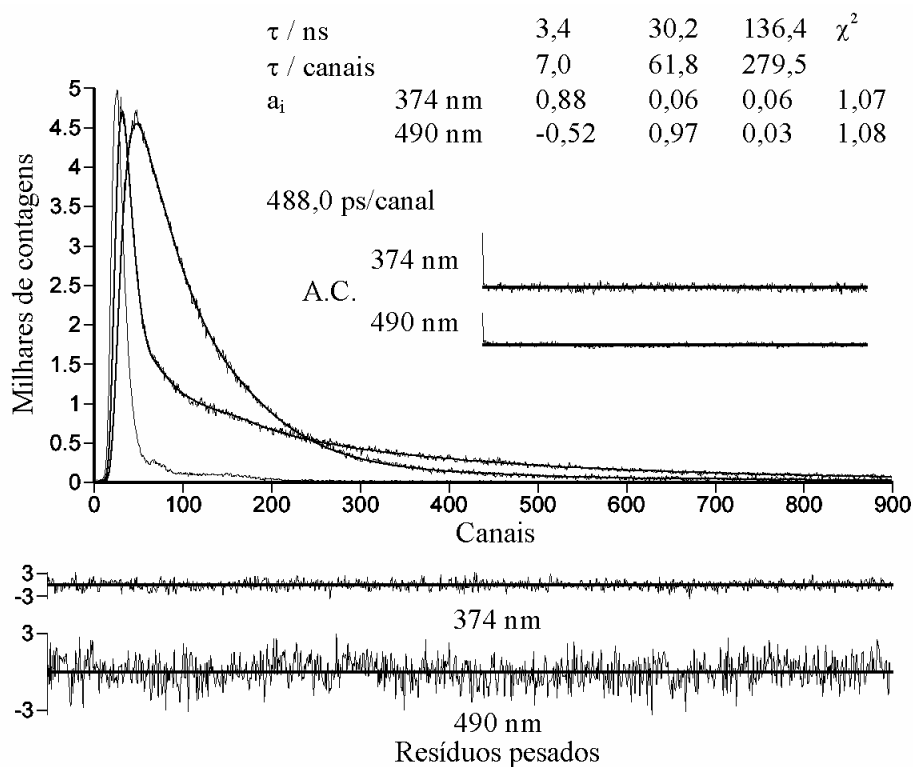


Figura 4.19: Decaimentos de fluorescência do composto P22P em mistura  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (V/V) a pH 3,5 (aproximadamente), obtidos a  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

### 4.5.3 Movimento fotoinduzido de flexão

No caso dos compostos poliamínicos com dois grupos pireno, tal como nos compostos análogos com dois grupos naftaleno (ver Capítulo 3), a geometria dos compostos em meio ácido deverá ser regulada por duas contribuições:[41]

a) Repulsão de cargas entre os grupos amina protonados na cadeia de poliamina, forçando a estrutura a assumir uma conformação estendida.

b) Hidrofobicidade das unidades aromáticas, que favorece uma conformação dobrada onde elas estejam próximas uma da outra, estando assim em contacto com menos moléculas de água e de metanol.[41]

No estado fundamental, aparentemente a repulsão de cargas domina, estando ambos os grupos aromáticos afastados. Como no estado excitado se observa a formação de excímeros, tal significa que a molécula teve de efectuar um movimento de flexão de modo a permitir aos grupos aromáticos se aproximarem um do outro.[40, 41]

Este movimento, análogo ao que acontecia com os compostos com dois grupos naftaleno (ver Capítulo 3), está ilustrado na Figura 4.20.[41]

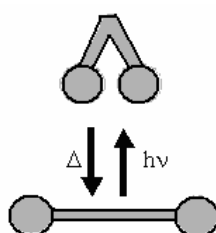


Figura 4.20: Movimento fotoinduzido de flexão nos compostos com dois grupos pireno.[41]

Assim sendo, estes sistemas podem ser considerados máquinas moleculares elementares devido a este movimento de flexão, de forma análoga ao que acontecia com os compostos de naftaleno.[40, 41]

## Capítulo 5: Compostos poliamínicos com dois grupos aromáticos diferentes

### 5.1 Compostos com antraceno e naftaleno

As interações fotofísicas e fotoquímicas entre diferentes cromóforos de sistemas moleculares ou supramoleculares têm sido um assunto ao qual se tem prestado grande atenção. É universalmente reconhecida a importância da transferência de energia electrónica no processo de fotossíntese. Diversos dispositivos fotoquímicos tiram partido deste fenómeno, quer na tentativa de mimetizar os processos biológicos, quer a tentar utilizá-lo para a ocorrência de novos processos.[7, 68-70]

O processo de transferência de energia electrónica intramolecular entre dois componentes (A e B) de uma supramolécula A.B pode ser descrito genericamente da seguinte forma:



Figura 5.1: Esquema do processo de transferência de energia electrónica intramolecular entre dois componentes (A e B) da supramolécula A.B.  $k_{TE}$  representa a constante de velocidade do processo de transferência de energia electrónica intramolecular.

Quando um processo como estes é eficiente, após absorção de luz pelo componente A numa supramolécula A.B, a excitação provocada no componente A parece ter sido simplesmente suprimida, e as propriedades do estado excitado da supramolécula são essencialmente as que seriam de esperar se a luz tivesse sido absorvida pelo componente B. Estes dois fenómenos chamam-se, respectivamente, supressão e sensitização intramolecular.[7]

A transferência de energia pode ser considerada como a soma de duas componentes, que estão dependentes de dois mecanismos de transferência de energia principais, respectivamente o mecanismo coulombico ou de Förster, e o mecanismo de permuta electrónica ou de Dexter, assim chamados em honra aos seus descobridores.[7, 68-71]

O mecanismo de Förster é um mecanismo de longa distância que não requer contacto físico entre o dador e o aceitador. Neste mecanismo, a principal componente consiste em interações eléctricas (ou coulombicas) entre dipolos de transição. O exemplo típico de um

mecanismo de Förster eficiente são as transferências de energia entre moléculas aromáticas na “antena” dos complexos fotossintéticos.[7, 68-71]

O mecanismo de Dexter é um mecanismo de curta distância, uma vez que necessita da sobreposição de orbitais, logo de contacto físico entre o dador e o aceitador. Este mecanismo pode ser visualizado como uma troca de dois electrões entre o dador e o aceitador, por intermédio da qual se dá a transferência da excitação.

## 5.2 Compostos com antraceno e naftaleno

Os primeiros estudos de transferência de energia em compostos poliamínicos funcionalizados com grupos aromáticos diferentes levados a cabo no grupo de investigação onde este trabalho foi realizado foram feitos com o composto A222N (ver Figura 5.2).[68] Estes estudos foram posteriormente alargados a outros compostos análogos com cadeias de poliamina diferentes, de modo a estudar a influência da cadeia de poliamina na transferência de energia.

As estruturas dos compostos estudados podem ser vistas na Figura 5.2.

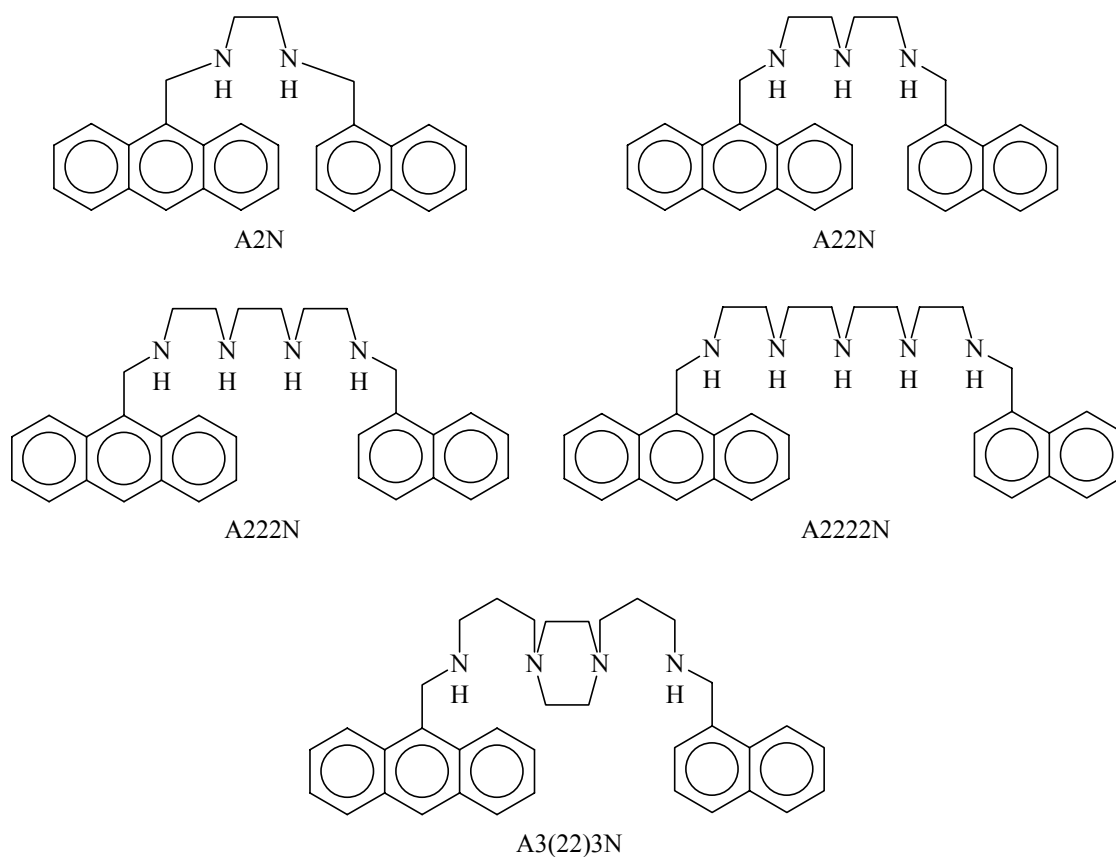


Figura 5.2: Compostos com grupos antraceno e naftaleno estudados neste capítulo.

### 5.2.1 Comportamento geral

Os espectros de absorção destes compostos são bem descritos pela soma dos espectros de absorção dos compostos correspondentes com um único grupo aromático substituinte. Por exemplo, na Figura 5.4 estão representados os espectros de absorção do composto A22N e dos compostos A22L e N22L (com, respectivamente, um único grupo substituinte antraceno e naftaleno – ver estruturas na Figura 5.3). Isto significa que no estado fundamental não há interação entre os grupos aromáticos na molécula.

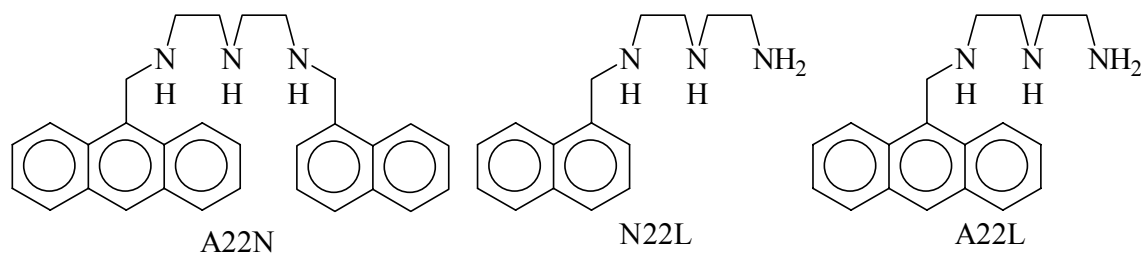


Figura 5.3: Estruturas dos compostos A22N, N22L e A22L.

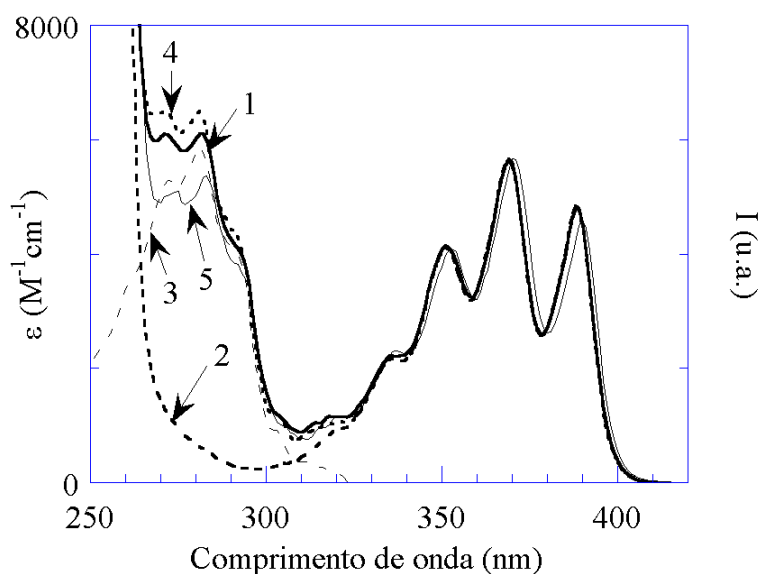


Figura 5.4: Espectros de absorção dos compostos A22N (1), A22L (2) e N22L (3) em NaCl 0,15 M nas formas completamente protonadas; Soma dos espectros de N22L e A22L (4). Espectro de excitação do A22N com recolha de emissão a 420 nm (5).

Os espectros de emissão (ver Figura 5.5) foram obtidos excitando a 280 nm (luz absorvida maioritariamente pelo grupo naftaleno) e 368 nm (luz absorvida exclusivamente pelo grupo antraceno).

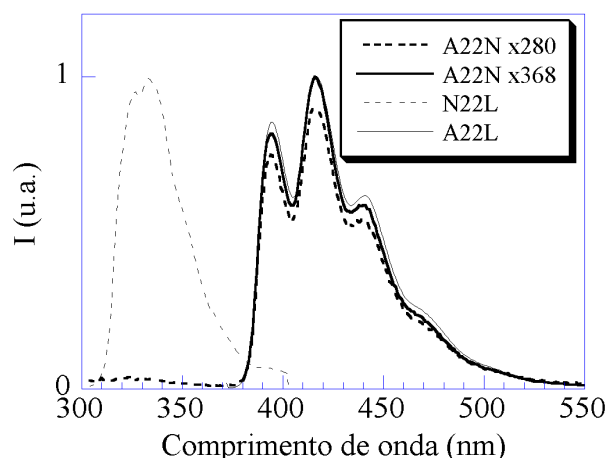


Figura 5.5: Espectros de emissão de fluorescência no estado estacionário do composto A22N  $1,0 \times 10^{-5}$  M quando excitado a 280 e 368 nm comparados com os espectros de emissão normalizados dos análogos N22L (excitado a 280 nm) e A22L (excitado a 378 nm) na mesma concentração.

Verifica-se que no caso do espectro resultante da excitação a 280 nm, onde quase toda a luz é absorvida pelo grupo naftaleno, e apenas uma pequena parte pelo grupo antraceno, o espectro de emissão é igual ao espectro de emissão do grupo antraceno, praticamente não existindo emissão a 300 nm, onde seria esperada a emissão do grupo naftaleno.

Isto está de acordo com o comportamento previsto no caso da ocorrência de um fenómeno de transferência de energia anteriormente referidas: As propriedades do estado excitado do grupo excitado (naftaleno) foram suprimidas, observando-se as propriedades do estado excitado do outro grupo aromático (antraceno), para onde a energia foi transferida.

O processo inverso, de transferência de energia do grupo antraceno para o naftaleno, não é observado, visto que o espectro de emissão quando se excita exclusivamente o grupo antraceno tem apenas a forma da emissão característica deste grupo aromático. Isto corresponde ao esperado, uma vez que o grupo naftaleno absorve a  $\lambda < 330$  nm e o grupo antraceno emite a  $\lambda > 370$  nm (ver Figuras 5.4 e 5.5).

No caso do espectro resultante da excitação a 368 nm, onde toda a luz é absorvida pelo grupo antraceno, a sua forma é a da emissão deste composto, como se podia antecipar.

Em termos de variações com o pH, nos espectros de absorção verifica-se sobretudo uma pequena variação da intensidade. No caso dos espectros de emissão, verifica-se supressão de emissão à medida que se aumenta o pH, à semelhança do que acontece nas restantes famílias de compostos, provavelmente pelo mesmo processo de transferência electrónica fotoinduzida dos grupos amina não protonados para o grupo aromático excitado.

Na Figura 5.6 pode ser vista a variação dos espectros de absorção e emissão do composto A22N com o pH.

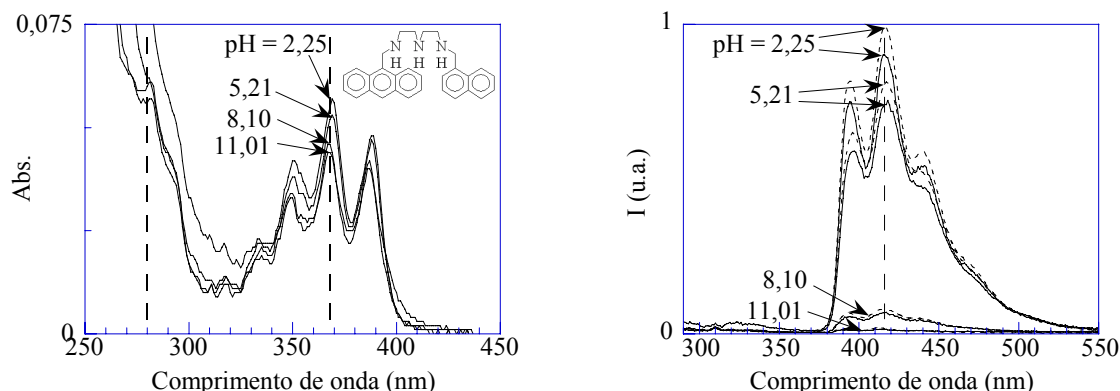


Figura 5.6: Espectros de absorção e emissão do composto A22N  $1,3 \times 10^{-5}$  M a diversos pH's. (—):  $\lambda_{exc} = 280$  nm; (---):  $\lambda_{exc} = 368$  nm.

### 5.2.2 Titulações espectrofluorimétricas

A emissão nas curvas de titulação foi corrigida para a luz absorvida através da Equação 5.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{(não\ corr.)}}{(1 - 10^{-Abs.})} \quad \text{Equação 5.1}$$

Nesta equação,  $I$  representa a intensidade de emissão e  $Abs.$  a absorvância.

Uma vez que não existem dados potenciométricos para nenhum dos compostos apresentados, com exceção do A222N, todos os ajustes foram baseados nas curvas de titulação espectrofluorimétrica. No caso dos compostos A2222N e A3(22)3N, usaram-se como ponto de partida as constantes potenciométricas do N2222N e N3(22)3N, respectivamente, que podem ser vistas na Tabela 3.5.

Nas Figuras 5.7 a 5.11 pode ver-se alguns espectros de emissão e respectivas curvas de titulação em função do pH. Verifica-se em todos os casos, como já descrito, que a emissão dos espectros é, na quase totalidade, proveniente da emissão do antraceno, mesmo quando se excita a 280 nm, onde quase toda a luz é absorvida pelo grupo naftaleno.

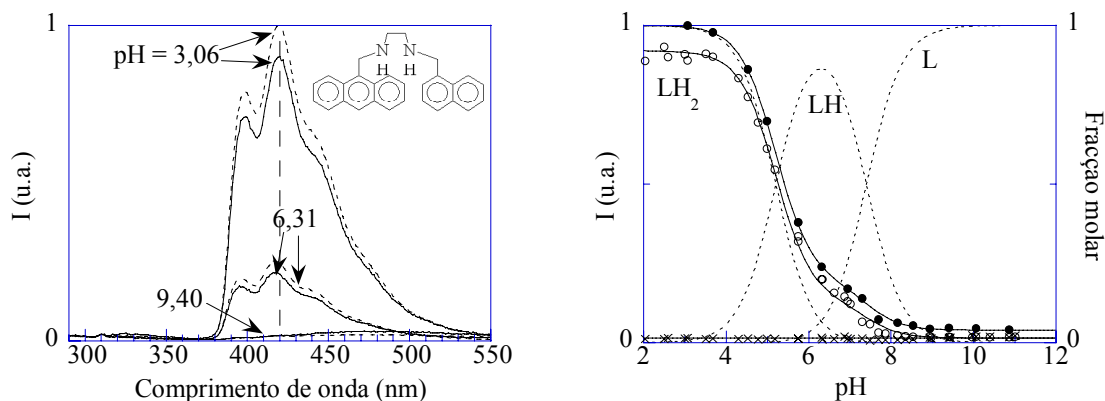


Figura 5.7.: Esquerda: Espectros de emissão do composto A2N  $1,0 \times 10^{-5}$  M. (—):  $\lambda_{exc} = 280$  nm; (---):  $\lambda_{exc} = 368$  nm; Direita: curvas de titulação em função do pH: Diagrama de distribuição das espécies (...); Intensidades de emissão:  $\lambda_{exc} = 280$  nm e  $\lambda_{emi} = 300$  nm ( $\times$ );  $\lambda_{exc} = 280$  nm e  $\lambda_{emi} = 420$  nm ( $o$ );  $\lambda_{exc} = 368$  nm e  $\lambda_{emi} = 420$  nm ( $\bullet$ ); Curva de ajuste (—).

A legenda global das Figuras 5.8 a 5.11 encontra-se após a Figura 5.11.

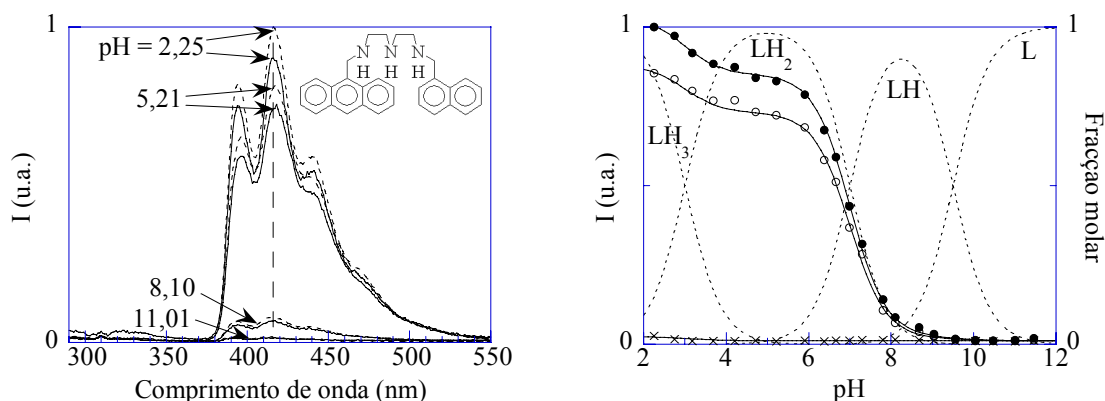


Figura 5.8: Titulação espectrofluorimétrica do composto A22N  $1,0 \times 10^{-5}$  M.

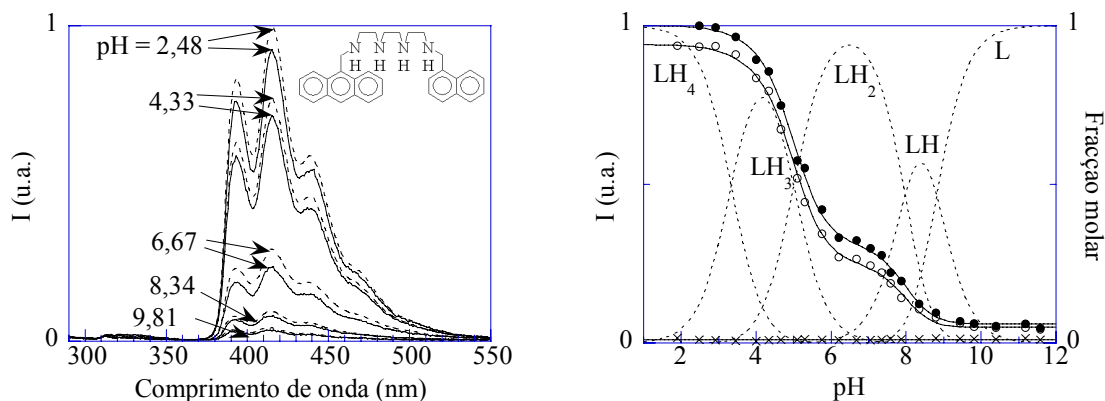


Figura 5.9: Titulação espectrofluorimétrica do composto A222N  $1,3 \times 10^{-5}$  M.

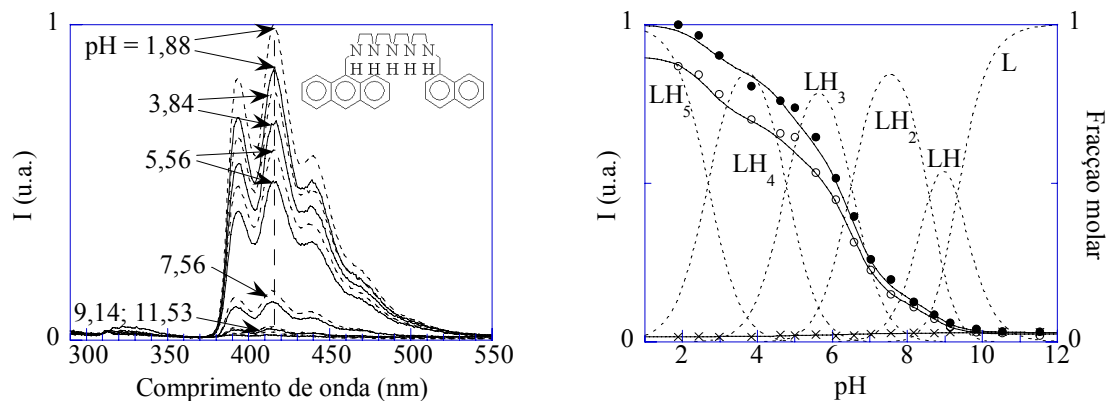


Figura 5.10: Titulação espectrofluorimétrica do composto A2222N  $1,1 \times 10^{-5}$  M.

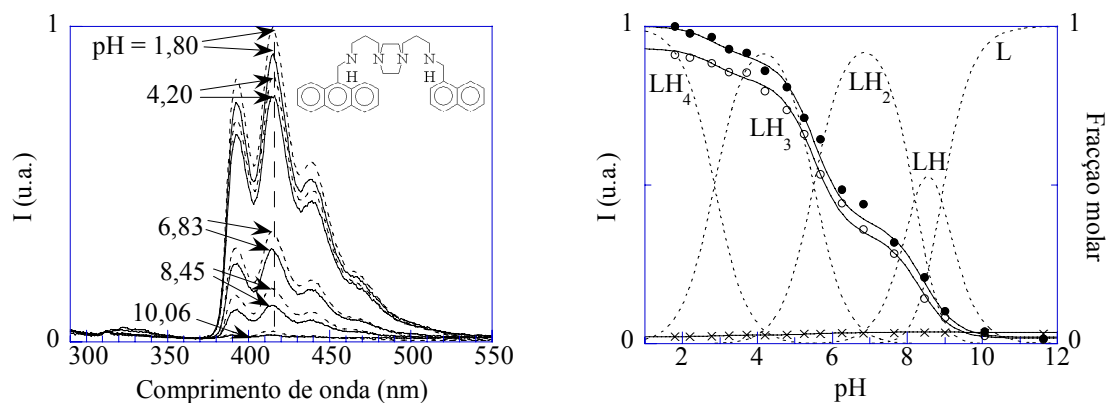


Figura 5.11: Titulação espectrofluorimétrica do composto A3(22)3N  $1,0 \times 10^{-5}$  M.

Figuras 5.8 - 5.11: Esquerda: Espectros de emissão para os diversos compostos com fluoróforos antraceno e naftaleno estudados. (—):  $\lambda_{exc} = 280$  nm; (---):  $\lambda_{exc} = 368$  nm; Direita: curvas de titulação em função do pH: Diagrama de distribuição das espécies (...); Intensidades de emissão:  $\lambda_{exc} = 280$  nm e  $\lambda_{emi} = 300$  nm (×);  $\lambda_{exc} = 280$  nm e  $\lambda_{emi} = 416$  nm (o);  $\lambda_{exc} = 368$  nm e  $\lambda_{emi} = 416$  nm (●); Curva de ajuste (—).

Na Tabela 5.1 encontram-se as constantes de protonação encontradas através do ajuste das titulações espectrofluorimétricas.

	A2N	A22N	A222N	A222N (potenc.) [68]	A2222N	A3(22)3N
LH $\rightleftharpoons$ L+H	7,4	9,5	8,8	8,81	9,3	8,9
LH <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ LH+H	<b>5,2</b>	<b>7,0</b>	8,0	7,97	8,6	8,2
LH <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>2</sub> +H		3,0	<b>5,0</b>	5,96	<b>6,5</b>	<b>5,5</b>
LH <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>3</sub> +H			3,3	3,33	4,8	2,8
LH <sub>5</sub> $\rightleftharpoons$ LH <sub>4</sub> +H					2,7	

Tabela 5.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabelas 5.2 e 5.3). Todas as constantes resultam de titulações espectrofluorimétricas, excepto no caso do A222N, onde se indicam também constantes obtidas por potenciometria.

Nas Tabelas 5.2 e 5.3 encontram-se as intensidades de emissão das espécies com diferentes graus de protonação relativas ao máximo de emissão da espécie completamente protonada e com  $\lambda_{exc} = 368$  nm, encontradas através do ajuste das titulações espectrofluorimétricas.

	A2N			A22N			A222N		
$\lambda_{exc}$ (nm)	280	280	368	280	280	368	280	280	368
$\lambda_{emi}$ (nm)	300	420	420	300	416	416	300	416	416
L	0,02	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,06
LH	0,02	0,14	0,20	0,01	0,02	0,02	0,01	0,05	0,07
LH <sub>2</sub>	0,02	0,92	1,00	0,01	0,71	0,83	0,01	0,25	0,31
LH <sub>3</sub>	-	-	-	0,02	0,85	1,00	0,01	0,88	0,95
LH <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0,01	0,94	1,00

Tabela 5.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e com  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 420$  nm (A2N) ou 416 nm (A22N, A222N).

	A2222N			A3(22)3N		
$\lambda_{exc}$ (nm)	280	280	368	280	280	368
$\lambda_{emi}$ (nm)	300	416	416	300	416	416
L	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02
LH	0,03	0,04	0,05	0,04	0,10	0,15
LH <sub>2</sub>	0,03	0,13	0,15	0,04	0,34	0,38
LH <sub>3</sub>	0,02	0,55	0,63	0,03	0,83	0,90
LH <sub>4</sub>	0,02	0,70	0,85	0,02	0,93	1,00
LH <sub>5</sub>	0,02	0,90	1,00	-	-	-

Tabela 5.3: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e com  $\lambda_{exc} = 368$  nm,  $\lambda_{emi} = 416$  nm.

Verifica-se nos compostos com antraceno e naftaleno que as intensidades de emissão relativas de cada espécie relativamente à emissão da forma completamente protonada a 416 ou 420 nm (emissão do grupo antraceno) quando se excita a 280 nm (absorção de luz maioritariamente pelo grupo naftaleno) variam de forma semelhante à dos compostos de cadeia poliamínica análoga com um fluoróforo antraceno e igual grau de protonação, e não à dos compostos com um fluoróforo naftaleno. Como é este último o fluoróforo que está a ser excitado em maior proporção, isto significa que a supressão de emissão ocorre maioritariamente depois de a transferência de energia ter ocorrido.

Esta observação está ilustrada na Figura 5.12 com a exemplificação das curvas de titulação do composto A22N excitado a 280 nm (comprimento de onda de excitação maioritária do grupo naftaleno) e dos compostos de cadeia poliamínica análoga N22L e A22L. Se ignorarmos as diferenças das constantes de acidez, verifica-se que a forma da curva é quase idêntica à da do A22L.

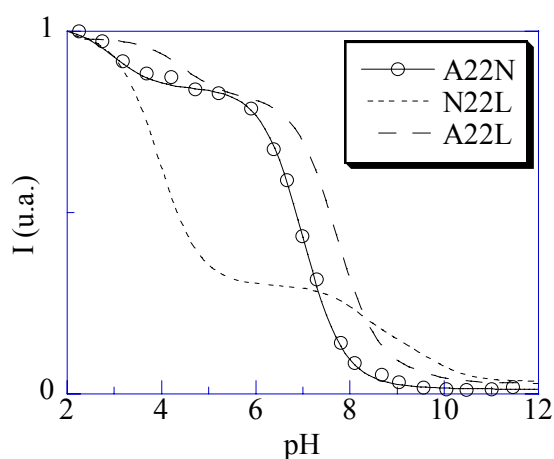


Figura 5.12: Curvas de titulação dos compostos A22N ( $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 416$  nm) comparada com as dos compostos A22L e N22L.

### 5.2.3 Estudos de fluorescência resolvida no tempo

Tal como explicado nos Capítulos 3 e 4 quando se estudou os compostos poliamínicos com grupos naftaleno e pireno, respectivamente, se estivermos perante misturas de espécies com diferentes graus de protonação, vamos observar decaimentos muito complexos devido à contribuição de várias espécies diferentes. Assim, é conveniente escolher os pH's onde se estudam os compostos de modo a maximizar as fracções de espécies com um único grau de protonação.

Foi estudado o composto A22N a  $\text{pH} < 2$ , de modo a estar presente em solução apenas a espécie completamente protonada.

Tal como anteriormente, tentou-se estudar a emissão de fluorescência proveniente da excitação do grupo naftaleno (ver Figura 5.13). No entanto, por limitações do aparelho, não foi possível excitar numa banda estreita na zona dos 280 nm, de uma forma análoga aos estudos de fluorescência no estado estacionário. Assim, fez-se a excitação com toda a banda de frequências de uma lâmpada de deutério, de 200 a 360 nm, onde se estava a excitar o grupo naftaleno e antraceno em simultâneo. Por esta razão, apenas se seguiu o decaimento a 420 nm, onde toda a luz seria emitida pelo grupo antraceno.

Neste caso, se não se observasse transferência de energia, seriam de esperar decaimentos monoexponenciais resultantes da emissão do grupo antraceno através de excitação directa. Caso houvesse transferência de energia, esperar-se-iam decaimentos biexponenciais resultantes da emissão da fracção de antraceno directamente excitado pela lâmpada e da fracção de antraceno excitado por transferência de energia proveniente do naftaleno. Seria também de esperar a observação de um tempo de crescimento<sup>8</sup> resultante desta última fracção de grupos antraceno.

No entanto, apenas se observa um decaimento monoexponencial, como seria de esperar na ausência de transferência de energia. Esta observação pode no entanto ser explicada pela ausência de observação de um tempo de crescimento mesmo na presença de um fenómeno de transferência de energia, por a emissão inicial da fracção de antraceno directamente excitada pela lâmpada ser muito intensa, e por isso mascarar o tempo de crescimento, uma vez que como o seu tempo de vida é normalmente muito curto, contribui muito pouco para a emissão total. Assim, a emissão observada seria uma mistura da emissão das fracções de antraceno directamente excitado pela lâmpada e de excitação por transferência de energia.

---

<sup>8</sup> Em Inglês, *rise-time*.

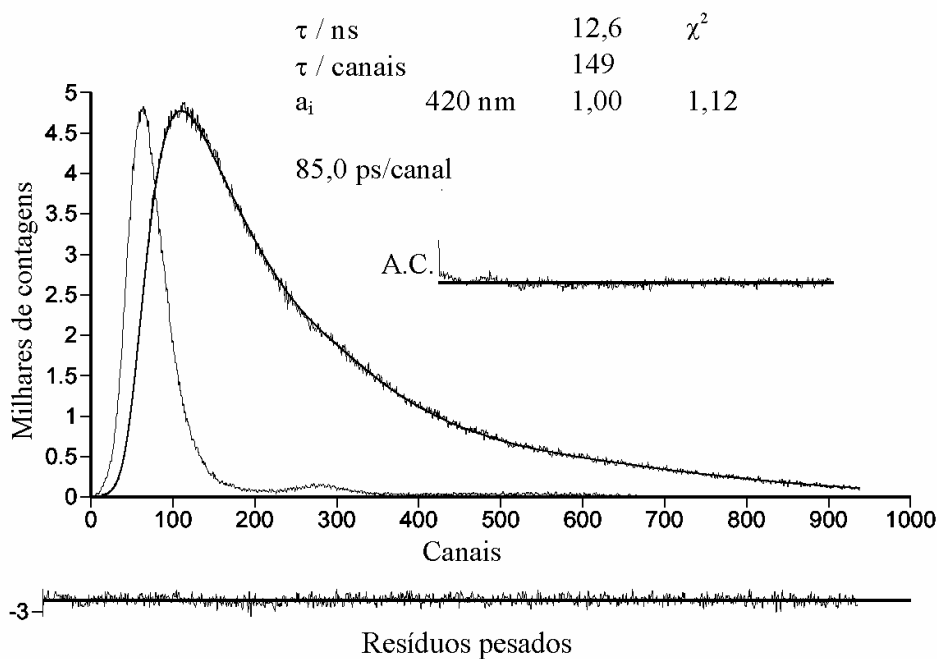


Figura 5.13: Decaimentos de fluorescência do composto A22N em solução aquosa a  $\text{pH} < 2$ , obtidos a  $\lambda_{\text{exc}}$  compreendido entre 200 e 360 nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

Excitando o mesmo composto a 370 nm (excitação exclusiva do grupo antraceno), obtém-se um decaimento monoexponencial, como seria de esperar, uma vez que não ocorre transferência de energia do antraceno para o naftaleno, pelo que toda a emissão vem do grupo antraceno directamente excitado (Figura 5.14).

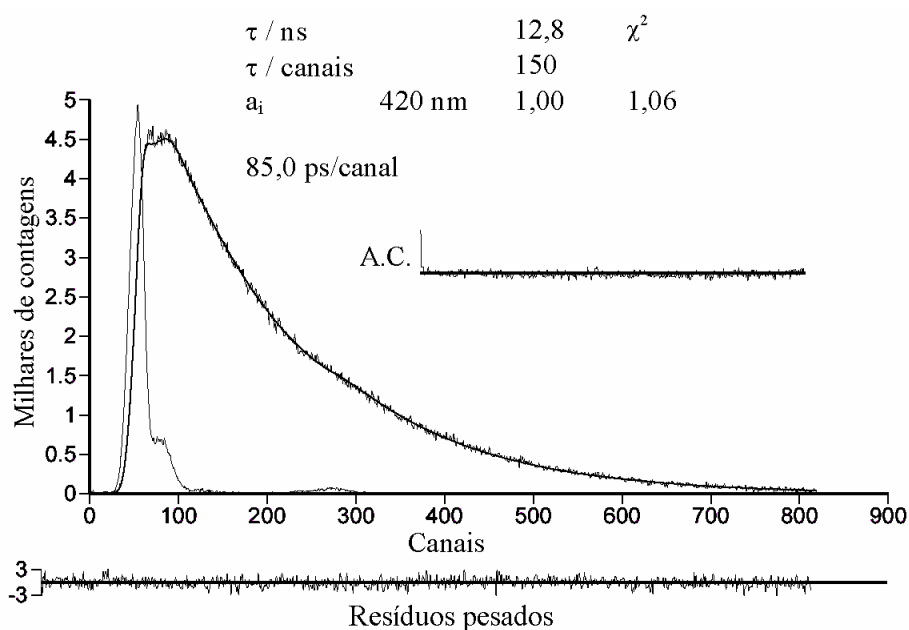


Figura 5.14: Decaimentos de fluorescência do composto A22N em solução aquosa a  $\text{pH} < 2$ , obtidos a  $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

#### 5.2.4 Eficiência do processo de transferência de energia electrónica

Foi calculada a eficiência do processo de transferência de energia electrónica dos diferentes compostos a partir dos espectros de absorção, excitação e emissão.

A eficiência foi calculada em todos os casos a  $\text{pH}$  muito ácido, de forma a que apenas estivesse presente em solução a espécie completamente protonada.

Para calcular o rendimento do processo de transferência de energia electrónica, normalizam-se os espectros de absorção e de excitação do composto num comprimento de onda onde só absorva o grupo aromático receptor da energia transferida (neste caso, o grupo antraceno). Neste caso, os espectros foram normalizados a 369 nm, de modo a tentar minimizar a distorção devida à ligeira diferença entre os espectros de absorção e de excitação na zona entre 340 e 400 nm. Foi também normalizado o espectro de absorção do composto poliamínico análogo com apenas um grupo antraceno.

A eficiência de transferência de energia ( $\eta_{TE}$ ) pode ser calculada a partir da Equação 5.2.

$$\eta_{TE} = \frac{a}{b} = \frac{I_{280(A-N)} - A_{280(A-L)}}{A_{280(A-N)} - A_{280(A-L)}} \quad \text{Equação 5.2}$$



Composto	$\eta_{TE}$
A2N	0,86
A22N	0,82
A222N	0,90
A2222N	0,78
A3(22)3N	0,84

Tabela 5.4: Eficiências de transferência de energia obtidas pela Equação 5.2.

Verifica-se que o valor obtido oscila um pouco de composto para composto, mas está sempre compreendido entre aproximadamente 0,8 e 0,9. Não há uma tendência constante de aumento ou diminuição com o aumento do comprimento da cadeia. Estes dados apontam assim para uma  $\eta_{TE}$  aproximadamente igual para todos os compostos, dentro do erro experimental.

No estudo anteriormente referido com o composto A222N,[68] foi medido o tempo de vida do grupo naftaleno neste composto como sendo  $\tau_{DA} = 1,1$  ns, bem como o do análogo com um único grupo naftaleno (N222L),  $\tau_D = 23,3$  ns, correspondendo ao tempo de vida do dador na ausência de transferência de energia. A partir destes valores, foi calculada como eficiência de transferência de energia para o composto A222N,  $\eta_{TE} = 0,95$  pelo mesmo processo referido no Sub-capítulo 5.3.1.3.2.[68]

O facto de a  $\eta_{TE}$  ser aproximadamente igual para todos os compostos pode ter duas explicações:

1. A distância à qual se dá a transferência de energia nos vários compostos é sempre a mesma, pelo que a sua eficiência é constante;
2. A eficiência de transferência de energia é aproximadamente 1 para os compostos mais pequenos, aparecendo um pouco inferior a este valor devido à presença de impurezas que não são aparentes a olho nu nos espectros.

A hipótese 1) é excluída pois a distância à qual se dá a transferência de energia não pode ser sempre a mesma. Foram calculados no programa Hyperchem [72] as distâncias médias entre os dois grupos aromáticos para os diversos compostos (ver Tabela 5.5). Os valores calculados apontam assim para distâncias de transferência de energia diferentes para os diferentes compostos.

Além disto, ainda que os compostos A2N, A22N, A222N e A2222N, com cadeias poliamínicas flexíveis, pudessem eventualmente estar dobrados em conformações onde a distância entre os dois grupos aromáticos fosse a mesma, o grupo piperazina da cadeia poliamínica do composto A3(22)3N torna-a rígida, impedindo-a de se dobrar, e obrigando os dois grupos aromáticos a estarem afastados um do outro. Assim, a distância entre os dois

grupos aromáticos nunca poderia ser a mesma do que no caso dos compostos mais pequenos, pelo que a eficiência de transferência de energia não poderia ser aproximadamente igual em todos eles, e simultaneamente menor do que 1 e maior do que zero.

Composto	R (Å)
A2N	8,86
A22N	13,0
A222N	17,1
A2222N	20,9
A3(22)3N	18,2

Tabela 5.5: Distâncias médias entre os grupos aromáticos calculadas para os diferentes compostos na sua forma completamente protonada.[72]

A hipótese 2) deverá ser assim a explicação correcta para este fenómeno. Neste caso, a distância de transferência de energia é, pelo menos nos compostos mais pequenos, suficientemente pequena para que a eficiência de transferência de energia seja aproximadamente unitária.

Os valores de  $\eta_{TE}$  encontrado para os compostos de maiores cadeias parecem apontar para um mecanismo de transferência de energia do tipo de Förster. Neste mecanismo,  $\eta_{TE}$  varia com a distância de transferência de energia de acordo com a Equação 5.3.

$$\eta_{TE} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad \text{Equação 5.3}$$

$R$  representa a distância entre os dois grupos aromáticos e  $R_0$  a distância crítica de Förster.

Rearranjando a Equação 5.3 obtém-se a Equação 5.4.

$$\frac{1}{\eta_{TE}} = 1 + \frac{1}{R_0^6} R^6 \quad \text{Equação 5.4}$$

Assim, se estivermos perante uma transferência de energia do tipo de Förster, devemos obter uma recta ao representar  $1/\eta_{TE}$  em função de  $R^6$ , de ordenada na origem 1, e poderemos calcular  $R_0$  a partir do seu declive.

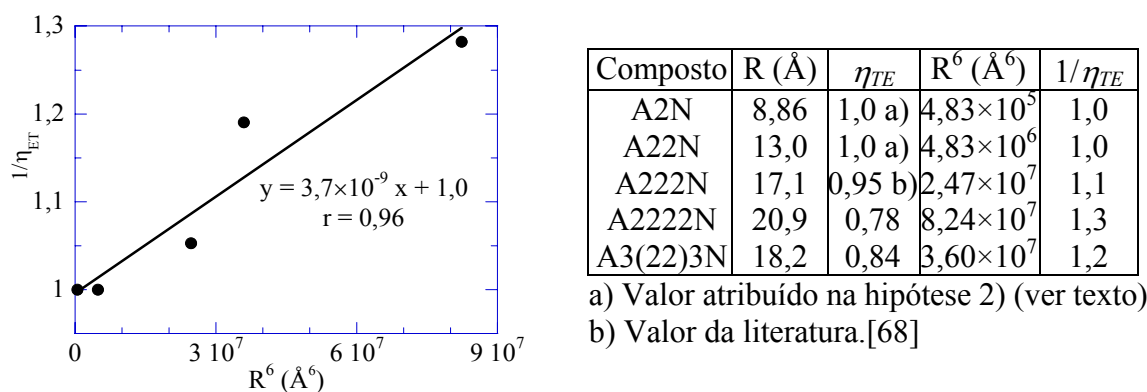


Figura 5.16: Cálculo de  $R_0$  através da Equação 5.4.

Do declive, obtém-se através da Equação 5.4  $R_0 = 25 \text{ \AA}$ . Embora seja visível alguma dispersão, atendendo ao erro experimental, a recta obtida parece estar de acordo com a hipótese de um mecanismo de transferência de energia de Förster.

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos num estudo anteriormente publicado por outro grupo de investigação com os complexos de zinco e outros metais de outros compostos poliamínicos.[69] Neste estudo, foram feitos espectros de absorção no UV-visível e emissão de fluorescência no estado estacionário dos complexos de zinco dos diversos compostos em metanol. Nos compostos com dois grupos aromáticos diferentes ( $L^4$ ,  $L^5$  e  $L^6$ , usando as designações desse estudo) concluiu-se que ocorria transferência de energia de um grupo aromático para outro, e no caso particular do composto  $L^4$  (ver Figura 5.17), que essa transferência ocorria do grupo naftaleno para o grupo antraceno. Pelas estruturas obtidas por difracção de raios X, concluiu-se que os grupos aromáticos estavam afastados, e como tal, que o mecanismo de transferência de energia deveria ser o mecanismo de longa distância de Förster.

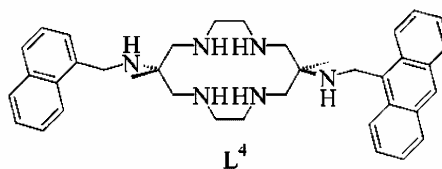


Figura 5.17: Composto  $L^4$  usado num outro estudo.[69] Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.24 e 5.29.

### 5.3 Compostos de pireno com outro grupo aromático

Foram também feitos estudos em compostos poliamínicos funcionalizados com pireno e outro grupo aromático (naftaleno ou antraceno). Para tal, foram utilizados os compostos P22A e P22N (ver Figura 5.18).

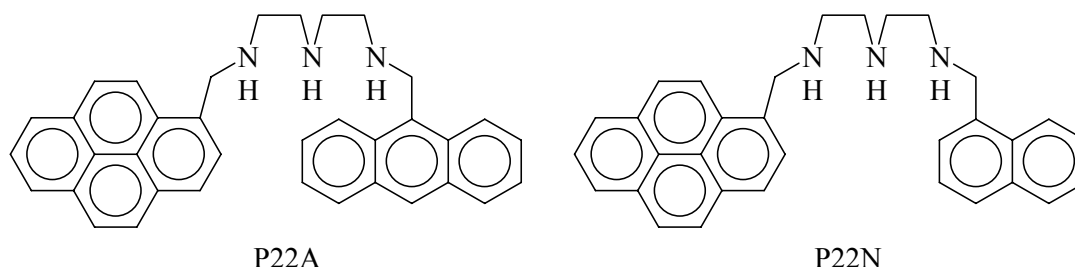


Figura 5.18: Compostos poliamínicos funcionalizados com um grupo pireno e outro grupo aromático estudados neste capítulo.

#### 5.3.1 Composto P22A

##### 5.3.1.1 Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos

Este composto foi estudado numa mistura de água e metanol 1:1 (V/V) na ausência de tampões ou força iónica inicial. Escolheu-se esta mistura de solventes tendo em conta a degradação anteriormente observada em alguns compostos com grupos pireno em solução aquosa (ver Capítulo 4).

À semelhança do que acontecia na família com antraceno e naftaleno, o espectro de absorção do composto P22A pode ser considerado a soma do espectro do pireno com o do antraceno, como pode ser visto na Figura 5.19. No entanto, a absorção devida à unidade antraceno é bastante inferior à resultante da unidade pireno, devido à diferença dos coeficientes de extinção molar dos dois grupos aromáticos.

A excitação para a obtenção dos espectros de emissão foi feita a 342 e 368 nm. A 342 nm quase toda a absorvância se deve ao grupo pireno. A 368 nm absorve exclusivamente o grupo antraceno.

No caso do espectro resultante da excitação a 368 nm, como pode ser visto na Figura 5.19, a emissão observada tem a forma da emissão do espectro do antraceno. No espectro resultante da excitação a 342 nm, o espectro parece tomar uma forma intermédia da do espectro do pireno e do antraceno.

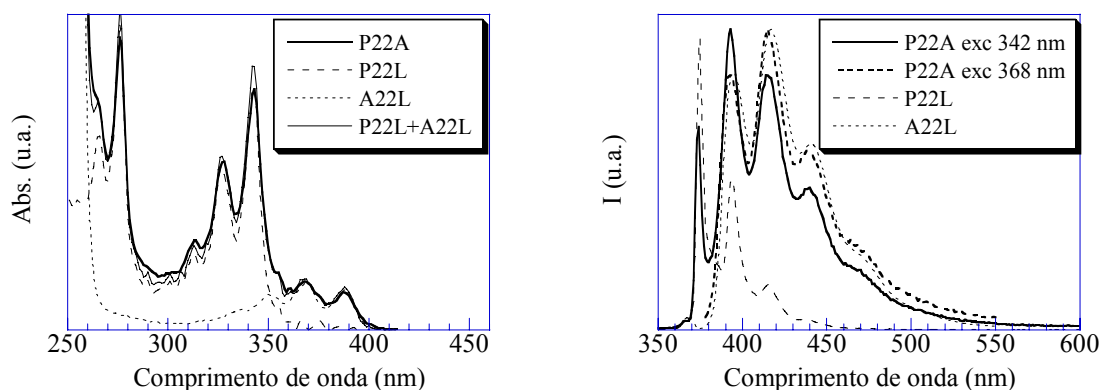


Figura 5.19: Espectros de absorção e emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos P22N e P22L em misturas de água e metanol 1:1 (V:V) e de A22L em meio aquoso, nas formas completamente protonadas. A absorção do A22L foi normalizada de modo a coincidir com a absorção do P22A a 368 nm.

Os resultados obtidos nos espectros de emissão apontam para uma transferência de energia do grupo pireno excitado para o grupo antraceno, mas não o inverso, como seria de esperar uma vez que os espectros de absorção do grupo pireno e de emissão do grupo antraceno não se sobrepõem (ver Figura 5.19). No entanto, ao contrário do observado nos compostos com antraceno e naftaleno ou com naftaleno e pireno, há ainda uma emissão residual do grupo pireno. Isto pode ser explicado por uma transferência de energia incompleta, ou pela presença de impurezas que apenas possuam o grupo pireno.

A titulação espectrofluorimétrica foi seguida a 374 nm (emissão exclusiva do espectro do pireno) e a 416 nm (máximo de emissão do espectro do antraceno, pouca emissão do espectro do pireno).

Na Figura 5.20 pode ser vista a variação dos espectros de absorção e emissão do composto P22A com o pH.

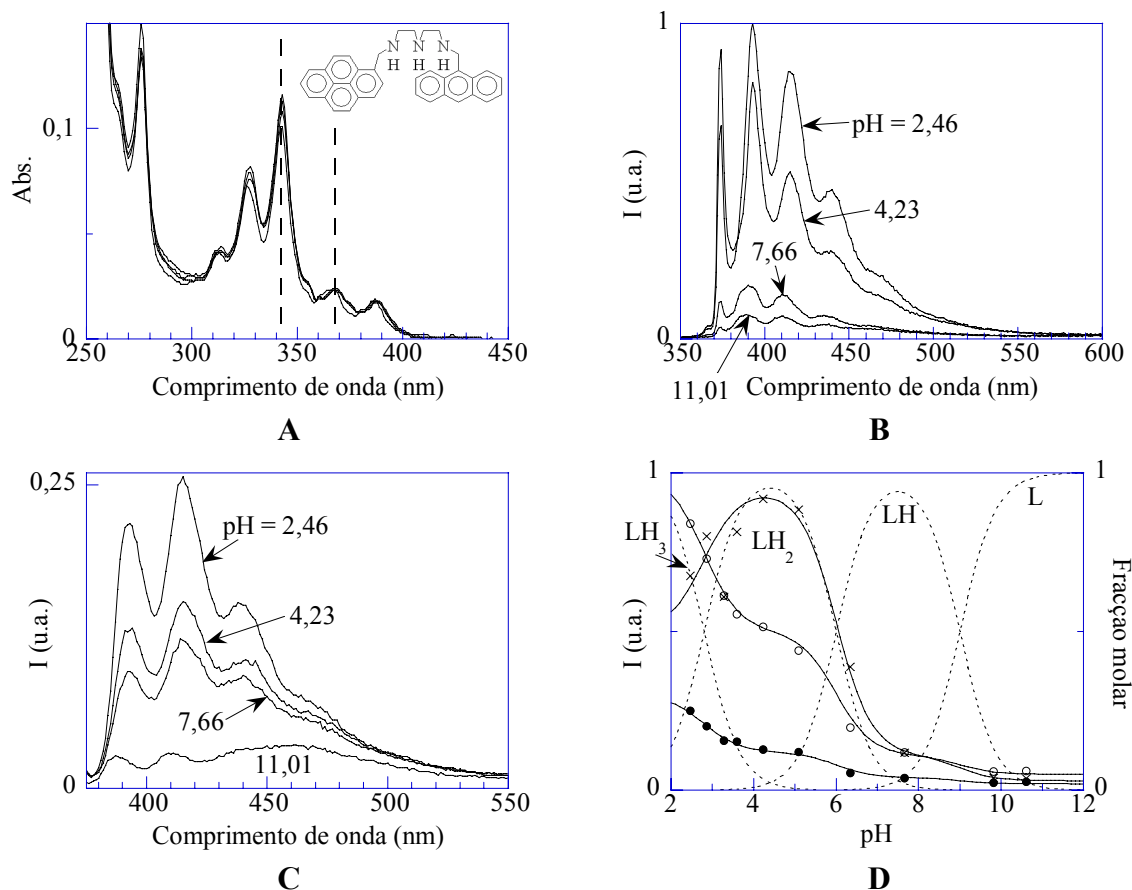


Figura 5.20: Espectros de absorção (A) e emissão (B:  $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm; C:  $\lambda_{\text{exc}} = 368$  nm) do composto P22A  $3 \times 10^{-6}$  M a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (D): Diagrama de distribuição das espécies (...); Intensidades de emissão:  $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 374$  nm (×);  $\lambda_{\text{exc}} = 342$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 416$  nm (o);  $\lambda_{\text{exc}} = 368$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 416$  nm (•); Curva de ajuste (—).

Uma vez que a variação nos espectros de absorção se parece dever a ruído do espectrofotómetro, a intensidade de emissão não foi corrigida em função da luz absorvida.

Como não existem dados potenciométricos para este composto, o ajuste foi baseado na curva de titulação espectrofluorimétrica.

Na Tabela 5.6 encontram-se as constantes de protonação encontradas através do ajuste da titulação espectrofluorimétrica, e na Tabela 5.7 os valores da intensidade de emissão relativa à da emissão a 416 nm da forma completamente protonada com excitação a 342 nm.

	$pK_a$
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,0
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	<b>6,0</b>
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	2,8

Tabela 5.6: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os compostos P22A em mistura de água e metanol 1:1 (V/V), obtidas através da titulação espectrofluorimétrica. Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 5.7).

$\lambda_{exc}$ (nm)	342	342	368
$\lambda_{emi}$ (nm)	374	416	416
L	0,03	0,05	0,02
LH	0,11	0,11	0,04
LH <sub>2</sub>	0,95	0,50	0,12
LH <sub>3</sub>	0,50	1,00	0,30

Tabela 5.7: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e com  $\lambda_{exc} = 342$  nm,  $\lambda_{emi} = 374$  nm do composto P22A; Intensidade de emissão a 416 nm relativa à intensidade de emissão a 374 nm quando o composto é excitado a 342 nm.

Os espectros de absorção variam pouco com o pH, e a variação observada provavelmente resulta do ruído do espectrofotómetro, dada a elevada diluição em que foi realizada a experiência. No caso dos espectros de emissão, verifica-se supressão de emissão à medida que se aumenta o pH, à semelhança do que acontece nos compostos anteriormente estudados, provavelmente pelo mesmo processo de transferência electrónica fotoinduzida dos grupos amina não protonados para o fluoróforo excitado. No entanto, verifica-se também que quando o composto é excitado a 342 nm (maioritariamente no grupo pireno), a intensidade de emissão a 374 nm (correspondendo à emissão de pireno) aumenta quando se dá a primeira desprotonação. Isto pode ser explicado por uma degradação do composto, que daria origem a impurezas sem grupo antraceno. Outra possível explicação é uma diminuição da eficiência de transferência de energia na espécie ao passar da espécie LH<sub>3</sub> para a LH<sub>2</sub>, que daria origem a emissão de pireno nos compostos onde a transferência não ocorresse.

### 5.3.1.2 Estudos de fluorescência resolvida no tempo

O composto foi estudado a  $pH < 2$ , de um modo semelhante ao composto A22N, para garantir que o composto estava na sua forma completamente protonada, de modo a evitar

decaimentos complexos devido à contribuição de espécies com diferentes graus de protonação.

De modo a estudar a emissão de fluorescência proveniente da excitação do grupo pireno, a amostra foi excitada a 337 nm com uma lâmpada de azoto. Embora alguma luz seja absorvida pelo grupo antraceno, a absorção pelo grupo pireno é dominante. O decaimento foi medido separadamente a 374 nm e a 410 + 450 nm devido à diferente duração da emissão nestes comprimentos de onda.

Seguindo o decaimento a 374 nm (ver Figura 5.21), onde há muita emissão proveniente do grupo pireno, e muito pouca emissão do grupo antraceno, observam-se três tempos de decaimento. Um é curto (1,1 ns), e deve corresponder a grupos pireno que transferem a sua energia para o grupo antraceno. Outro é bastante mais longo (110,3 ns), e é devido a grupos pireno onde não ocorre transferência de energia – possivelmente de impurezas que só possuam grupo pireno. O terceiro (11,0 ns) provavelmente corresponde a uma pequena fracção da emissão de antraceno que ainda é visível a este comprimento de onda.

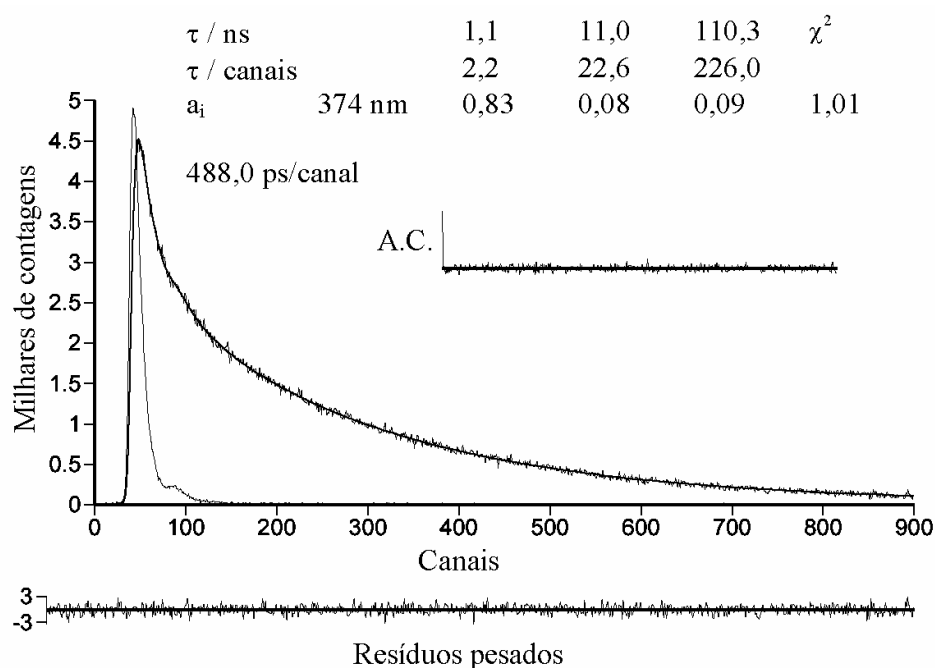


Figura 5.21: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol a  $\text{pH} < 2$ , obtidos a  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 374$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

Ao seguir o decaimento a 450 nm (emissão exclusiva do grupo antraceno) e 410 nm (emissão maioritária de antraceno e minoritária de pireno) (Figura 5.22), apenas se observa um decaimento monoexponencial de  $\tau = 8,6$  ns, correspondendo ao decaimento da emissão do antraceno. Não se observa tempo de crescimento. Pela interpretação da Figura 5.21, era esperado um tempo de crescimento de 1,1 ns, correspondendo ao sinal com este tempo de vida atribuído à transferência de energia do grupo pireno para o grupo antraceno. Uma possível explicação para este facto pode ser o facto de a emissão de antraceno excitado directamente e a emissão de pireno a emitir a este comprimento de onda estarem a mascarar o tempo de crescimento, já que a contribuição deste último na emissão total é muito pequena por ser um tempo muito curto. Esta explicação já foi adiantada para explicar uma observação análoga no composto A22N (ver Sub-capítulo 5.2.3).

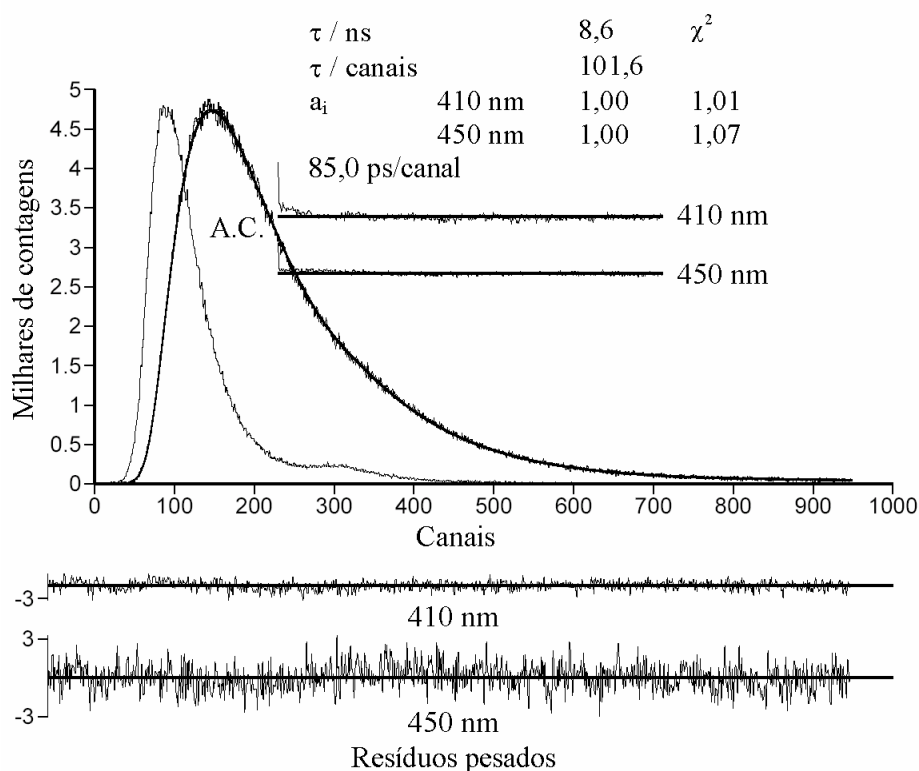


Figura 5.22: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol a  $\text{pH} < 2$ , obtidos a  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 410$  e 450 nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados. De notar que os decaimentos a 410 e 450 nm aparecem sobrepostos.

Excitando o composto exclusivamente no grupo antraceno ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm – ver Figura 5.23), observa-se um decaimento monoexponencial correspondendo à emissão do grupo

antraceno. Isto corresponde ao esperado, uma vez que toda a emissão vem do grupo antraceno directamente excitado.

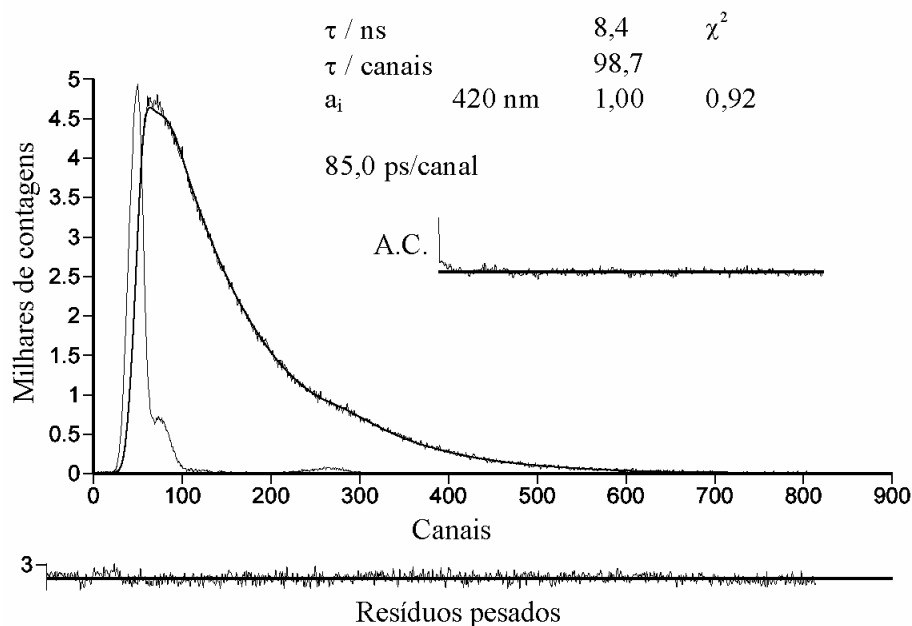


Figura 5.23: Decaimentos de fluorescência do composto P22A em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a pH < 2, obtidos a  $\lambda_{exc} = 370$  nm e  $\lambda_{emi} = 420$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau$ /ns), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

### 5.3.1.3 Eficiência do processo de transferência de energia electrónica

#### 5.3.1.3.1 Cálculo de $\eta_{TE}$ pelos espectros de absorção e excitação

Calculou-se a eficiência do processo de transferência de energia electrónica através dos espectros de absorção e excitação, pelo método referido no Sub-capítulo 5.2.4. Os espectros de absorção e excitação foram normalizados a 388 nm, sendo a eficiência de transferência de energia calculada a 344 nm, através da Equação 5.5.

$$\eta_{TE} = \frac{a}{b} = \frac{I_{344(P22A)} - A_{344(A22L)}}{A_{344(P22A)} - A_{344(A22L)}} \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde  $a$  representa a intensidade de luz emitida devida à absorção de luz pelo grupo pireno e  $b$  a intensidade de luz absorvida pelo grupo pireno do composto P22A (ver Figura

5.18).  $I_{344(P22A)}$  representa a intensidade observada a 344 nm no espectro de excitação obtido recolhendo a emissão proveniente do grupo antraceno ( $\lambda_{emi} = 420$  nm) do composto com grupos antraceno e naftaleno;  $A_{344(P22A)}$  representa a sua absorvância a 344 nm no espectro de absorção no UV-visível;  $A_{344(A22L)}$  representa a absorvância a 344 nm do espectro de absorção do análogo poliamínico funcionalizado com apenas um grupo antraceno, e corresponde à luz que se estima ser absorvida directamente pelo grupo antraceno no composto P22A. Todos os espectros foram normalizados de forma a apresentarem o mesmo valor a 368 nm, onde toda a luz é absorvida pelo grupo antraceno.

Substituindo na Equação 5.5 os valores obtidos nos espectros após normalização ( $I_{344(P22A)} = 4,78$ ;  $A_{344(P22A)} = 6,22$ ;  $A_{344(A22L)} = 0,55$ ), obteve-se  $\eta_{TE} = 0,75$ .

### 5.3.1.3.2 Cálculo de $\eta_{TE}$ pelos tempos de vida de fluorescência.

$\eta_{TE}$  também pode ser calculada através dos tempos de vida calculados nos decaimentos da emissão de fluorescência através da Equação 5.6.[70]

$$\eta_{TE} = \frac{k_{TE}}{\tau_D^{-1} + k_{TE}} \quad \text{Equação 5.6}$$

$k_{TE}$  é a constante de velocidade de transferência de energia, que pode ser obtida através da equação de Stern-Volmer (Equação 5.7).[71, 73]

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f} = 1 + k_{sup} \cdot \tau_0 \cdot [Sup] \quad \text{Equação 5.7}$$

$\phi_f^0$  representa o rendimento quântico de fluorescência na ausência de supressão de emissão,  $\phi_f$  o rendimento quântico de fluorescência na presença de supressão de emissão,  $k_{sup}$  a constante de velocidade de supressão de emissão,  $\tau_0$  o tempo de vida da emissão de fluorescência na ausência de supressão e  $Sup$  uma espécie supressora da emissão de fluorescência.

A Equação 5.7 pode ser modificada para processos intramoleculares, atendendo a que nesse caso  $[Sup]$  será uma constante, pelo que  $k_{sup} \cdot [Sup] = k'_{sup}$ . Tendo também em conta que para qualquer rendimento quântico de fluorescência,  $\phi_f = k_f \cdot \tau$  [71, 73], logo  $\frac{\phi_f^0}{\phi_f} = \frac{\tau_0}{\tau}$ , obtém-se a Equação 5.8.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k'_{sup} \cdot \tau_0 \quad \text{Equação 5.8}$$

Neste caso o processo que conduz à supressão de emissão é a transferência de energia. Assim, substituindo  $\tau_0$  por  $\tau_D$  (que representa o tempo de vida das moléculas na ausência de transferência de energia),  $\tau$  por  $\tau_{DA}$  (o tempo de vida na presença de transferência de energia) e  $k'_{sup}$  por  $k_{TE}$  (a constante de velocidade de transferência de energia), obtém-se a Equação 5.9.

$$\frac{\tau_D}{\tau_{DA}} = 1 + k_{TE} \cdot \tau_D \quad \text{Equação 5.9}$$

Rearranjando a expressão, obtém-se a Equação 5.10.

$$k_{TE} = \frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_D} \quad \text{Equação 5.10}$$

Substituindo na Equação 5.10  $\tau_{DA} = 1,1$  ns e  $\tau_D = 110,3$  ns, obtém-se  $k_{TE} = 9,0 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>.

Substituindo este resultado e o valor de  $\tau_D$  na Equação 5.6, obtém-se  $\eta_{TE} = 0,99$ .

#### 5.3.1.4 Discussão

Concluiu-se que no composto P22A ocorre transferência de energia electrónica do grupo pireno para o grupo antraceno quando o primeiro é excitado. O inverso – transferência de energia do grupo antraceno para o grupo pireno – não é observado, à semelhança do que acontecia nos compostos com antraceno e naftaleno. Estes resultados também são concordantes com os obtidos com o complexo de zinco do composto L<sup>6</sup> (ver Figura 5.24) em metanol num estudo anteriormente referido.[69]

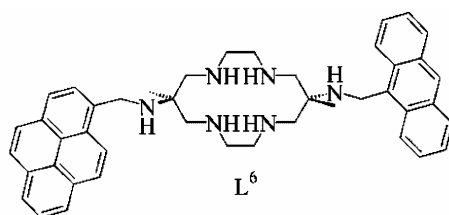


Figura 5.24: Composto L<sup>6</sup> usado num outro estudo.[69] Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.17 e 5.29.

Atendendo a que o cálculo de  $\eta_{TE}$  através da Equação 5.6 é independente das concentrações das espécies que transferem ou não energia, e depende apenas dos tempos de vida de fluorescência, então está livre de interferências pela presença de impurezas que não transfiram energia. Tal não se passa com os valores calculados pela Equação 5.5, que já dependem das quantidades destas espécies.

Assim, como o valor obtido recorrendo aos tempos de vida ( $\eta_{TE} = 0,99$ ) é superior ao obtido recorrendo aos espectros de absorção e excitação ( $\eta_{TE} = 0,75$ ), isto leva a concluir que a verdadeira eficiência de transferência electrónica deverá ser  $\eta_{TE} = 0,99$  e que o valor de  $\eta_{TE}$  calculado pelo outro método, bem como muita da emissão de fluorescência de pireno que não transfere energia para grupos antraceno, deverão dever-se a impurezas que possuam apenas um grupo aromático pireno.

### 5.3.2 Composto P22N

#### 5.3.2.1 Estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos

Este composto foi estudado numa mistura de água e metanol (1:1 V/V) na ausência de qualquer tampão ou força iónica inicial, à semelhança do composto P22A.

À semelhança do que acontecia na família com antraceno e naftaleno, o espectro de absorção do composto P22N pode ser considerado a soma do espectro do pireno com o do naftaleno, como pode ser visto na Figura 5.25. É de realçar que o coeficiente de extinção molar do naftaleno é bastante inferior ao do pireno, pelo que este tem pouco peso no espectro de absorção.

A excitação para a obtenção dos espectros de emissão foi feita a 290 e 342 nm. A 290 nm é a zona onde a absorção do naftaleno tem mais peso na absorção total. A 342 nm apenas absorve o pireno.

Nos espectros de emissão com excitação a qualquer um destes comprimentos de onda, verifica-se que a forma do espectro é idêntica à do espectro do composto da família pireno com a mesma cadeia poliamínica. Isto aponta para a ocorrência de transferência de energia do grupo naftaleno para o grupo pireno, de onde é emitida toda a fluorescência, já que a emissão do naftaleno nunca é observada. O processo inverso (transferência de energia do grupo pireno para o grupo naftaleno) não ocorre, visto que o espectro de emissão quando se excita exclusivamente o grupo pireno tem apenas a forma da emissão característica deste.

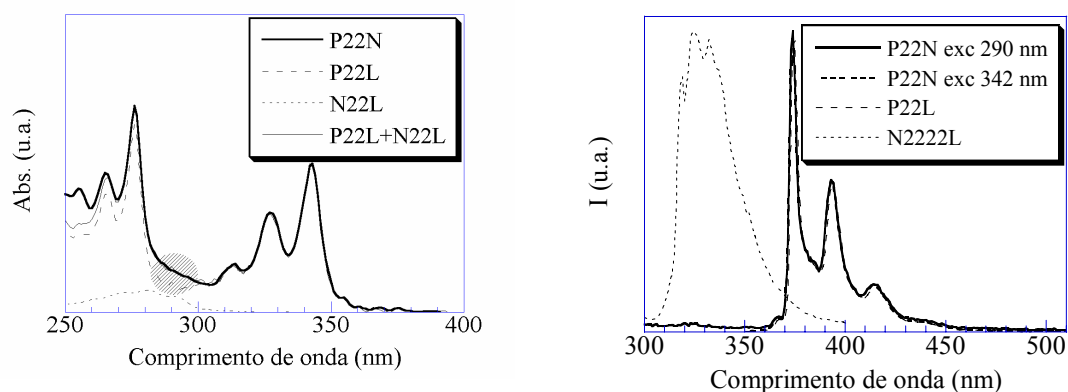


Figura 5.25: Espectros de absorção e emissão de fluorescência no estado estacionário dos compostos P22N e P22L em misturas de água e metanol equivolúmetricas e de N2222L em meio aquoso, nas formas completamente protonadas. Encontra-se realçada no espectro de absorção a zona onde o peso relativo da absorção do naftaleno na absorção total é maior.

Nos espectros de absorção, verifica-se pouca variação a diferentes valores de pH, e a que existe provavelmente resulta do ruído do espectrofotómetro devido à elevada diluição em que foi realizada a experiência. No caso dos espectros de emissão, verifica-se supressão de emissão à medida que se aumenta o pH, à semelhança do que acontece nos compostos anteriormente estudados, provavelmente pelo mesmo processo de transferência electrónica fotoinduzida dos grupos amina não protonados para o fluoróforo excitado.

Na Figura 5.26 podem ser vistos os espectros de absorção e emissão do composto P22N a vários valores de pH, bem como as suas curvas de titulação espectrofluorimétrica.

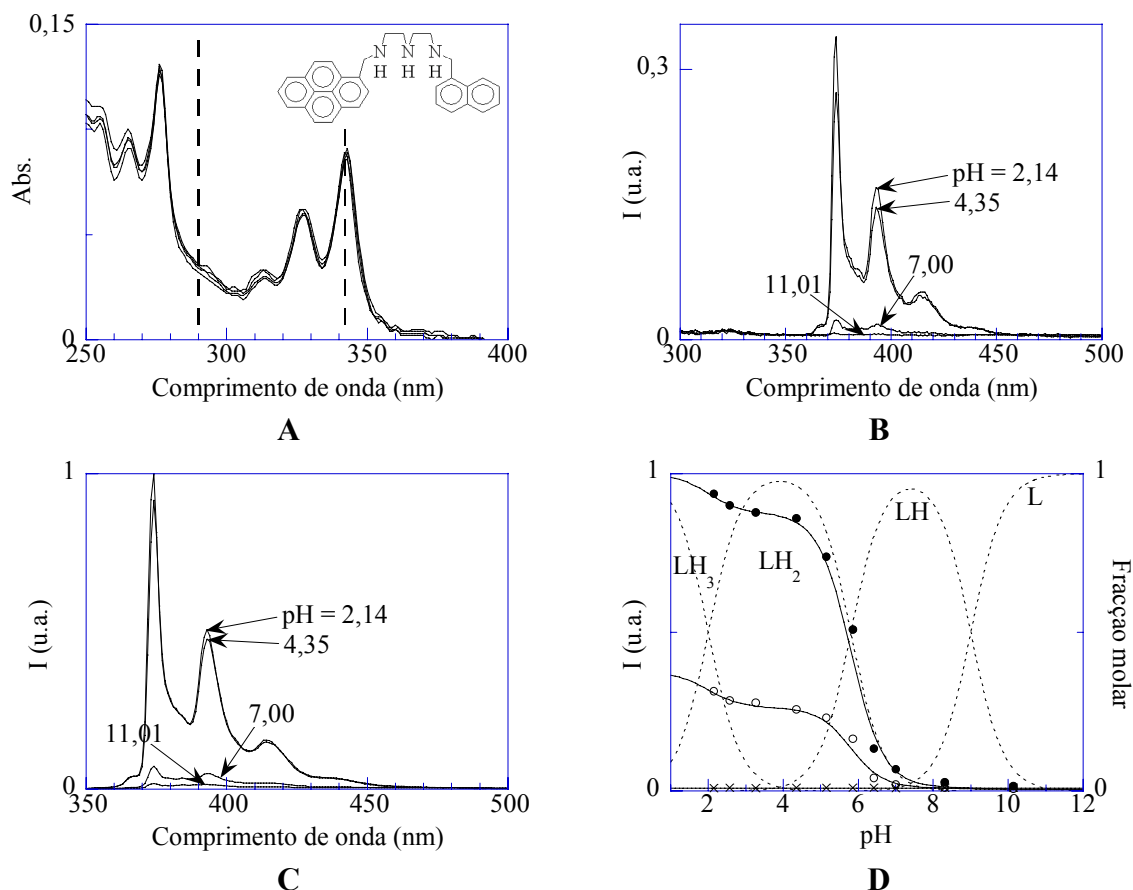


Figura 5.26: Espectros de absorção (A) e emissão (B:  $\lambda_{exc} = 290$  nm; C:  $\lambda_{exc} = 342$  nm) do composto P22N  $1,5 \times 10^{-6}$  M a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (D): Diagrama de distribuição das espécies (...); Intensidades de emissão:  $\lambda_{exc} = 290$  nm e  $\lambda_{emi} = 300$  nm (x);  $\lambda_{exc} = 290$  nm e  $\lambda_{emi} = 374$  nm (o);  $\lambda_{exc} = 342$  nm e  $\lambda_{emi} = 374$  nm (●); Curva de ajuste (—).

Uma vez que a variação observada nos espectros de absorção parece dever-se a ruído do espectrofotómetro, a emissão nas curvas de titulação não foi corrigida em função da luz absorvida, tal como no caso do composto P22A.

Como não existem dados potenciométricos, o ajuste foi baseado na curva de titulação espectrofluorimétrica.

Na Tabela 5.7 encontram-se as constantes de protonação encontradas através do ajuste da titulação espectrofluorimétrica, e na Tabela 5.8 os valores da intensidade de emissão relativa à da emissão da forma completamente protonada com excitação a 342 nm.

$LH \rightleftharpoons L+H$	9,0
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	<b>5,8</b>
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	2,0

Tabela 5.8: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados. Está realçada a constante correspondente à transição onde se observa a maior supressão de emissão (ver Tabela 5.9 e Figura 5.26).

$\lambda_{exc}$ (nm)	290	290	342
$\lambda_{emi}$ (nm)	300	374	374
L	0,01	0,01	0,01
LH	0,01	0,01	0,01
LH <sub>2</sub>	0,01	0,26	0,87
LH <sub>3</sub>	0,01	0,37	1,00

Tabela 5.9: Emissões relativas à da espécie completamente protonada e com  $\lambda_{exc} = 342$  nm,  $\lambda_{emi} = 374$  nm do composto P22N.

### 5.3.2.2 Estudos de fluorescência resolvida no tempo

Tal como os compostos A22N e P22A, o P22N foi estudado a  $pH < 2$ , de modo a garantir que estava presente apenas a forma completamente protonada, para evitar decaimentos complexos devidos à presença de espécies com diferentes graus de protonação.

Para tentar estudar a emissão de fluorescência proveniente da excitação do grupo naftaleno, a amostra foi excitada com a lâmpada de deutério sem filtros (intervalo de excitação de 200 a 360 nm), sendo parte da luz absorvida pelo grupo naftaleno, mas a maior parte pelo grupo pireno. O decaimento só foi seguido a comprimentos de onda de emissão do grupo pireno (400 nm), pois não se consegue observar emissão do grupo naftaleno.

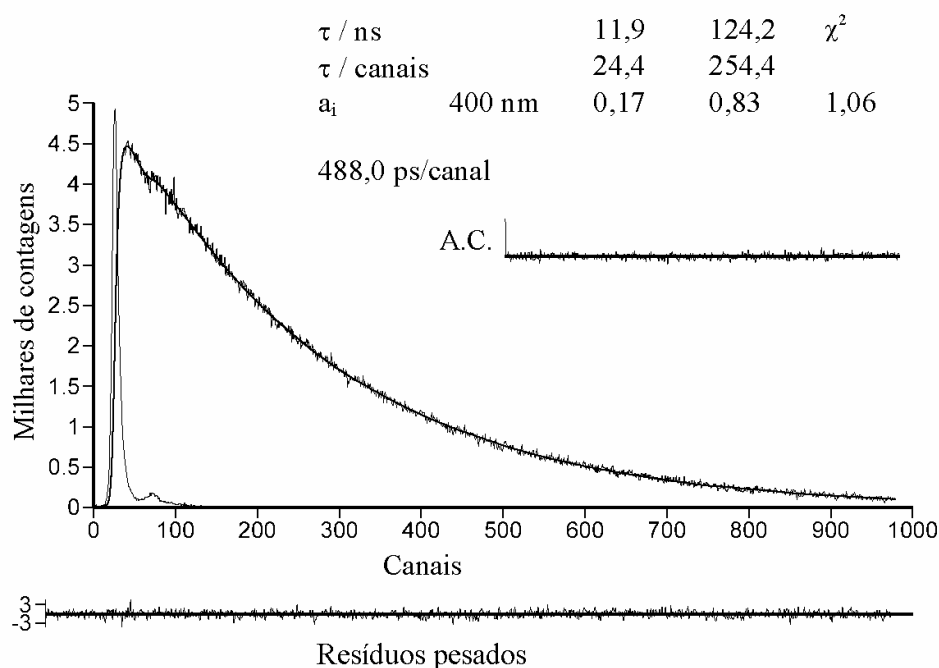


Figura 5.27: Decaimentos de fluorescência do composto P22N em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a  $\text{pH} < 2$ , obtidos com um intervalo de excitação compreendido entre 200 e 360 nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 400$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau/\text{ns}$ ), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

Observa-se um tempo de vida de 124,2 ns, que deve corresponder à emissão de pireno nesta mistura de solventes.

Observa-se também um tempo de vida de 11,9 ns, que deve corresponder à excitação de naftaleno que não transfere para pireno. Provavelmente será devido a composto N22L que exista como impureza ou produto de degradação nesta amostra, de um modo semelhante ao que acontecia no composto P22A.

Se houvesse transferência de energia, seria de esperar a presença de um tempo de crescimento, que não é observado. No entanto, tal pode dever-se à mesma explicação já avançada para a sua não observação nos compostos P22A e A22N. Temos muita emissão de grupo pireno directamente excitado, principalmente neste caso, em que este último absorve a maior parte da luz, e o tempo de crescimento é muito curto, pelo que pode vir mascarado pela emissão dos grupos pireno directamente excitados.

Excitando o composto exclusivamente no grupo pireno ( $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm), obteve-se o decaimento da Figura 5.28. Observou-se apenas um decaimento monoexponencial correspondendo à emissão do grupo pireno. Este é o resultado esperado, pois não ocorre

transferência de energia do grupo pireno para o grupo naftaleno, pelo que toda a emissão deverá vir do pireno directamente excitado.

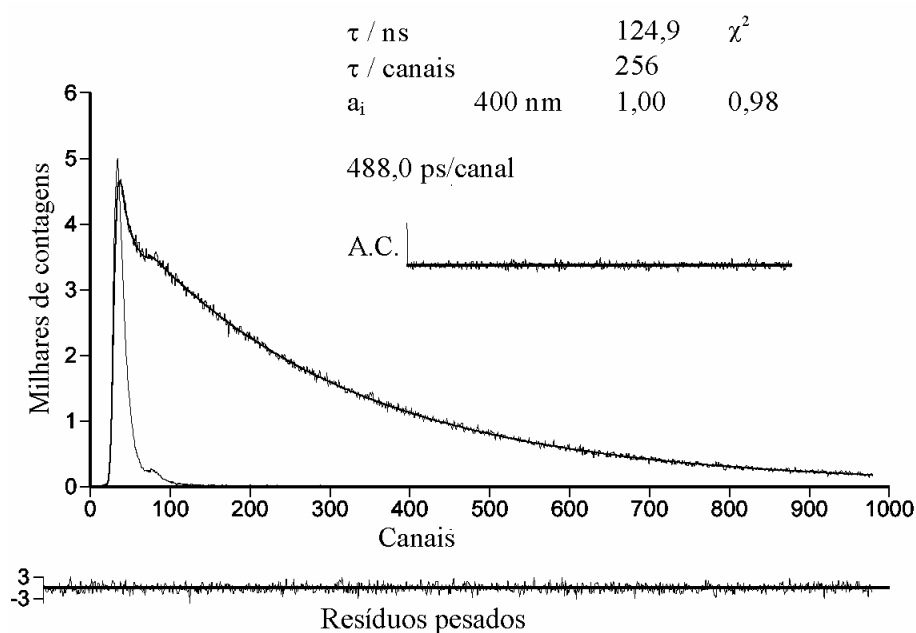


Figura 5.28: Decaimentos de fluorescência do composto P22N em mistura de água e metanol 1:1 (V/V) a pH < 2, obtidos a  $\lambda_{exc} = 337$  nm e  $\lambda_{emi} = 400$  nm. São mostrados os tempos de decaimento ( $\tau$ /ns), e os factores pré-exponenciais normalizados ( $a_i$ ). Para a apreciação da qualidade do ajuste, são mostrados os qui-quadrados ( $\chi^2$ ), funções de auto-correlação (A.C.) e resíduos pesados.

### 5.3.2.3 Eficiência do processo de transferência de energia electrónica

Uma vez que não se conseguiram isolar tempos de vida ou amplitudes de decaimentos de emissão de grupos naftaleno que transfiram a sua energia para grupos pireno, apenas se pode calcular a eficiência do processo de transferência de energia,  $\eta_{TE}$ , pelos espectros de absorção e excitação.

Escrevendo de novo a Equação 5.2 para o caso do composto P22N, obteve-se a Equação 5.11.

$$\eta_{TE} = \frac{a}{b} = \frac{I_{280(P22N)} - A_{280(P22L)}}{A_{280(P22N)} - A_{280(P22L)}} \quad \text{Equação 5.11}$$

Onde  $a$  representa a intensidade de luz emitida devida à absorção de luz pelo grupo naftaleno e  $b$  a intensidade de luz absorvida pelo grupo naftaleno do composto P22N (ver Figura 5.18).  $I_{280(P22N)}$  representa a intensidade observada a 280 nm no espectro de excitação obtido recolhendo a emissão proveniente do grupo pireno ( $\lambda_{emi} = 374$  nm) do composto com

grupos pireno e naftaleno;  $A_{280(P22N)}$  representa a sua absorvância a 280 nm no espectro de absorção no UV-visível;  $A_{280(P22L)}$  representa a absorvância a 280 nm do espectro de absorção do análogo poliamínico funcionalizado com apenas um grupo pireno, e corresponde à luz que se estima ser absorvida directamente pelo grupo antraceno no composto P22N. Todos os espectros foram normalizados de forma a apresentarem o mesmo valor a 343 nm, onde toda a luz é absorvida pelo grupo pireno.

Fazendo os cálculos, obteve-se  $\eta_{TE} = 0,89$ .

Este valor implica que ocorre de facto uma transferência de energia do grupo naftaleno para o grupo pireno, pois caso contrário  $\eta_{TE}$  seria 0.

No entanto, o facto de o valor calculado para  $\eta_{TE}$  não ser 1 ou mais próximo de 1 poderá ter a ver com uma interferência no resultado devido a impurezas com grupos naftaleno na amostra, possivelmente N22L, como constatado no decaimento da Figura 5.27.

#### 5.3.2.4 Discussão

Concluiu-se que no composto P22N há transferência de energia electrónica do grupo naftaleno para o grupo pireno quando o primeiro é excitado. Não se observa o fenómeno inverso, isto é, a transferência de energia do grupo pireno para o grupo naftaleno. Estes resultados são mais uma vez concordantes com o observado no estudo anteriormente referido,[69] desta vez com o composto  $L^5$  (ver Figura 5.29) em metanol.

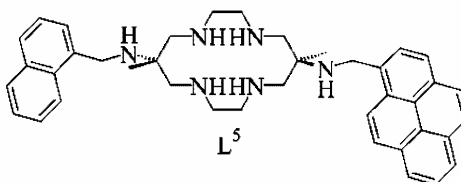


Figura 5.29: Composto  $L^5$  usado num outro estudo.[69] Outros compostos utilizados nesse estudo podem ser vistos nas Figuras 5.17 e 5.24.

## 5.4 Conclusão.

No Capítulo 5 foram estudados diversos compostos poliamínicos funcionalizados com grupos aromáticos diferentes: Uma família de compostos funcionalizados com grupos aromáticos antraceno e naftaleno, e diferentes cadeias poliamínicas ( $A_{2N}$ ,  $A_{22N}$ ,  $A_{222N}$ ,  $A_{2222N}$  e  $A_{3(22)3N}$ ), um composto com grupos pireno e antraceno ( $P_{22A}$ ) e outro com grupos pireno e naftaleno ( $P_{22N}$ ).

Em todos eles se verificou transferência de energia por excitação do grupo aromático que emite a comprimentos de onda mais baixos (pireno no composto P22A, naftaleno nos restantes), mas não por excitação do outro grupo aromático. Este comportamento corresponde ao esperado, uma vez que o espectro de absorção do composto análogo com o grupo aromático que emite a comprimentos de onda mais baixos não se sobrepõe com o espectro de emissão do composto com o grupo aromático que emite a maiores comprimentos de onda.

Tal como nos restantes compostos poliamínicos funcionalizados com grupos aromáticos fluorescentes estudados no âmbito desta tese, verificou-se que a pH muito ácido se observa emissão de fluorescência, que é suprimida por processos de transferência electrónica fotoinduzida a partir de grupos amina desprotonados a pH menos ácido. No entanto, o processo de transferência de energia parece ocorrer primeiro, e o processo de supressão de emissão por transferência electrónica só parece ocorrer depois no grupo aromático receptor de energia.

Na família de compostos de antraceno e naftaleno, verificou-se que a eficiência de transferência de energia determinada experimentalmente era aproximadamente constante ( $\eta_{TE} \approx 0,8-0,9$ ) independentemente da cadeia poliamínica. No entanto, após uma análise mais profunda, concluiu-se que  $\eta_{TE}$  será aproximadamente 1 para os compostos A2N e A22N, 0,95 para o A222N (valor da literatura [68]), e cerca de 0,78 para o A2222N e 0,84 para o A3(22)3N, como determinado experimentalmente. Foram feitos cálculos para determinar a distância média entre os dois grupos aromáticos nos compostos completamente protonados. A evolução da eficiência de transferência de energia com a distância, tendo em conta o erro experimental, está de acordo com o previsto se a transferência de energia fosse do tipo de Förster, tendo-se determinado uma distância crítica de Förster de  $R_0 = 25 \text{ \AA}$ .

Concluiu-se também que no caso do composto P22A,  $\eta_{TE} = 0,99$ , e que a amostra estudada apresentava algumas impurezas.

No caso do composto P22N, calculou-se  $\eta_{TE} = 0,89$ , embora este valor possa ser mais elevado devido a possíveis interferências das impurezas presentes na amostra.

Os resultados obtidos parecem estar de acordo com os relatados num estudo anterior feito por outro grupo de investigação com compostos com estes grupos aromáticos mas cadeias poliamínicas diferentes.[69]

## Capítulo 6: Complexação de compostos com grupos antraceno com metais de transição. Operações lógicas à escala molecular

### 6.1 Introdução

Neste capítulo, foi estudada a complexação com alguns íões de metais de transição de compostos poliamínicos de cadeia aberta funcionalizados com um grupo aromático antraceno. Foi dado especial enfoque à utilização da variação da emissão de fluorescência com a complexação como um meio de promover ao nível molecular operações lógicas análogas às das portas lógicas utilizadas em electrónica digital.[42]

Quando se complexa um composto poliamínico funcionalizado com grupos aromáticos fluorescentes com metais de transição, pode haver uma variação da intensidade da emissão de fluorescência, de um modo semelhante ao que acontece quando a cadeia poliamínica é protonada. No entanto, dependendo do ião metálico utilizado, pode ocorrer um aumento ou uma diminuição da emissão de fluorescência quando ocorre a complexação. Neste estudo em concreto, observa-se um efeito de Aumento da Emissão de Fluorescência pela Complexação (AEFC)<sup>9</sup> com os íões Zn(II) e Cd(II), ou como anteriormente referido, com a protonação da cadeia poliamínica, e um efeito de Supressão da Emissão de Fluorescência pela Complexação (SEFC)<sup>10</sup> com os íões Cu(II) e Ni(II) (Figura 6.1).

O efeito AEFC observado na complexação dos ligandos poliamínicos com íões Zn(II) e Cd(II) pode ser explicado em parte por estes íões impedirem o processo de transferência de electrão fotoinduzida observado nos compostos poliamínicos livres, uma vez que os grupos amina estão complexados com o ião metálico, não possuindo por isso electrões livres disponíveis para transferir para o grupo aromático, de uma forma análoga ao observado com íões H<sup>+</sup>. [3, 13] No entanto, tal não é suficiente, uma vez que a própria interacção com íões metálicos pode também dar origem, por exemplo, a outros estados excitados não emissivos (transferência de carga) ou promover a supressão de emissão por processos de transferência de energia envolvendo o ião metálico. Este não é o caso dos íões Zn(II) e Cd(II), porque estes possuem configurações electrónicas de valência  $d^{10}$  (estando assim todas as suas orbitais  $d$  completamente preenchidas), e como tal não devem ocorrer processos de transferência de carga ou de energia (com excepção de transferências de carga metal-ligando se existirem orbitais vazias de baixa energia no ligando).[42]

---

<sup>9</sup> Sigla em inglês: CHEF (CHelation Enhancement of Fluorescence).

<sup>10</sup> Sigla em inglês: CHEQ (CHelation Enhancement of Quenching).

O efeito SEFC observado nos compostos aqui estudados por complexação com iões Cu(II) e Ni(II) pode ser explicado pelo aparecimento de vias alternativas de decaimento não radiativo no complexo metálico que não existiam no ligando poliamínico livre (por exemplo, transferências de carga, claramente visíveis pelo aparecimento de bandas novas e intensas nos espectros de absorção no UV-visível). O ião metálico pode também participar na supressão de emissão através de processos de transferência de energia ou transferência electrónica.[3, 13]

Na Figura 6.1 está representado um resumo dos efeitos SEFC e AEFC que ocorrem nestes compostos pela acção de iões de metais de transição ou do pH.

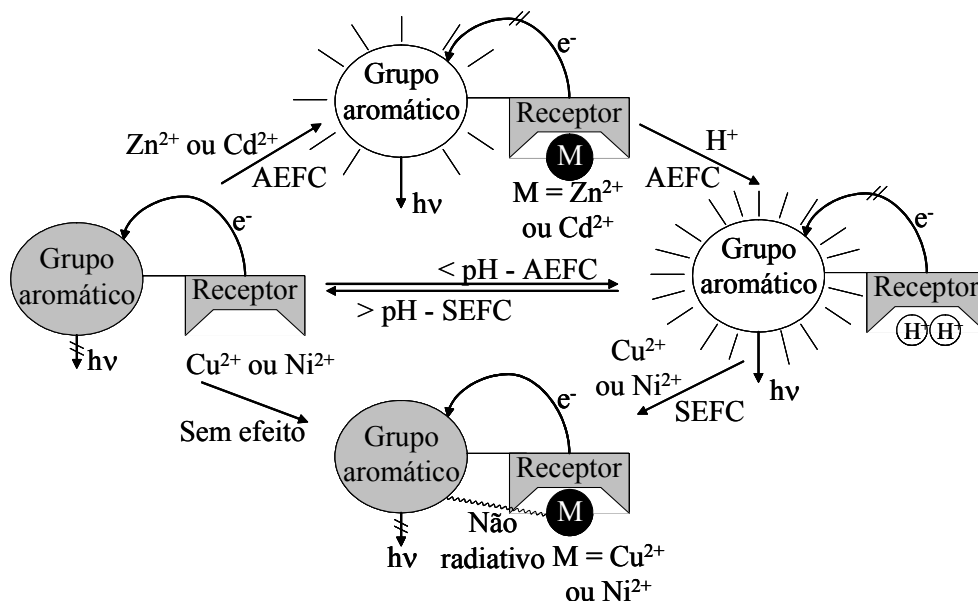


Figura 6.1: Efeitos SEFC e AEFC que ocorrem em compostos poliamínicos funcionalizados com grupos aromáticos por acção do pH ou de alguns iões metálicos.

## 6.2 Compostos estudados

Na Figura 6.2 pode ver-se a estrutura dos compostos estudados neste capítulo. Foi estudada a sua complexação com iões Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II).

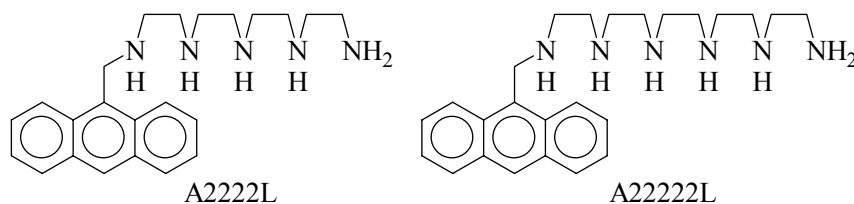


Figura 6.2: Estruturas dos compostos da família antraceno estudados neste capítulo.

### 6.3 Titulações espectrofluorimétricas

#### 6.3.1 Comportamento geral

A presença dos íons metálicos estudados neste capítulo não altera significativamente a forma dos espectros de absorção no UV-visível, com a exceção do aparecimento de uma banda de transferência de carga abaixo dos 350 nm na presença de íons Cu(II). A forma dos espectros de emissão de fluorescência também é pouco alterada. No entanto, a intensidade da emissão de fluorescência é significativamente alterada através dos efeitos AEFC ou SEFC anteriormente referidos, observados na presença dos íons metálicos.

Na Figura 6.3, pode-se ver o exemplo de espectros de absorção e emissão de fluorescência de um dos compostos estudados neste capítulo, na ausência e na presença de íons Cu(II) (efeito SEFC). Na Figura 6.4 estão os espectros na ausência e na presença de íons Zn(II) (efeito AEFC).

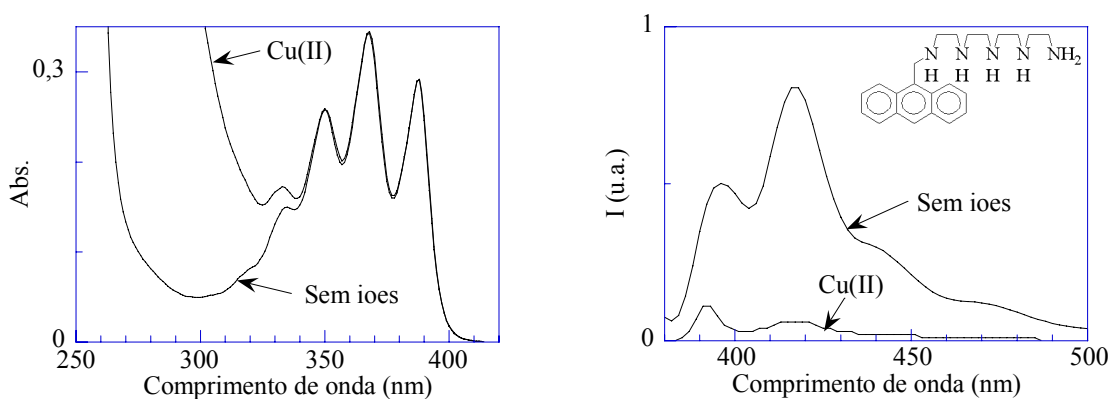


Figura 6.3: Espectros de absorção e emissão ( $\lambda_{exc} = 391$  nm) do composto A2222L  $5 \times 10^{-5}$  M a pH 4 na ausência de íons de metais de transição e na presença de íons Cu(II)  $5,5 \times 10^{-5}$  M.

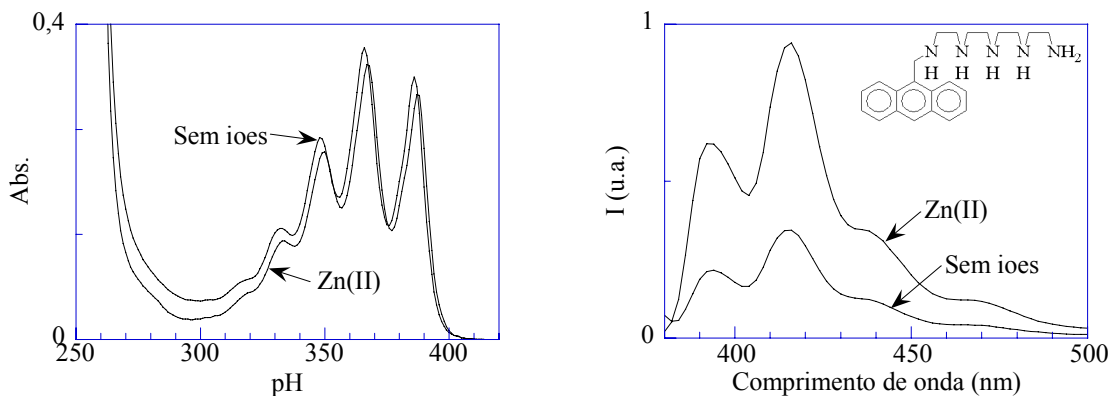


Figura 6.4: Espectros de absorção e emissão ( $\lambda_{exc} = 388$  nm) do composto A2222L  $5 \times 10^{-5}$  M a pH 8.5 na ausência de íons de metais de transição e na presença de íons Zn(II)  $5,5 \times 10^{-5}$  M.

### 6.3.2 Resultados experimentais

Como anteriormente referido, é possível obter as constantes de protonação e complexação ajustando a curva de titulação espectrofluorimétrica com uma curva de titulação teórica construída a partir da distribuição de espécies com o pH. Esta distribuição de espécies pode ser obtida através do programa HySS.[54] Utilizaram-se constantes de protonação e complexação obtidas em titulações potenciométricas, modificando-as se necessário para permitir o ajuste com a curva de titulação espectrofluorimétrica.

Este procedimento está descrito em pormenor na Introdução Geral.

As titulações potenciométricas foram efectuadas pelo grupo de investigação do Prof. Enrique García-España na Universidade de Valência, Espanha. As condições experimentais foram: NaCl 0,15 M, 298,1±0,1 K.[3, 30, 39, 41, 42, 47]

Seguem-se os resultados obtidos.

Uma legenda pormenorizada das várias figuras, incluindo as condições experimentais, pode ser vista após a Figura 6.14.

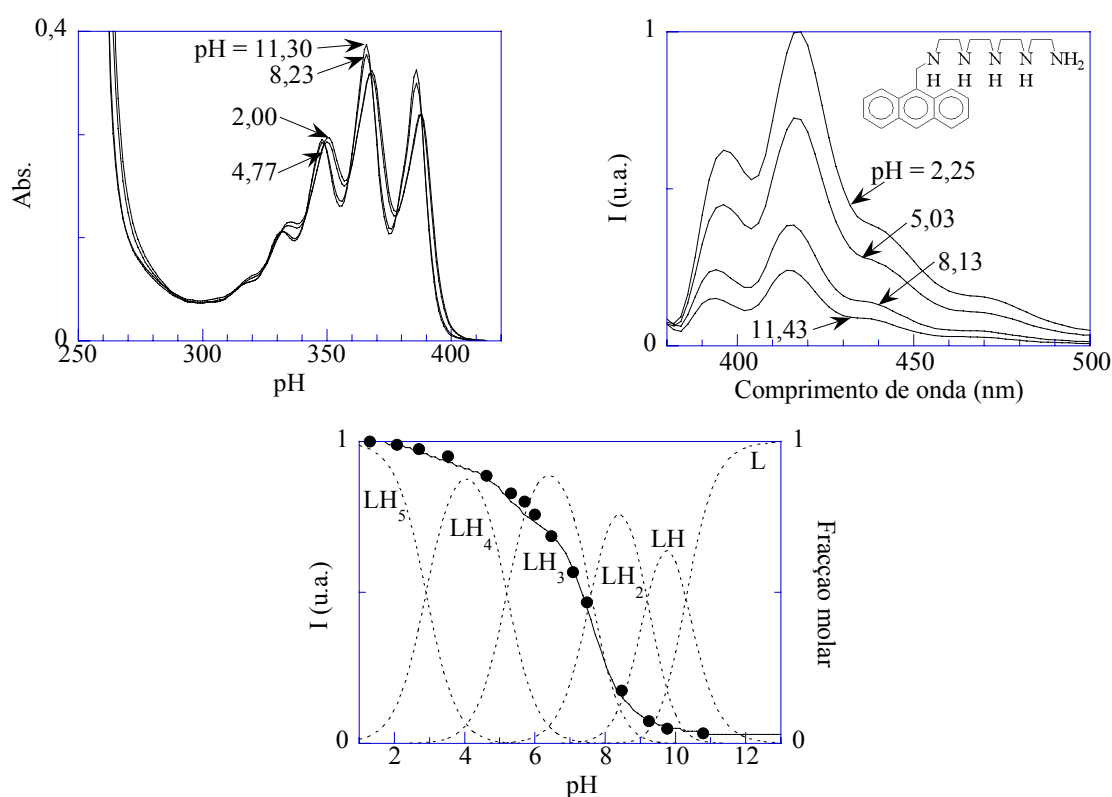


Figura 6.5: Titulação do composto A2222L na ausência de iões de metal de transição.  $\lambda_{exc} = 387 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 420 \text{ nm}$ .

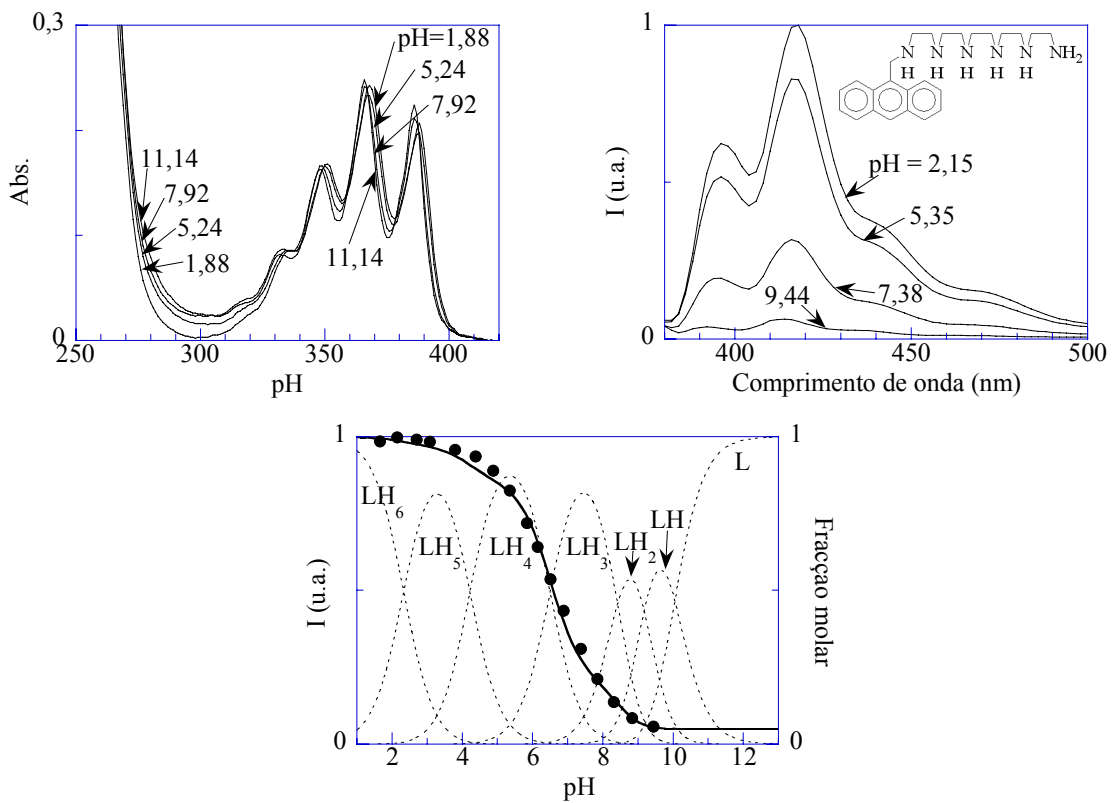


Figura 6.6: Titulação do composto A22222L na ausência de íons de metal de transição.  $\lambda_{exc} = 378 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

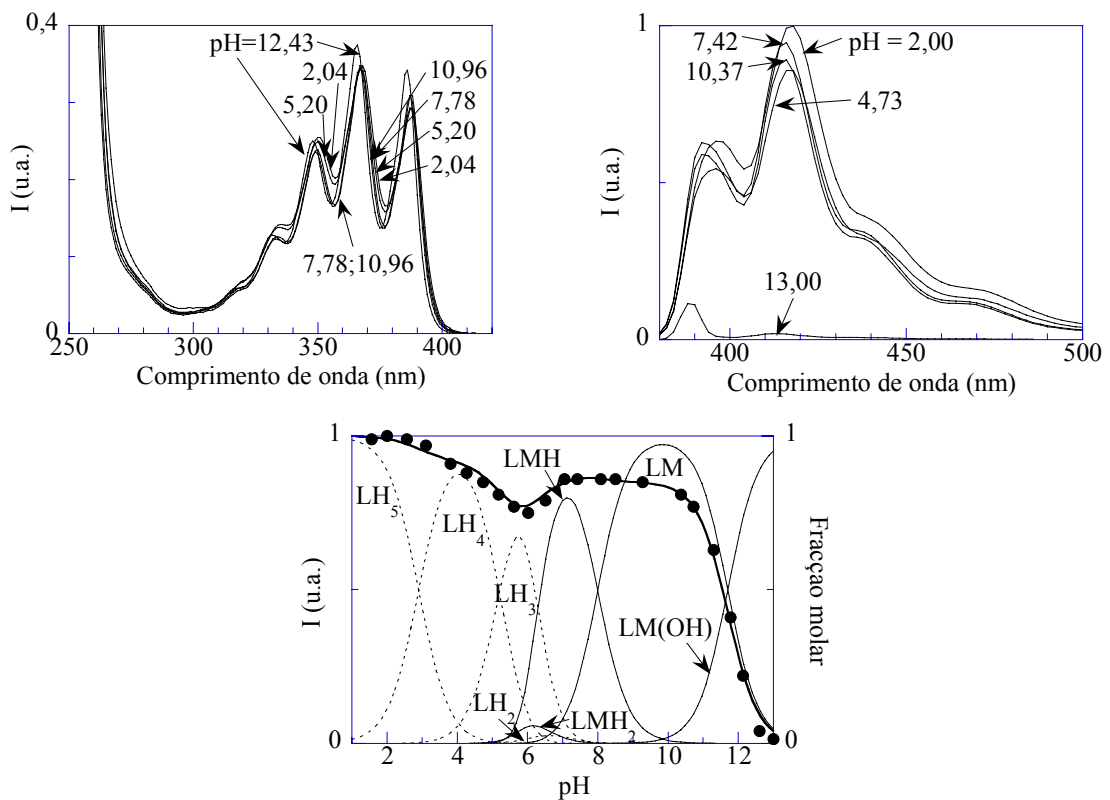


Figura 6.7: Titulação do composto A22222L na presença de íon Zn(II).  $\lambda_{exc} = 388 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 420 \text{ nm}$ .

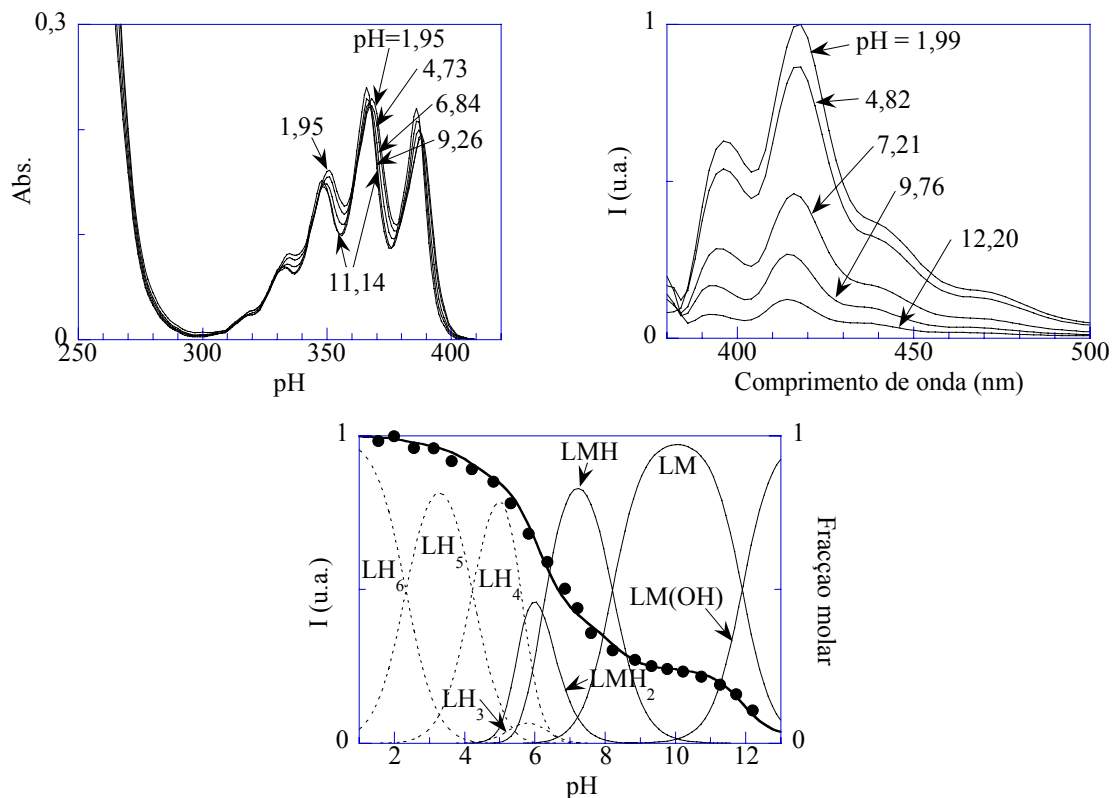


Figura 6.8: Titulação do composto A2222L na presença de íon Zn(II).  $\lambda_{exc} = 379 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

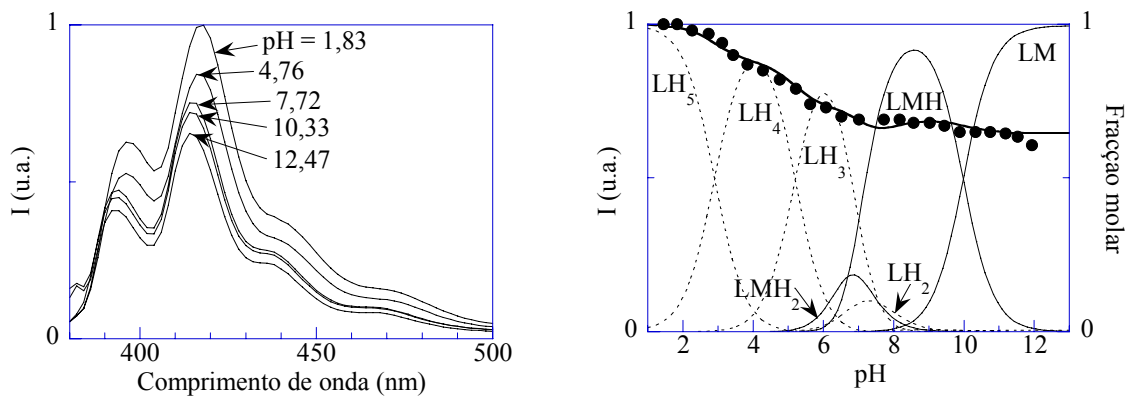


Figura 6.9: Titulação do composto A2222L na presença de íon Cd(II).  $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 419 \text{ nm}$ .

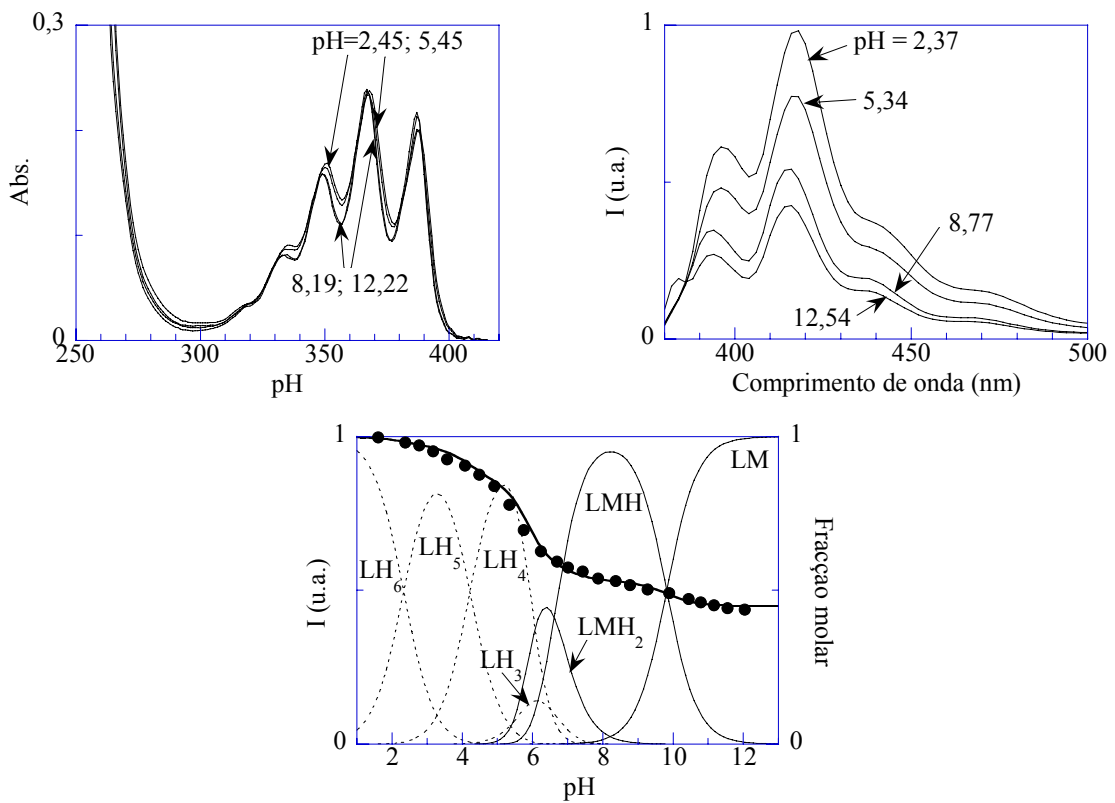


Figura 6.10: Titulação do composto A2222L na presença de íon Cd(II).  $\lambda_{exc} = 382 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

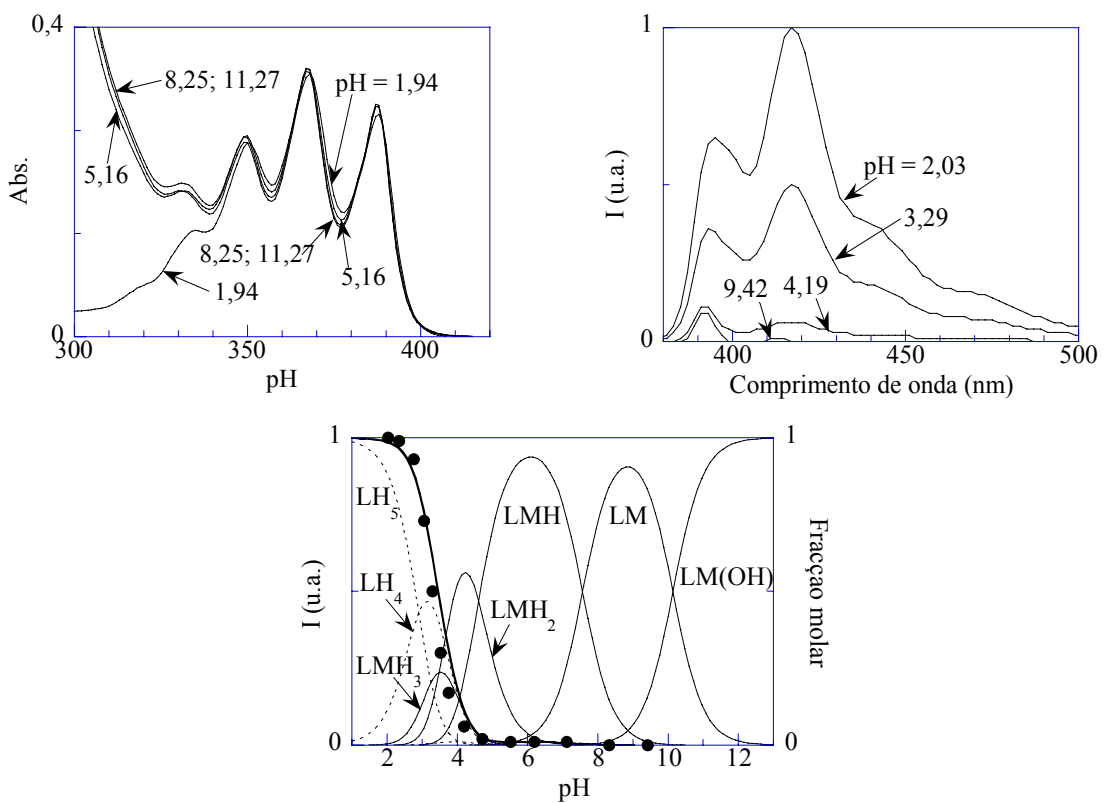


Figura 6.11: Titulação do composto A2222L na presença de íon Cu(II).  $\lambda_{exc} = 391 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

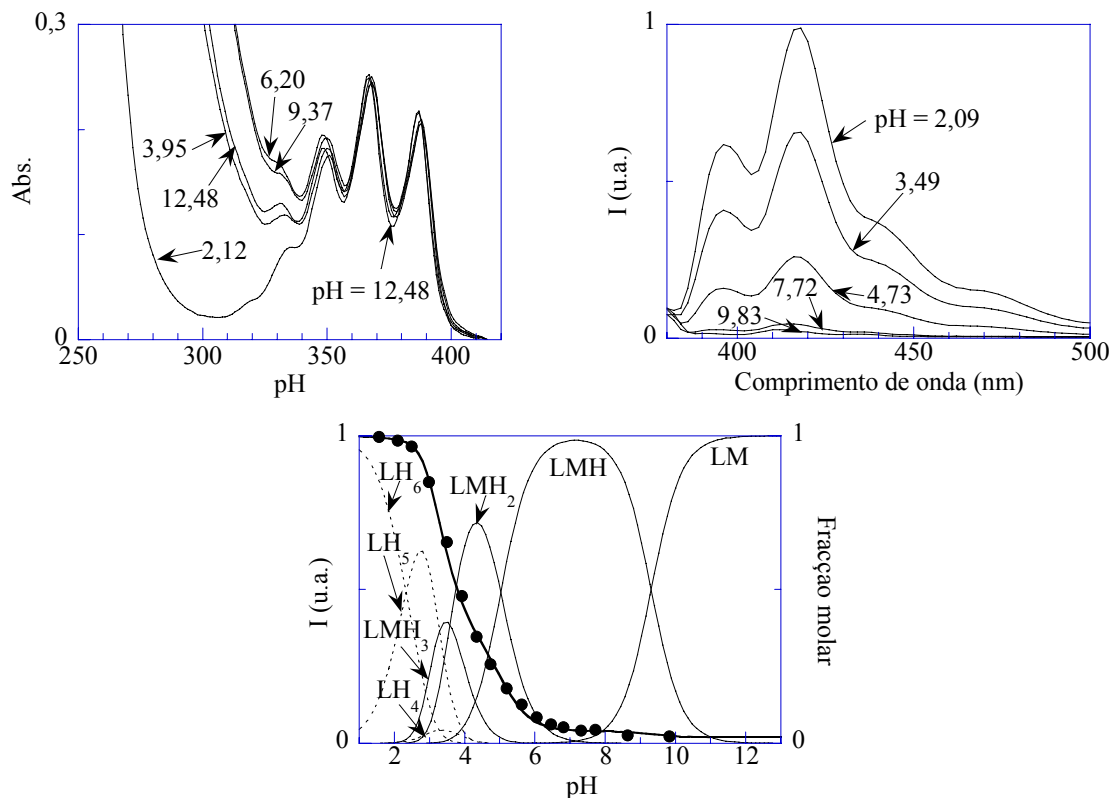


Figura 6.12: Titulação do composto A22222L na presença de íon Cu(II).  $\lambda_{exc} = 379 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

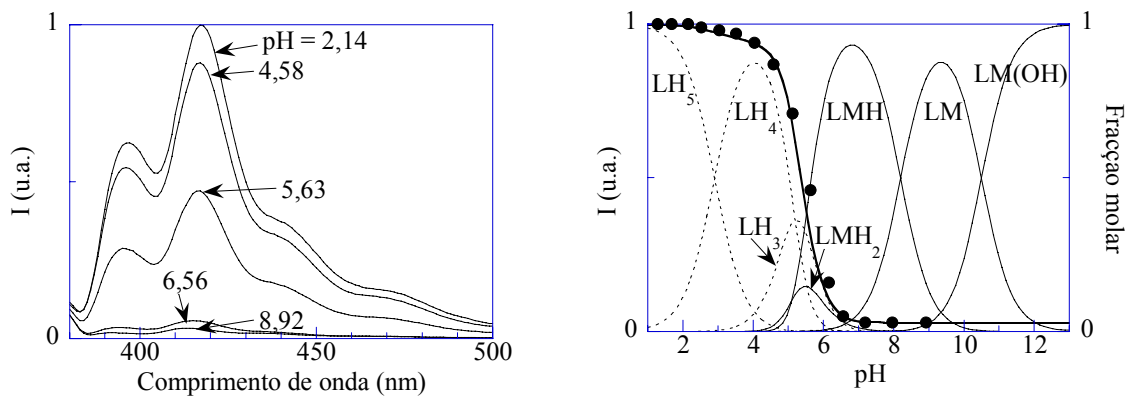


Figura 6.13: Titulação do composto A22222L na presença de íon Ni(II).  $\lambda_{exc} = 378 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 418 \text{ nm}$ .

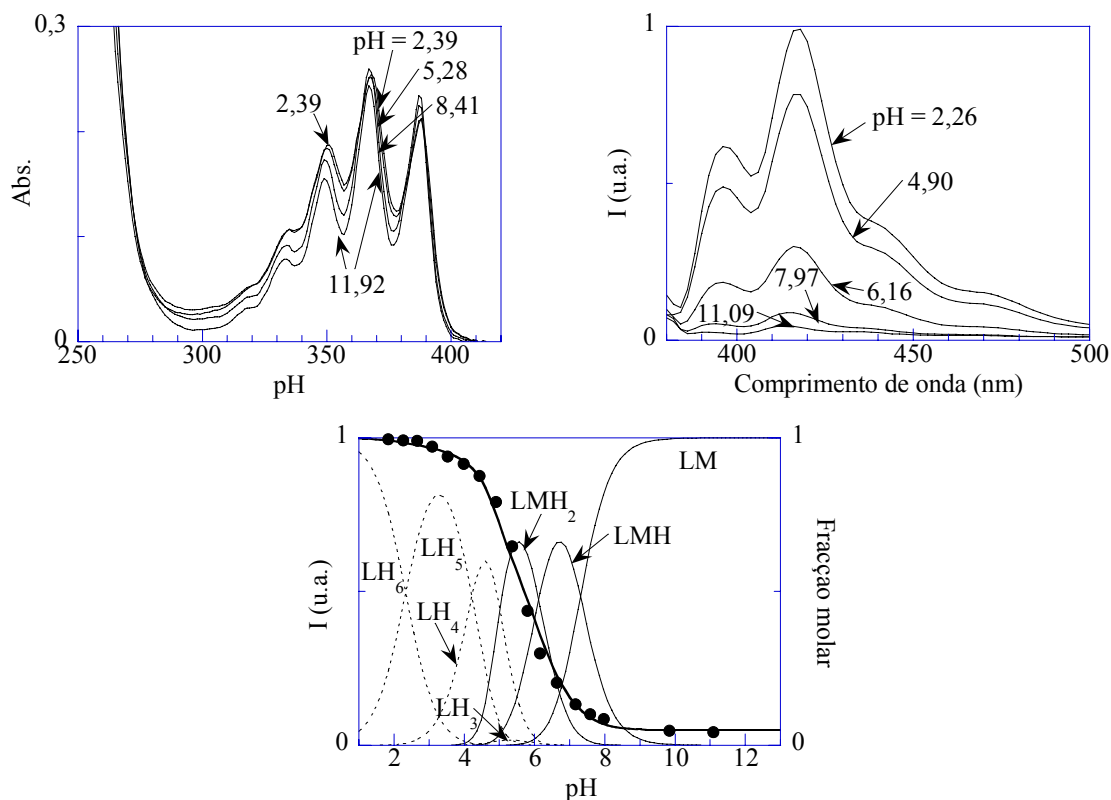


Figura 6.14: Titulação do composto A2222L na presença de íon Ni(II).  $\lambda_{\text{exc}} = 379 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$ .

Figuras 6.5 - 6.14: Titulações do composto A2222L ou A22222L na ausência de íons de metais de transição e na presença de íons Zn(II), Cu(II), Cd(II) ou Ni(II). Espectros de absorção, de emissão e respectivas curvas de titulação em função do pH: (...) – Diagrama de distribuição das espécies (L = ligando (A2222L ou A22222L), M = íon de metal de transição, H = H<sup>+</sup>); (•) – Intensidade de emissão em unidades arbitrárias; (—) Curva de ajuste. Condições experimentais: Todos os ligandos foram estudados na concentração de  $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  e com força iônica de 0,15 M de NaCl na presença de Tampão Universal de Theorell e Stenhagen diluído (1:20).[61] O íon de metal de transição, quando presente, estava à concentração de  $5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

Na Tabela 6.1 podem ser consultadas as constantes de acidez ( $pK_a$ ) encontradas para os compostos estudados nos ajustes das titulações obtidas na ausência de íons de metais de transição.

	A2222L		A22222L	
	Emi	Pot	Emi	Pot
$LH \rightleftharpoons L+H$	10,3	10,27	10,1	10,05
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	9,2	9,16	9,2	9,18
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	<b>7,6</b>	7,83	8,4	8,42
$LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H$	5,2	4,96	<b>6,5</b>	6,69
$LH_5 \rightleftharpoons LH_4+H$	2,9	2,9	4,2	4,22
$LH_6 \rightleftharpoons LH_5+H$	-	-	2,3	2,33
$\log \beta$	35,2	35,12	40,7	40,89

Tabela 6.1: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) para os diversos compostos estudados (L = ligando (A2222L ou A22222L), H = H<sup>+</sup>). Estão realçadas as constantes correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão. Titulações espectrofluorimétricas e potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M.

Na Tabela 6.2 apresentam-se as intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada encontradas nos ajustes das titulações espectrofluorimétricas, que, como vimos na Introdução Geral, representam o rendimento quântico da espécie em causa relativo ao rendimento quântico da espécie completamente protonada.

	A2222L	A22222L
L	0,03	0,05
LH	0,05	0,05
LH <sub>2</sub>	0,10	0,05
LH <sub>3</sub>	0,72	0,22
LH <sub>4</sub>	0,92	0,85
LH <sub>5</sub>	1,00	0,97
LH <sub>6</sub>	-	1,00

Tabela 6.2: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada. A2222L:  $\lambda_{exc} = 387$  nm,  $\lambda_{emi} = 420$  nm; A22222L:  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm. L = ligando, H = ião H<sup>+</sup>.

Na Tabela 6.3 podem ser consultados os logaritmos das constantes de complexação do composto A2222L obtidas através das curvas de ajuste das titulações potenciométricas e espectrofluorimétricas.

	Zn(II)		Cd(II)		Cu(II)		Ni(II)	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
$L+M \rightleftharpoons LM$	11,7	11,73	8,4	8,36	18,2	18,15	13,2	13,2
$LM+H \rightleftharpoons LMH$	8,0	8,28	10,0	9,98	7,6	7,57	8,2	8,2
$LMH+H \rightleftharpoons LMH_2$	5,4	5,4	6,7	5,48	4,6	4,61	5,1	5,1
$LMH_2+H \rightleftharpoons LMH_3$	-	-	-	-	3,5	3,48	-	-
$LM+OH \rightleftharpoons LMOH$	2,1	5,38	-	-	3,7	3,66	3,3	3,3
$H+OH \rightleftharpoons H_2O$	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8

Tabela 6.3: Logaritmos das constantes de complexação do composto A2222L com os iões metálicos estudados. (L = A2222L, M = ião de metal de transição, H = H<sup>+</sup>, OH = OH<sup>-</sup>); Titulações espectrofluorimétricas e potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M.

Na Tabela 6.4 apresentam-se as intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diversos complexos de A2222L calculadas nos ajustes das titulações espectrofluorimétricas.

	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)
LM	0,85	0,65	0,00	0,03
LMH	0,88	0,70	0,00	0,03
LMH <sub>2</sub>	0,90	0,90	0,00	0,03
LMH <sub>3</sub>	-	-	0,00	-
LMOH	0,00	-	0,00	0,03

Tabela 6.4: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diferentes complexos de A2222L. Zn(II):  $\lambda_{exc} = 388$  nm,  $\lambda_{emi} = 420$  nm; Cd(II):  $\lambda_{exc} = 380$  nm,  $\lambda_{emi} = 419$  nm; Cu(II):  $\lambda_{exc} = 391$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; Ni(II):  $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm. (L = A2222L, M = ião de metal de transição, H = H<sup>+</sup>, OH = OH<sup>-</sup>).

Na Tabela 6.5 estão os logaritmos das constantes de complexação do composto A22222L calculados através das curvas de ajuste das titulações potenciométricas e espectrofluorimétricas.

	Zn(II)		Cd(II)		Cu(II)		Ni(II)	
	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot	Emi	Pot
L+M $\rightleftharpoons$ LM	12,8	12,84	10,1	10,07	18,5	18,45	15,2	15,20
LM+H $\rightleftharpoons$ LMH	8,2	8,21	9,8	9,82	9,3	9,31	7,3	7,31
LMH+H $\rightleftharpoons$ LMH <sub>2</sub>	6,2	6,22	6,6	6,62	5,0	5,03	6,1	6,12
LMH <sub>2</sub> +H $\rightleftharpoons$ LMH <sub>3</sub>	-	-	-	-	3,6	3,58	-	-
LM+OH $\rightleftharpoons$ LMOH	1,9	4,9	-	-	3,7	3,66	3,3	3,3
H+OH $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> O	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8	-13,8

Tabela 6.5: Logaritmos das constantes de complexação do composto A22222L (L) com os íons metálicos estudados. Títulações espectrofluorimétricas e potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M. (L = A22222L, M = íon de metal de transição, H = H<sup>+</sup>, OH = OH<sup>-</sup>).

Na Tabela 6.6 podem ser consultadas as intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diversos complexos de A22222L. Estes valores foram calculados através dos ajustes das titulações espectrofluorimétricas.

	Zn(II)	Cd(II)	Cu(II)	Ni(II)
LM	0,24	0,45	0,02	0,05
LMH	0,40	0,53	0,04	0,15
LMH <sub>2</sub>	0,80	0,70	0,37	0,60
LMH <sub>3</sub>	-	-	0,60	-
LMOH	0,02	-	-	-

Tabela 6.6: Intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada e não complexada dos diferentes complexos de A22222L. Zn(II):  $\lambda_{exc} = 379$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; Cd(II):  $\lambda_{exc} = 382$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; Cu(II):  $\lambda_{exc} = 379$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm; Ni(II):  $\lambda_{exc} = 379$  nm,  $\lambda_{emi} = 418$  nm. (L = A22222L, M = íon de metal de transição, H = H<sup>+</sup>).

### 6.3.3 Discussão

De modo a facilitar a discussão, na Figura 6.15 estão representadas as estruturas dos compostos A2222L e A22222L.

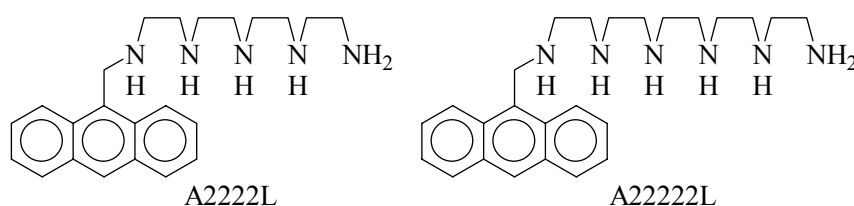


Figura 6.15: Fórmulas de estrutura dos compostos A2222L e A22222L.

### 6.3.3.1 Estabilidade dos complexos metálicos

Verifica-se que as constantes de estabilidade dos complexos metálicos (Tabelas 6.3 e 6.5) estão de acordo com os aspectos gerais da química de coordenação dos compostos poliamínicos. Em primeiro lugar, os complexos de Cu(II) de ambos os compostos são aqueles que apresentam maior estabilidade. A ordem de estabilidade observada – Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) – segue a tendência esperada de acordo com a ordem de estabilidade geral para complexos octaédricos da série de Irving-Williams.[74] A estabilidade dos complexos de Cd(II) é ligeiramente inferior do que a encontrada para complexos de Zn(II) de ambos os compostos.[42]

No caso particular dos complexos de Cu(II), observa-se que as constantes de estabilidade dos diferentes complexos não aumentam muito quando passamos do composto A2222L para o composto A22222L (ver Tabelas 6.3 e 6.5).[42] Pode-se obter informações acerca dos seus números de coordenação comparando os valores de constantes de estabilidade com aqueles apresentados por complexos análogos (ver estruturas na Figura 6.16).[42] Para simplificação da consulta, estes estão compilados na Tabela 6.7. Verifica-se que a constante de estabilidade dos complexos de Cu(II) dos compostos A2222L e A22222L ( $\log K_{CuL} = 18,2$  e  $18,5$ , respectivamente, ver Tabela 6.7) é claramente inferior à apresentada pelos complexos de L2222L ( $\log K_{CuL} = 22,8$ ) e L22222L ( $\log K_{CuL} = 22,4$ ),[42, 57] e mesmo ligeiramente inferior do que a apresentada pelo complexo de Cu(II) da tetramina L222L ( $\log K_{CuL} = 20,05$ ).[42] Estes dados, juntamente com a presença de espécies complexadas com diferentes graus de protonação, parecem sugerir que apenas quatro grupos amina estão envolvidos na esfera de coordenação dos complexos de cobre de A2222L e A22222L. Para além disto, o composto A323L, que também contém 4 grupos amina e um grupo antraceno, e cuja estrutura cristalina indica uma coordenação do íon Cu(II) com 4 grupos amina do ligando (ver Figura 6.17),[30, 42] apresenta uma constante de estabilidade mais elevada do que os complexos de Cu(II) de A2222L e A22222L ( $\log K_{CuL} = 19,45$ ), sugerindo novamente o mesmo número de grupos amina coordenantes. O facto de a constante de estabilidade de A323L ser mais elevada do que a dos compostos A2222L e A22222L pode ser explicado por este complexo possuir uma sequência alternada de anéis de quelato de cinco e seis membros, ao passo que os complexos de A2222L e A22222L apenas podem possuir anéis de quelato de 5 membros.[42]

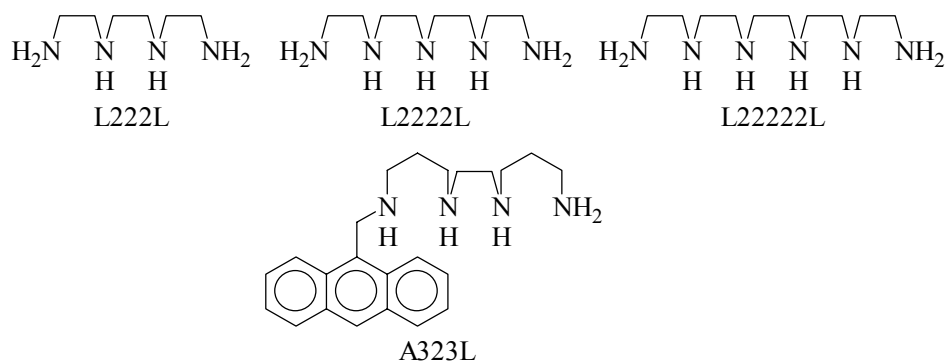


Figura 6.16: Estruturas dos compostos L222L, L2222L, L22222L e A323L.

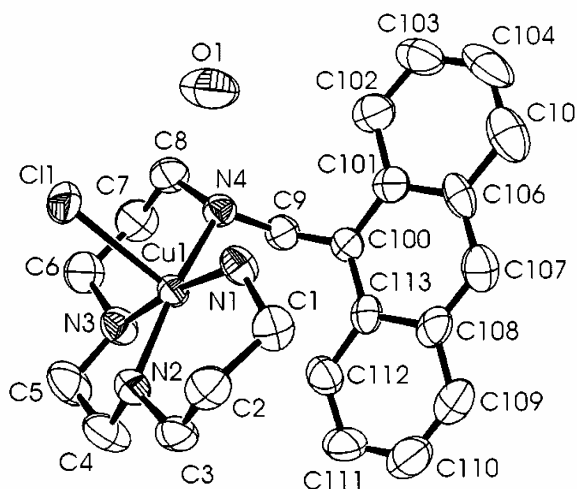


Figura 6.17: Estrutura de raios-X do complexo de Cu(II) do composto A323L. As elipsóides estão desenhadas com um grau de probabilidade de 30%. [30]

	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
A2222L [42]	18,2	13,2	11,7	8,4
A22222L [42]	18,5	15,2	12,8	10,1
L222L [57]	20,06	14,0	19,95	10,7
L2222L [57]	20,8	17,4	15,1	13,8
L22222L [42]	22,4			
A323L [3, 30, 42]	19,45	11,61	8,62	8,20

Tabela 6.7: Logaritmos das constantes de complexação de diversos íons metálicos (M) com os ligandos indicados (L) ( $\log K_{ML}$ ,  $L+M \rightleftharpoons LM$ ). Os valores indicados para os compostos A2222L e A22222L são os indicados nas tabelas 6.3 e 6.5.

Quanto aos restantes complexos de íons de metais de transição, não é possível fazer com segurança a mesma atribuição, tendo uma vez que as constantes de estabilidade variam de forma diferente nos diferentes ligandos.

### 6.3.3.2 Complexos de Zn(II) e Cd(II): Efeito AEFC

Nas Figuras 6.7 a 6.10 estão representados os resultados das titulações dos compostos A2222L e A22222L com iões Zn(II) e Cd(II). É visível um efeito de aumento de emissão de fluorescência por complexação (AEFC) a pH básico, explicado pelo facto de estes complexos de Zn(II) e Cd(II) serem emissivos (com excepção das espécies LZnOH). Estes resultados estão de acordo com o observado em estudos com complexos de compostos poliamínicos funcionalizados com outros grupos aromáticos, como o benzeno ou o naftaleno.[3, 13, 41, 50, 55]

O facto de o complexo de Zn(II) do composto A22222L ser menos emissivo relativamente ao complexo de A2222L e ao de A323L [3, 30] pode ser explicado se a coordenação for feita por quatro grupos amina, à semelhança do que parece acontecer com os complexos de Cu(II). Neste caso, no complexo de Zn(II) de A22222L haveriam dois grupos amina não complexados, e no de A2222L apenas um. Isto poderia permitir que no A22222L um dos grupos amina não complexados chegasse mais próximo do grupo antraceno, suprimindo parte da emissão. Infelizmente as tentativas efectuadas de obter cristais para difracção de raios-X que pudessem comprovar esta hipótese não tiveram sucesso.

No caso dos complexos de Cd(II) observa-se também este efeito (os complexos de A2222L (e também de A323L [42]) a pH básico são mais emissivos que os de A22222L, embora a diferença de emissões seja menor). A explicação será provavelmente a mesma que é apontada para os complexos de Zn(II).[42]

A  $\text{pH} > 12$ , existe uma diferença muito significativa entre a emissão de complexos de Zn(II) e de Cd(II). Enquanto a emissão dos complexos de Zn(II) é completamente suprimida, a dos complexos de Cd(II) não é muito afectada. Tal deve-se à formação de hidroxocomplexos não emissivos, que ocorre nos complexos de Zn(II), mas muito dificilmente nos complexos de Cd(II).[42]

### 6.3.3.3 Complexos de Cu(II) e Ni(II): Efeito SEFC

Como já foi referido, ao contrário do que acontece com os iões Zn(II) e Cd(II), muitos outros iões metálicos promovem a supressão de emissão de fluorescência quando se formam os respectivos complexos (efeito SEFC). Os iões Cu(II) e Ni(II) são dois exemplos representativos destes.

Nas Figuras 6.11 a 6.14 estão representados os resultados das titulações dos compostos A2222L e A22222L com iões Cu(II) e Ni(II).

Tal como nos casos anteriores, a dimensão da cadeia poliamínica afecta as propriedades emissivas dos complexos. Comparando os complexos de Cu(II) de ambos os compostos, verifica-se no caso do A22222L (Figura 6.12, Tabela 6.6) que o complexo LMH<sub>2</sub> é ligeiramente emissivo e que o LMH<sub>3</sub> é bastante emissivo. Este comportamento pode ser explicado se os grupos amina que complexam o ião metálico forem os que ficam mais afastados do grupo antraceno e os grupos amina protonados forem os mais próximos, o que reduziria a interacção entre o ião metálico e o grupo antraceno.[42] No caso do composto A2222L, nenhum complexo de Cu(II) é emissivo (Figura 6.11, Tabela 6.4).

No caso dos complexos de Ni(II), verificam-se resultados semelhantes aos dos complexos de Cu(II), embora o efeito SEFC observado seja menor do que no caso dos complexos de Cu(II) devido a este último ter constantes de complexação mais fortes. Nenhum dos complexos de Ni(II) do composto A2222L é emissivo (Figura 6.13, Tabela 6.4), ao passo que no caso dos complexos do A22222L observa-se uma ligeira emissão na espécie LMH e uma emissão significativa na espécie LMH<sub>2</sub> (Figura 6.14, Tabela 6.6). A explicação apresentada para este comportamento é, mais uma vez, que no composto com maior cadeia poliamínica (A22222L) os complexos podem conter grupos amina protonados, que se deverão encontrar entre o ião metálico e o grupo aromático, o que os leva a se afastarem um do outro, dificultando a sua interacção.[42]

## 6.4 Operações lógicas com o composto A2222L

Para a compreensão deste texto, são necessárias algumas noções elementares de lógica e sistemas digitais. Pode ser encontrada uma breve introdução a estes temas no Apêndice II.

Na Figura 6.18 estão representadas as titulações de emissão de fluorescência dos complexos formados entre quantidades equimolares do composto A2222L e os iões metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II). Esta figura será a base para a discussão que se vai seguir.[42]

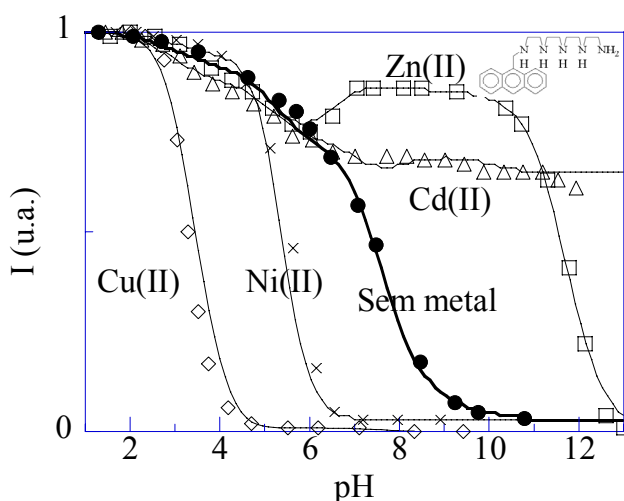


Figura 6.18: Comparação da emissão de fluorescência do composto A2222L a 420 nm livre e complexado com íons Zn(II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II) (ver Figuras 6.5, 6.7, 6.9, 6.11 e 6.13 para mais pormenores).

Foram já referidos na literatura diversos exemplos de sistemas lógicos com comutação entre vários estados com base em estímulos externos.[13, 75-86]

O presente sistema foi também analisado em analogia com sistemas lógicos binários. Para esse efeito, consideraram-se como sinais de entrada<sup>11</sup> a presença em proporção equimolar ao ligando (símbolo lógico 1) ou ausência (símbolo 0) de um íon metálico, e considerou-se também o pH como um sinal de entrada especial (por ter mais do que 2 níveis lógicos) que permite uma selecção da operação lógica entre várias possíveis com esses íons. Como sinal de saída<sup>12</sup>, utilizou-se a emissão de fluorescência. Para tal, considerou-se que se a emissão correspondesse a mais de 60% da intensidade de emissão máxima do composto livre (a pH ácido) ao comprimento de onda considerado (420 nm), o nível lógico do sinal de saída seria 1; se a emissão fosse menos de 10% da intensidade de emissão máxima a esse comprimento de onda, o nível lógico do sinal de saída seria 0.[42]

Note-se que este tratamento é semelhante ao usado nas portas lógicas<sup>13</sup> utilizadas em electrónica digital (as portas lógicas são os dispositivos utilizados para fazer operações lógicas básicas, sendo os dispositivos mais complexos construídos a partir delas). Por exemplo, na família de portas lógicas TTL, considera-se que o sinal corresponde ao nível 1 se estiver compreendido entre 2 e 5 V, e ao nível 0 se estiver entre 0 e 0,8 V.[87]

<sup>11</sup> Em inglês, *input*.

<sup>12</sup> Em inglês, *output*.

<sup>13</sup> Em inglês, *logic gates*.

A necessidade de haver uma diferença de intensidade de sinal entre os níveis 0 e 1 (por exemplo, ser 0 a menos de 0,8 V e 1 a mais de 2 V numa porta lógica TTL, ou ser 0 a menos de 10% do sinal máximo e 1 a mais de 60% deste no sistema aqui apresentado) deve-se à necessidade de distinguir claramente se um sinal é de um ou outro nível – se, por exemplo, tivéssemos atribuído o nível 1 a um sinal de intensidade maior ou igual a 60% da intensidade máxima e o nível 0 a menos de 60%, isso tornaria difícil atribuir um sinal de 59% ao nível 0 e um de 60% ao nível 1, já que, com os erros experimentais, estes seriam aproximadamente iguais. Isto torna, obviamente, necessário garantir que o sistema nunca dá origem a um sinal de intensidade indefinida – ou seja, no caso presente, seja ou superior a 60% ou inferior a 10% da intensidade de emissão máxima.

Apesar de apenas terem sido feitas as titulações com um único íon metálico presente, os resultados de situações dos sistemas lógicos onde estavam presentes mais do que um íon metálico foram confirmadas experimentalmente.

#### 6.4.1 Sistemas lógicos baseados num par SEFC-SEFC

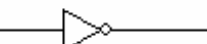
Começamos por utilizar como sinais de entrada um par de íões metálicos que dão ambos origem a um efeito SEFC (Supressão da Fluorescência pela Complexação), neste caso os íões Cu(II) e Ni(II) (Tabela 6.8, Figura 6.19).[42]

Sinais de entrada		Sinais de saída			
Cu(II)	Ni(II)	pH = 1,0	pH = 4,5	pH = 7,0	pH = 10,0
0	0	1	1	1	0
0	1	1	1	0	0
1	0	1	0	0	0
1	1	1	0	0	0
		Sempre 1	NOT Cu(II)	NOR	Sempre 0

Tabela 6.8: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os íões Cu(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.

pH = 1: Saída: Emissão = 1 (independentemente das entradas)

pH = 4,5

Entrada 1: Cu(II)  Saída: Emissão

pH = 7

Entrada 1: Cu(II)  Saída: Emissão  
Entrada 2: Ni(II)

pH = 10: Saída: Emissão = 0 (independentemente das entradas)

Figura 6.19: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Cu(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.[42]

A pH = 1,0 (ver Figura 6.18), o composto A2222L está na sua forma completamente protonada e não se complexa com nenhum ião metálico. Assim, o sistema comporta-se independentemente dos iões metálicos presentes no meio, ocorrendo em todos os casos emissão de fluorescência (sinal de saída 1). Fazendo a analogia com um circuito electrónico, isto significa que em todos os casos haveria um fluxo de corrente, ou seja, um sinal de saída 1 (ver Tabela 6.8 e Figura 6.19).[42]

A pH = 4,5, temos uma situação diferente. Quando não estão presentes em solução iões Cu(II) nem Ni(II) (sinais de entrada 0 para ambos os iões), observa-se emissão do composto A2222L, pelo que o sinal de saída é 1 (consultar as Figuras 6.18 e 6.19 e Tabela 6.8). Se se adiciona apenas Ni(II) (sinais de entrada: 0 para Cu(II), 1 para Ni(II)) a este pH, continuamos a ter emissão (sinal de saída = 1). No entanto, ao adicionar exclusivamente Cu(II) (sinais de entrada: 1 para Cu(II), 0 para Ni(II)) observa-se supressão da emissão (sinal de saída = 0). Quando se adiciona ambos os iões em simultâneo (sinais de entrada 1 para ambos os iões), verifica-se novamente supressão de emissão (sinal de saída = 0), em virtude de a constante de complexação do ião Cu(II) ser mais elevada do que a do Ni(II). Da tabela da verdade, verifica-se que o sinal obtido corresponde à função lógica negação aplicada ao ião Cu(II) (temos uma resposta positiva quando este está ausente, e vice-versa). Fazendo a analogia com os circuitos electrónicos, corresponderia a uma porta lógica NOT aplicada ao sinal de entrada Cu(II),[42, 75, 87, 88] que está representada em diagrama lógico na Figura 6.19.

A pH = 7,0, o sistema é emissivo na ausência de qualquer ião (sinais de entrada 0 para ambos os iões, sinal de saída 1), mas esta emissão é suprimida (sinal de saída 0) na presença de qualquer um dos iões de transição ou de ambos em simultâneo. Ou seja, se um ou outro ião metálico estiver presente não observamos emissão, mas se nenhum deles estiver presente

observamo-la. Analisando a tabela da verdade (Tabela 6.8), verifica-se que temos a negação de uma função lógica OU aplicada aos iões metálicos. A analogia com os circuitos electrónicos equivaleria a uma porta lógica NOR aplicada a ambos os sinais de entrada, cujo diagrama lógico pode ser visto na Figura 6.19.[42, 75, 87, 88]

Finalmente, a  $\text{pH} = 10,0$  (ou superior), a emissão é sempre suprimida, na presença ou ausência de iões metálicos (sinal de saída 0 em todos os casos).[42, 75, 87, 88]

#### 6.4.2 Sistemas lógicos baseados num par AEFC-AEFC

Quando se utilizam como sinais de entrada os iões  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ , ambos conduzindo a efeitos de aumento da fluorescência por complexação (AEFC), obtêm-se funções lógicas diferentes (Tabela 6.9, Figura 6.20).[42, 87, 88]

Sinais de entrada		Sinais de saída		
Zn(II)	Cd(II)	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} = 10$	$\text{pH} = 13$
0	0	1	0	0
0	1	1	1	1
1	0	1	1	0
1	1	1	1	1
		Sempre 1	OR	Cd(II)

Tabela 6.9: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ , o  $\text{pH}$  como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo  $\text{pH}$ .

$\text{pH} < 7$ : Saída: Emissão = 1 (independentemente das entradas)

$\text{pH} = 10$


Entrada 1: Zn(II) ————  
Entrada 2: Cd(II) ————



Saída: Emissão

$\text{pH} = 13$

Entrada 2: Cd(II) ————



Saída: Emissão

Figura 6.20: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ , o  $\text{pH}$  como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.[42]

A  $\text{pH} < 7$  (ver Figuras 6.18 e 6.20 e Tabela 6.9), temos uma situação semelhante à observada com os iões  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$  a  $\text{pH} = 1$ . A este  $\text{pH}$ , todas as espécies presentes em solução (complexadas ou não) são emissivas, pelo que o sinal de saída é sempre 1 independentemente do sinal de entrada.[42, 87, 88]

A  $\text{pH} = 10$ , quando não estão presentes em solução iões  $\text{Zn(II)}$  nem  $\text{Cd(II)}$  (sinais de entrada 0 para ambos os iões), não se observa emissão do composto A2222L (sinal de saída 0). No entanto, se um destes iões estiver presente, ou ambos estiverem presentes ao mesmo tempo, observa-se emissão dos respectivos complexos (sinal de saída 1). Isto corresponde à função lógica OU aplicada a ambos os iões. Em analogia com os sistemas electrónicos, teríamos uma porta lógica OR, representada na forma de diagrama lógico na Figura 6.20.[42, 87, 88]

A  $\text{pH} = 13$ , temos supressão de emissão no composto A2222L livre (sinais de entrada 0 para ambos os iões metálicos), ou no seu complexo de  $\text{Zn(II)}$  (sinais de entrada: 1 para  $\text{Zn(II)}$ , 0 para  $\text{Cd(II)}$ ), que a este  $\text{pH}$  forma hidroxocomplexos não emissivos (sinal de saída 1). No entanto, o seu complexo de  $\text{Cd(II)}$  continua emissivo a este  $\text{pH}$  (sinais de entrada: 0 para  $\text{Zn(II)}$ , 1 para  $\text{Cd(II)}$ ; sinal de saída: 1). Se juntarmos  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  em simultâneo a este  $\text{pH}$  (sinais de entrada 1 para ambos os iões metálicos), continua-se a observar emissão (sinal de saída 1). Este facto pode ser explicado por a constante de associação do complexo  $[\text{CdL}]^{2+}$  ser mais elevada que a do  $[\text{ZnL(OH)}]^+$  ( $\text{L} = \text{A2222L}$ ). A resposta do sistema é assim igual ao estado do sinal de entrada do ião  $\text{Cd(II)}$ . Temos assim um efeito equivalente a uma porta lógica YES aplicada ao sinal de entrada  $\text{Cd(II)}$ , na nossa analogia com os sistemas electrónicos, que está representada na forma de diagrama lógico na Figura 6.20.[42, 87, 88]

### 6.4.3 Sistemas lógicos baseados num par AEFC-SEFC

Outra possibilidade é combinar um ião metálico que dê um efeito AEFC ao complexar-se com o ligando com um que dê um efeito SEFC. Existem quatro combinações possíveis:  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ ;  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ ;  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ ;  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ . Foram testadas experimentalmente as três primeiras possibilidades.

#### 6.4.3.1 Par $\text{Zn(II)-Cu(II)}$

Usando como sinais de entrada  $\text{Zn(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  (ver Figuras 6.18 e 6.21 e Tabela 6.10), temos a  $\text{pH} = 1, 5$  e  $13$  situações semelhantes às que ocorriam quando se utilizou  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ , respectivamente, a  $\text{pH} = 1,0, 4,5$  e  $10,0$ , pelas mesmas razões aí apontadas. No entanto,

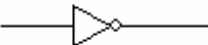
a pH = 10 apenas ocorre emissão (sinal de saída 1) na presença de Zn(II) e na ausência de Cu(II). Na presença de ambos, há supressão de emissão por os complexos de Cu(II) serem mais estáveis que os de Zn(II). Neste pH obtém-se uma função lógica que corresponde à negação da função lógica implicação ( $Zn(II) \Rightarrow Cu(II)$ ), equivalente à função lógica inibição. Em circuitos electrónicos, estas funções podem ser implementadas com portas lógicas IMPLICATION (sujeitas a negação) ou INHIBIT, respectivamente, que estão representadas na Figura 6.21.[42, 75, 87, 88]

Sinais de entrada		Sinais de saída			
Zn(II)	Cu(II)	pH = 1	pH = 5	pH = 10	pH = 13
0	0	1	1	0	0
0	1	1	0	0	0
1	0	1	1	1	0
1	1	1	0	0	0
		Sempre 1	NOT Cu(II)	NOT(Zn(II) $\Rightarrow$ Cu(II)) INHIBIT	Sempre 0

Tabela 6.10: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.

pH = 1: Saída: Emissão = 1 (independentemente das entradas)

pH = 5

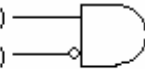
Entrada 2: Cu(II)  Saída: Emissão

pH = 10

Usando negação da porta IMPLICATION:

Entrada 1: Zn(II)  Saída: Emissão

Usando porta INHIBIT:

Entrada 1: Zn(II)  Saída: Emissão

pH = 13: Saída: Emissão = 0 (independentemente das entradas)

Figura 6.21: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.[42]

6.4.3.2 Par Cd(II)-Cu(II)

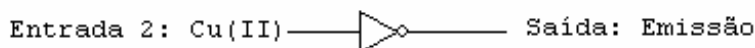
Com sinais de entrada Cd(II) e Cu(II) , obtêm-se os resultados apresentados nas Figuras 6.18 e 6.22 e Tabela 6.11. Neste caso, como o ião Cu(II) forma complexos mais estáveis com o composto A2222L do que o Cd(II) teremos uma situação em tudo semelhante àquela que tínhamos usando o par Zn(II)-Cu(II). A única diferença é que, como neste caso não temos formação de hidroxocomplexos não emissivos com o ião Cd(II), continuaremos a observar emissão (sinal de saída 1) quando apenas temos este ião mesmo a valores de pH muito básicos.

Sinais de entrada		Sinais de saída		
Cd(II)	Cu(II)	pH = 1	pH = 5	pH > 10
0	0	1	1	0
0	1	1	0	0
1	0	1	1	1
1	1	1	0	0
		Sempre 1	NOT Cu(II)	NOT(Cd(II) $\Rightarrow$ Cu(II)) INHIBIT

Tabela 6.11: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Cd(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.

pH = 1: Saída: Emissão = 1 (independentemente das entradas)

pH = 5



pH > 10

Usando negação da porta IMPLICATION:



Usando porta INHIBIT:



Figura 6.22: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Cu(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm.

### 6.4.3.3 Par Zn(II)-Ni(II)

Usando os iões Zn(II) e Ni(II) como sinais de entrada, obtêm-se os resultados apresentados nas Figuras 6.18 e 6.23 e Tabela 6.12. Neste caso, ao contrário do que acontecia nos casos anteriores, o ligando forma preferencialmente complexos com o ião onde se observa efeito AEFC (Zn(II)) relativamente àquele onde se observa efeito SEFC (Ni(II)). Assim, quando estão ambos presentes em solução a pH 7 e a pH 10, observa-se emissão (sinal de saída 1). Isto leva a pH 7 a uma situação onde apenas não se observa emissão se o ião Ni(II) estiver presente na ausência de Zn(II), e que equivale à função lógica implicação ( $\text{Ni(II)} \Rightarrow \text{Zn(II)}$ ). [88] Do mesmo modo, a pH 10 apenas temos emissão (sinal de saída 1) se o ião Zn(II) está presente, uma situação equivalente em termos de circuitos electrónicos à aplicação de uma porta YES a este sinal de entrada. [87, 88]

A pH 13 nem o ligando livre nem nenhum dos seus complexos com estes metais é emissivo, pelo que temos em todos os casos sinal de saída 0.

Sinais de entrada		Sinais de saída			
Zn(II)	Ni(II)	pH < 5	pH = 7	pH = 10	pH = 13
0	0	1	1	0	0
0	1	1	0	0	0
1	0	1	1	1	0
1	1	1	1	1	0
		Sempre 1	$\text{Ni(II)} \Rightarrow \text{Zn(II)}$	Zn(II)	Sempre 0


Tabela 6.12: Tabela da verdade do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. No fundo da tabela, estão indicadas as operações lógicas correspondentes a cada caso de selecção pelo pH.

pH < 5: Saída: Emissão = 1 (independentemente das entradas)

pH = 7

Entrada 1: Zn(II)  Saída: Emissão  
Entrada 2: Ni(II)

pH = 10

Entrada 1: Zn(II)  Saída: Emissão

pH = 13: Saída: Emissão = 0 (independentemente das entradas)

Figura 6.23: Diagramas lógicos do sistema lógico constituído pelo composto A2222L usando como sinais de entrada os iões Zn(II) e Ni(II), o pH como sinal de selecção da função lógica, e como sinal de saída a emissão a 420 nm. [42]

#### 6.4.4 O problema da integração

Num sistema electrónico, um componente isolado geralmente faz muito pouco. É somente quando se juntam vários componentes electrónicos que se consegue um dispositivo funcional. Este processo de junção de vários componentes electrónicos é genericamente designado por “Integração”. [87, 88]

Do mesmo modo, caso se pretenda fazer com sistemas moleculares coisas semelhantes ao que é feito nos sistemas electrónicos, é necessário pormos os vários componentes a comunicarem entre si, ou seja, é necessário de alguma maneira integrarmos uns com os outros.

No caso dos sistemas do ligando A2222L aqui apresentados, tem-se como sinais de entrada iões ( $H^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) e como sinal de saída emissão de fluorescência. Isto acontece também em vários outros sistemas apresentados na literatura como capazes de efectuar operações lógicas (por exemplo: [24, 76-81, 86]. É teoricamente possível ligar sistemas lógicos com sinais de entrada iónicos e sinais de saída de fluorescência desde que se consiga sistemas intermédios que tenham sinais de entrada de luz e sinais de saída iónicos.[80] Isto exigiria por um lado que esses sistemas intermédios sejam altamente reactivos à pouca fluorescência recebida dos sinais de saída da porta anterior, ou permitissem ampliar o sinal de alguma maneira.

Uma outra possível solução é construir sistemas lógicos em que quer os sinais de entrada quer os sinais de saída das diversas portas lógicas sejam espécies iónicas ou moleculares, o que permitiria dispensar esse intermediário para a passagem da informação para a porta lógica seguinte, pois o sinal de saída actuaria directamente nesta. Vários exemplos desta possibilidade estão já expostos na literatura.[82, 83, 85]

Se quisermos voar para um lugar muito longínquo na nossa imaginação, podemos pensar nos complexos sistemas de regulação enzimática que existem nas células dos organismos vivos, em que uma espécie química activa ou inibe uma enzima, que por sua vez produz outra espécie química que activa ou inibe outra enzima, a qual em função dessa regulação produz ou deixa de produzir outra espécie química que vai actuar sobre outra enzima, e por aí em diante...[89] Se considerarmos um sistema deste tipo como um sistema lógico, uma enzima como um elemento lógico com uma certa analogia com as portas lógicas dos sistemas electrónicos, possuindo como sinais de entrada as espécies químicas que as activam ou inibem, e como sinais de saída os produtos da catálise enzimática, poderemos encontrar uma quantidade infindável de sistemas lógicos moleculares que funcionam em

aplicações práticas onde estão, afinal, implementados desde há muitos milhões de anos, e não apenas no eventual computador molecular do futuro... São estes sistemas lógicos que, por exemplo, nos mantêm vivos... E se calhar neles podemos encontrar muitas respostas que eventualmente nos podem ajudar a construir os dispositivos do futuro com que hoje sonhamos.

## Capítulo 7: Complexação do composto N2222L com diversos íons metálicos

### metálicos

### 7.1 Introdução

Têm sido feitos ao longo do tempo diversos estudos do efeito da complexação com íons de metais de transição na emissão de fluorescência de compostos com grupos amina funcionalizados com grupos aromáticos. No entanto, se tivermos em conta apenas compostos com cadeias puramente poliamínicas, estes estudos limitam-se à complexação com íons Zn(II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II).[3, 13, 30, 40, 42, 50, 55, 60, 68]

Este capítulo pretende dar um pequeno contributo para colmatar essa lacuna estudando a complexação do composto N2222L (Figura 7.1) com vários íons metálicos.

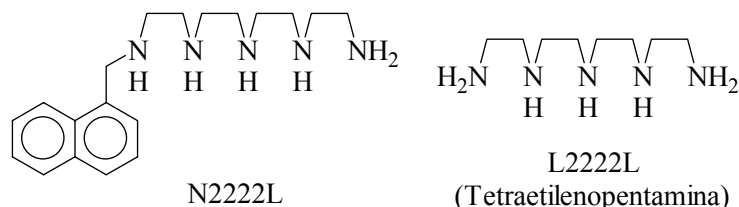


Figura 7.1: Estrutura dos compostos N2222L e L2222L.

Existem na literatura estudos envolvendo a complexação de outros íons metálicos com ligandos com outros grupos complexantes além dos grupos amina.[90-94] Existem também estudos sobre a complexação de íons metálicos com poliaminas não funcionalizadas com grupos aromáticos. Na Tabela 7.1 são apresentados os valores das constantes de complexação com a cadeia poliamínica análoga à do composto N2222L mas não funcionalizada (L2222L, Figura 7.1).[57]

Ião	log $K_{ML}$ [57]
Mn(II)	6,55
Fe(II)	9,85
Co(II)	13,4
Ni(II)	17,4
Cu(II)	22,8
Zn(II)	15,1
Cd(II)	13,8
Hg(II)	26
Pb(II)	10,1

Tabela 7.1: Constantes de complexação da cadeia poliamínica L2222L (Figura 7.1) com íons metálicos estudados neste capítulo.  $M$  = íon metálico,  $L$  = ligando (L2222L),

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \cdot [57]$$

Como anteriormente referido, quando se complexa um composto poliamínico funcionalizado com grupos aromáticos fluorescentes, como o composto N2222L, com íons metálicos, pode haver uma variação da intensidade da emissão de fluorescência, de um modo semelhante ao que acontece quando a cadeia poliamínica muda o seu estado de protonação. Dependendo do íon metálico utilizado, pode ocorrer um efeito de Aumento da Emissão de Fluorescência pela Complexação (AEFC)<sup>14</sup>, ou um efeito de Supressão da Emissão de Fluorescência pela Complexação (SEFC)<sup>15</sup>.

### 7.1.1 Íons e ligandos duros e moles

Em 1963, Pearson classificou empiricamente como “duros” ou “moles” diversos ácidos e bases de Lewis, incluindo vários íons metálicos e ligandos, tendo em conta a forma como interagem entre si.[95-97] Segundo esta classificação, íons metálicos ou ácidos de Lewis “duros” tendem a complexar-se com ligandos ou bases de Lewis “duras” e íons metálicos “moles” com ligandos “moles”. Esta “dureza” está relacionada com a polarizibilidade. Ácidos ou bases de Lewis “duros” possuem uma carga eléctrica elevada e/ou elementos dos primeiros períodos da tabela periódica, sendo por isso pouco polarizáveis. Por isto, complexam-se principalmente devido a interações iónicas. Ácidos ou bases de Lewis “moles” possuem uma

<sup>14</sup> Sigla em inglês: CHEF (CHelation Enhancement of Fluorescente).

<sup>15</sup> Sigla em inglês: CHEQ (CHelation Enhancement of Quenching).

carga eléctrica pequena e/ou elementos de períodos elevados da tabela periódica. Por isto, são muito polarizáveis, e complexam-se sobretudo devido a interacções dipolo-dipolo.[95-97]

Apesar de a cadeia de poliamina possuir um carácter intermédio nesta classificação, pois embora os ligandos com grupos amina sejam relativamente duros, existem outros mais duros, como é o caso de ligandos com oxigénio, como a água, o ião hidróxido ou éteres de coroa.[95-97] Assim, como estamos em soluções aquosas, é de esperar que a cadeia poliamínica se complexa com iões metálicos mais moles, pois os iões mais duros deverão preferir complexar-se com as moléculas de água ou, a pH 9,5, os iões hidróxido do solvente.

Dos iões de metais de transição aqui estudados, estão classificados como duros os iões Cr(III), Fe(III), Mn(II) e Al(III), como “de fronteira” (entre duros e moles) os iões Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), e como moles os iões Hg(II) e Cd(II).[95-97] O ião Sn(II) aparece classificado, conforme as fontes bibliográficas, como duro [95] ou “de fronteira”. [97]

Os iões de metais alcalinos Li(I), Na(I) e K(I), os alcalino-terrosos Mg(II) e Ca(II) e o lantanídeo La(III) são todos classificados como duros. O ião de metal alcalino Cs(I) é classificado como mole.[95-97]

## 7.2 Titulação espectrofluorimétrica do ligando livre

Já foi apresentada a titulação espectrofluorimétrica do composto N2222L no Capítulo 3. De modo a facilitar a consulta, os resultados desse ensaio podem ser revistos na Figura 7.2.

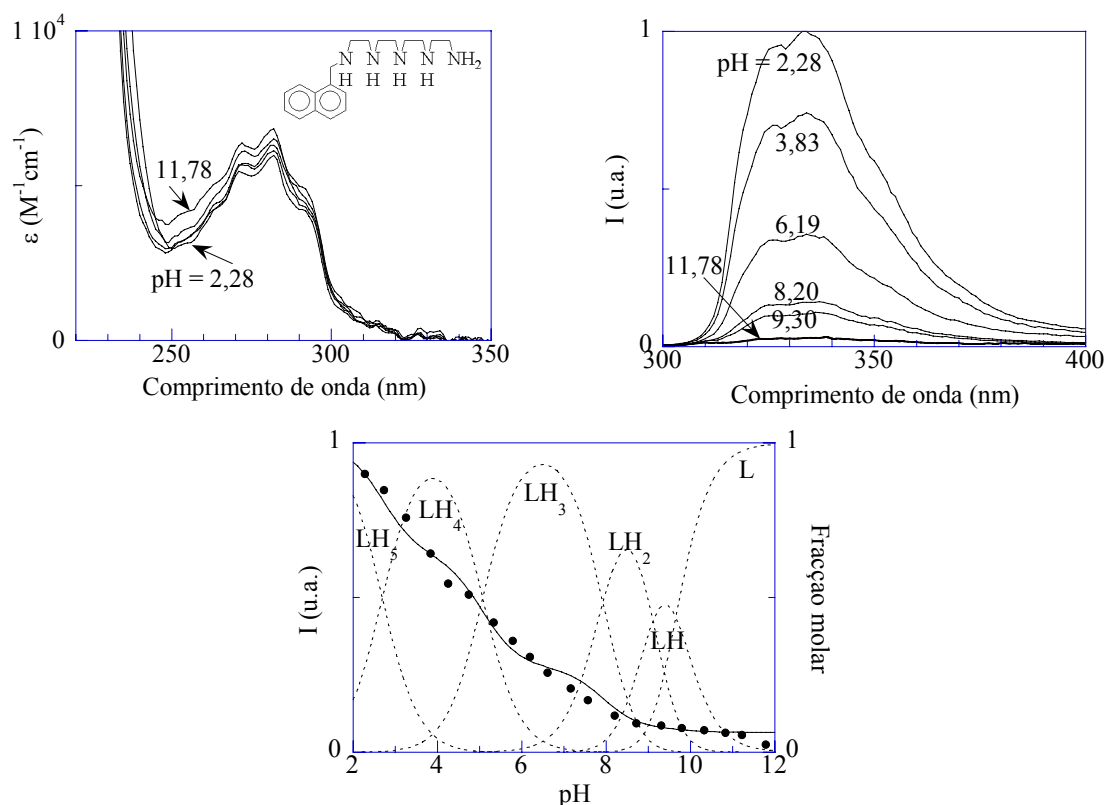


Figura 7.2: Titulação do composto N2222L. Espectros de absorção no UV-visível (em cima e à esquerda), emissão (em cima e à direita) e curva de titulação em função do pH (em baixo): (...) – Diagrama de distribuição das espécies; (●) – Intensidade de emissão em unidades arbitrárias; (–) Curva de ajuste. Condições experimentais:  $1,0 \times 10^{-5}$  M, força iônica de 0,15 M de NaCl na presença de Tampão Universal de Theorell e Stenhagen diluído (1:20).[61]  $\lambda_{exc} = 280$  nm,  $\lambda_{emi} = 334$  nm, espectrofluorímetro SPEX F111 com fendas de excitação e recolha de emissão de 4,5 nm.

Os espectros de emissão foram corrigidos em função da luz absorvida no comprimento de onda de excitação, através da Equação 7.1.

$$I_{corr} = \frac{I_{(não\ corr.)}}{1 - 10^{-Abs.}} \quad \text{Equação 7.1}$$

Na Tabela 7.2, apresentam-se as constantes de protonação e intensidades de emissão obtidas a partir dos ajustes das titulações potenciométricas e espectrofluorimétricas anteriormente referidas.

Equilíbrio	$pK_a$ [39]		L	I (u.a.)
	Emi	Pot		
$LH \rightleftharpoons L+H$	9,6	9,65	LH	0,08
$LH_2 \rightleftharpoons LH+H$	9,1	9,11	LH <sub>2</sub>	0,08
$LH_3 \rightleftharpoons LH_2+H$	7,9	7,92	LH <sub>3</sub>	0,27
$LH_4 \rightleftharpoons LH_3+H$	<b>5,1</b>	5,07	LH <sub>4</sub>	0,64
$LH_5 \rightleftharpoons LH_4+H$	<b>2,7</b>	2,69	LH <sub>5</sub>	1,00

Tabela 7.2: Constantes de acidez ( $pK_a$ ) e intensidades de emissão relativas à da espécie completamente protonada.  $\lambda_{exc} = 280$  nm,  $\lambda_{emi} = 322$  nm. Estão realçadas as  $pK_a$  correspondentes às transições onde se observa a maior supressão de emissão. Titulações potenciométricas feitas na presença de NaCl 0,15 M.

### 7.3 Estudos com íons metálicos

Os estudos com íons metálicos foram efectuados a pH 6,3 e 9,5.

A pH 6,3 tem-se aproximadamente 30% da emissão inicial, e a espécie maioritária em solução é a LH<sub>3</sub>. Este pH foi escolhido com o intuito de estudar principalmente o efeito de supressão de fluorescência pela complexação (SEFC), uma vez que apesar de já haver alguma supressão da emissão de fluorescência, esta ainda é significativa, e a cadeia poliamínica está suficientemente desprotonada para permitir uma coordenação fácil com íons metálicos.

A pH 9,5 tem-se aproximadamente 8% da emissão inicial, e as espécies maioritárias em solução são LH<sub>3</sub>, LH<sub>2</sub> e LH. Como a este pH a supressão da emissão de fluorescência é quase total, esperava-se verificar principalmente o efeito de aumento da emissão de fluorescência pela complexação (AEFC).

Nestes estudos, foi medida a absorvância e emissão de uma solução  $1 \times 10^{-5}$  M em ligando (N2222L),  $1 \times 10^{-4}$  M em íon metálico (excesso de  $10 \times$  de íon metálico) na presença de Tampão Universal de Theorell e Stenhagen diluído (1:15).[61] Foram também feitos ensaios em branco com a mesma concentração de ligando mas sem a adição de íon metálico, bem como os espectros de absorção de soluções de íon metálico (sem ligando) nas mesmas condições. Uma vez que os espectros de absorção das soluções de complexo, após descontar a absorção devida ao íon metálico, são iguais aos espectros de absorção do ligando livre, a emissão das várias soluções foi corrigida em função da absorvância através da Equação 7.2.[98]

$$I_{corr} = \frac{I_{n\tilde{a}o\ corr}}{(1 - 10^{-A_{total}})} \cdot \frac{A_{ligando}}{(1 - 10^{-A_{ligando}})} \cdot A_{total} \quad \text{Equação 7.2}$$

onde  $A_{total}$  representa a absorvância a 280 nm da solução em causa e  $A_{ligando}$  a absorvância ao mesmo comprimento de onda do ligando fluorescente, que é obtida pela absorvância dos brancos.

### 7.3.1 Íons de metais de transição da série de Irving-Williams

A série de Irving-Williams compreende os íons de metais de transição divalentes da primeira série de transição (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)). Estes autores verificaram, para um grande número de ligandos, muitos dos quais com grupos amina, que a ordem de estabilidade dos seus complexos com estes íons era Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II).[74, 99]

Os espectros de emissão obtidos com estes íons metálicos, após correcção da luz absorvida pela Equação 7.2, podem ser vistos na Figura 7.3. É de notar que as soluções de Fe(II) e Cu(II) absorvem fortemente no comprimento de onda de excitação, o que pode ter interferido nos resultados.

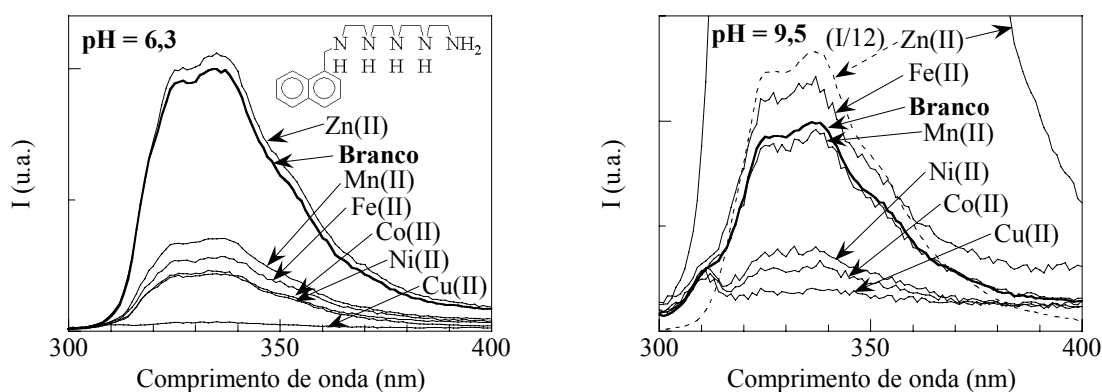


Figura 7.3: Espectros de emissão do composto N2222L  $1 \times 10^{-5}$  M na ausência de íons metálicos (branco) e na presença de íons da série de Irving-Williams na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M. A pH 9,5, tendo em conta a grande intensidade de emissão do espectro de Zn(II), este é apresentado com a sua intensidade de emissão original, e também com intensidade de emissão dividida por 12 (a tracejado), de modo a permitir a comparação da sua forma com a dos restantes espectros.  $\lambda_{exc} = 280$  nm.

Dos ensaios acima apresentados, comparou-se a intensidade de emissão na ausência e presença de íons metálicos (Figura 7.4).

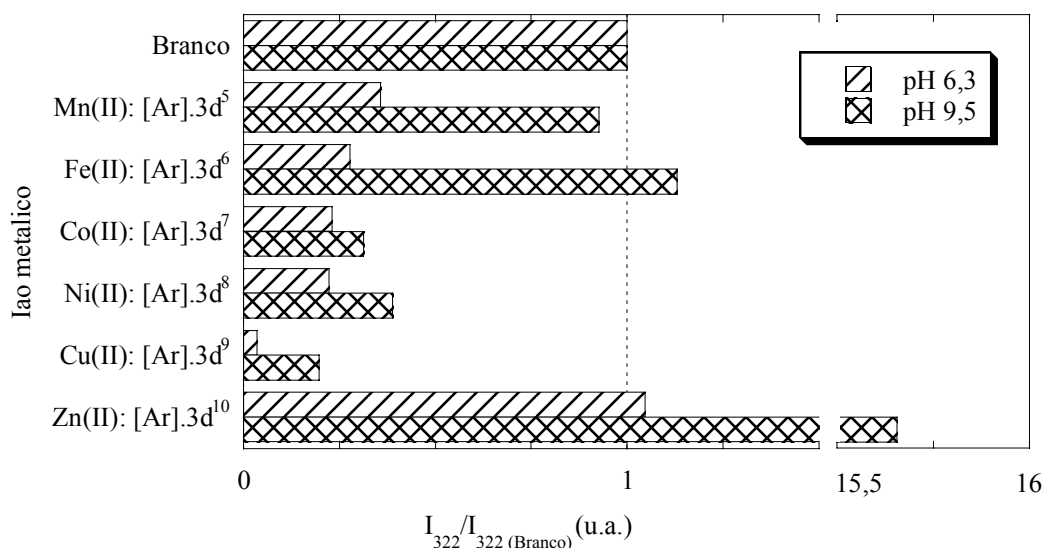


Figura 7.4: Intensidades de emissão dos complexos de íons metálicos relativas à do composto N2222L não complexado a pH 6,3 e 9,5 ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emi}} = 322 \text{ nm}$ ). São também apresentadas as configurações electrónicas dos íons metálicos.

A pH 6,3 verifica-se um efeito de supressão de emissão na complexação nos complexos de íons com níveis  $d$  incompletamente preenchidos, que aumenta com a ordem de estabilidade prevista na série de Irving-Williams ( $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ ), e observada também nos complexos destes íons com a cadeia poliamínica análoga não funcionalizada L2222L (ver Tabela 7.1). A maior ou menor extensão da supressão de emissão parece assim estar ligada à estabilidade do complexo.

Na presença do íon  $\text{Zn(II)}$ , que tem os níveis  $d$  completamente preenchidos, não se observa mudanças significativas na intensidade de emissão a este pH.

A pH 9,5, os íons  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Fe(II)}$  não parecem influenciar a emissão, dentro do erro experimental. No caso dos íons  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  nota-se alguma supressão de emissão, que pela Figura 7.4 pode parecer à primeira vista inferior à observada a pH 6,3. Recorde-se, no entanto, que o composto N2222L já quase não emite a este pH, pelo que é natural que a emissão não possa ser muito mais suprimida do que já está.

A grande alteração de emissão a pH 9,5 é observada na presença do íon  $\text{Zn(II)}$ , que provoca um grande aumento da intensidade de emissão. Este efeito pode ser explicado em parte por este íon impedir o processo de transferência de electrão fotoinduzida observado nos compostos poliamínicos livres, uma vez que os grupos amina estão complexados com o íon metálico, não possuindo por isso electrões livres disponíveis para transferir para o grupo aromático, de uma forma análoga ao observado com íons  $\text{H}^+$ . [3, 13] No entanto, tal não é suficiente, uma vez que a própria interacção com íons metálicos pode também dar origem, por

exemplo, a outros estados excitados não emissivos (transferência de carga) ou promover a supressão de emissão por processos de transferência de energia envolvendo o íon metálico, processos que deverão explicar a supressão de emissão observada nos complexos dos íons Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II). Este não é o caso dos íons Zn(II), porque estes possuem configurações electrónicas de valência  $d^{10}$  (estando assim todas as suas orbitais  $d$  completamente preenchidas), e como tal não devem ocorrer processos de transferência de carga ou de energia (com excepção de transferências de carga metal-ligando se existirem orbitais vazias de baixa energia no ligando).[42]

### 7.3.2 Outros íons de metais de transição

Para além dos íons da série de Irving-Williams, foram feitos ensaios com os íons de metais de transição Cr(III), Fe(III), Cd(II), Hg(II), Al(III), Sn(II) e Pb(II). Os espectros de emissão obtidos, após correcção da luz absorvida pela Equação 7.2, podem ser vistos na Figura 7.5. É de notar que as soluções de Fe(III) absorvem fortemente no comprimento de onda de excitação, o que pode ter interferido nos resultados. Também absorvem a esse comprimento de onda, embora em menor grau, as soluções de Cr(III), Sn(II) e Pb(II).

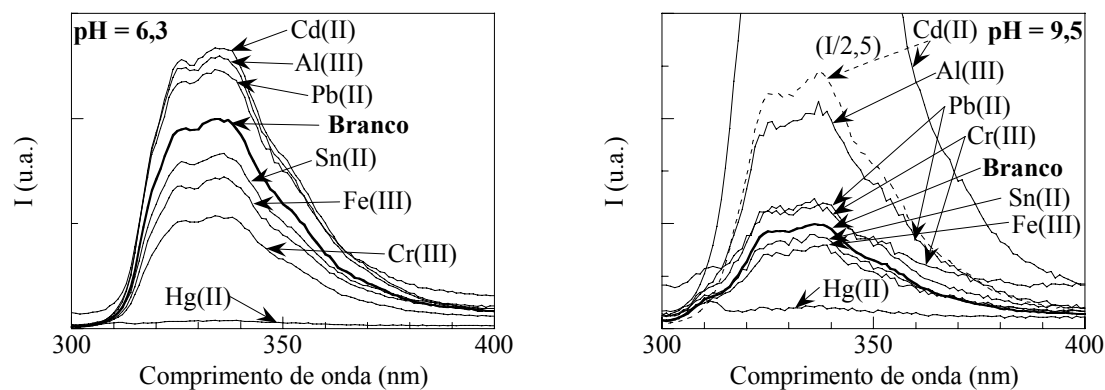


Figura 7.5: Espectros de emissão do composto N2222L  $1 \times 10^{-5}$  M na ausência de íons metálicos (branco) e na presença de íons da série de Irving-Williams na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M. A pH 9,5, tendo em conta a grande intensidade de emissão do espectro de Cd(II), este é apresentado com a sua intensidade de emissão original, e também com intensidade de emissão dividida por 2,5 (a tracejado), de modo a permitir a comparação da sua forma com a dos restantes espectros.  $\lambda_{exc} = 280$  nm.

Destes espectros, pode construir-se a Figura 7.6.

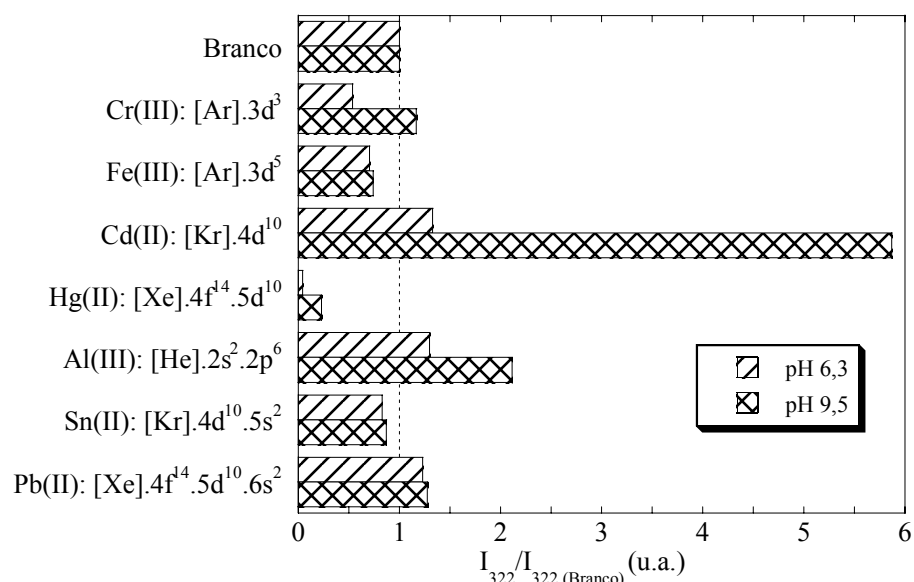


Figura 7.6: Intensidades de emissão dos complexos de íões metálicos relativas à do composto N2222L não complexado a pH 6,3 e 9,5 ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emi}} = 322 \text{ nm}$ ). São também apresentadas as configurações electrónicas dos íões metálicos.

Na Figura 7.6, no caso dos íões com camadas  $d$  incompletamente preenchidas do 4º Período, Cr(III) e Fe(III), observa-se a pH 6,3 alguma supressão de emissão, embora inferior à observada com os íões da série de Irving-Williams.

Uma possível explicação para tal pode ser o facto de estes íões serem duros na classificação de Pearson.[95, 96] Uma vez que estamos em solução aquosa, é de esperar que tenham uma maior afinidade pelas moléculas de água do solvente do que pela cadeia poliamínica. Ainda assim, é possível observar alguma supressão de emissão.

A pH 9,5, não se observa alteração da emissão de fluorescência nestes íões, dentro do erro experimental.

Quando avançamos para os íões metálicos com todas as orbitais preenchidas, verifica-se que as alterações mais importantes na intensidade de emissão ocorrem precisamente nos íões de metais do 12º grupo com configuração electrónica  $d^{10}$ . No entanto, enquanto que no íão Cd(II) observamos a pH 9,5 um aumento assinalável da intensidade de emissão, ainda que inferior ao observado com o íão Zn(II) (como seria de esperar tendo em conta as constantes de estabilidade apresentadas na Tabela 7.1), no caso do íão Hg(II) observamos a ambos os pH's o efeito oposto, ou seja, uma forte supressão da emissão, comparável apenas com a observada com o íão Cu(II). Esta observação pode ser explicada pelo “efeito de átomo pesado”: a presença de um íão de metal pesado, como o Hg(II), provoca uma alteração da multiplicidade de spin do grupo aromático excitado do ligando (de singuleto para tripleto), e consequente

supressão da emissão de fluorescência, juntamente com um provável surgir de emissão de fosforescência se pudessemos levar a cabo um ensaio a uma temperatura suficientemente baixa.[71] A grande intensidade deste efeito de supressão de emissão também está de acordo com as constantes de estabilidade apresentadas na Tabela 7.1.

Quanto ao ião Al(III), a pH 9,5 a emissão do ligando é aumentada para aproximadamente o dobro na sua presença. Assim, apesar de este ião ser muito duro, parece à primeira vista interactuar de uma forma algo significativa com o ligando. No entanto, este resultado aparentemente estranho poderá também ser explicado por se estar a observar uma complexação não directamente com o ião Al(III) mas com o Al(OH)<sub>3</sub>.

Relativamente ao ião Sn(II) não se observa, dentro do erro experimental, uma variação muito significativa da emissão de fluorescência do ligando na presença deste. Esta ausência de efeito poderá ser explicada pela ausência de interacção com o ligando devido à sua dureza.[95]

No caso do ião Pb(II) observa-se um ligeiro aumento da emissão, que pode estar dentro do erro experimental. A sua constante de complexação com a cadeia poliamínica análoga não funcionalizada é relativamente baixa (ver Tabela 7.1),[57] apesar de ser um ião mole,[95] pelo que a fraca intensidade da variação de emissão pode ter a ver com falta de afinidade para a cadeia poliamínica.

### 7.3.3 Metais alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos

Foram também efectuados ensaios com vários iões de metais alcalinos (Li(I), K(I), Cs(I)), alcalino-terrosos (Mg(II), Ca(II)) e lantanídeos (La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Er(III)) nas mesmas condições dos ensaios anteriores. Dentro do erro experimental, não se observou variação da intensidade de emissão do composto N2222L na presença de nenhum destes iões metálicos.

Uma vez que os ensaios ocorrem na presença de NaCl 0,15 M, fizeram-se também ensaios na ausência deste, observando-se que a intensidade de emissão se mantém igual, pelo que o ião Na(I) também não a afecta.

A razão apontada para a aparente ausência de efeito da presença destes iões metálicos na intensidade de emissão do composto N2222L é mais uma vez a ausência de interacção com a cadeia poliamínica. Os iões Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) e La(III) estão todos classificados como duros.[95-97] Atendendo à classificação do La(III), os restantes iões de lantanídeos, que possuem a mesma carga eléctrica, provavelmente também serão duros.

Assim, estes íões deverão ter mais afinidade para as moléculas de água do solvente do que para a cadeia poliamínica.

O íão Cs(I) é o único destes íões que é classificado na literatura como mole.[95, 97] No entanto, sendo um metal alcalino, provavelmente terá mais tendência para estar livre em solução aquosa do que complexado com a cadeia poliamínica.

#### 7.4 Discussão do uso como quimiossensor

De modo a determinar se o composto N2222L poderia ser usado como um quimiossensor com aplicações práticas, seria necessário proceder a muitos mais ensaios no sentido de determinar até que ponto outras espécies químicas interferem nos efeitos observados. Na ausência desses resultados, tentar-se-á olhar para os dados conhecidos para este e outros compostos semelhantes para tentar retirar algumas conclusões.

Os resultados aqui apresentados parecem apontar para a possibilidade de um sensor de Zn(II) e Cd(II) a pH 9,5, uma vez que estes são os únicos íões que aumentam a intensidade de emissão de uma forma significativa. No entanto, os resultados observados no composto A2222L no Capítulo 6 indicam que na presença de Cu(II) a emissão de fluorescência é suprimida mesmo com estes íões presentes, o que provavelmente também se verificará com o N2222L. É possível que a emissão também seja suprimida na presença de outros íões, como por exemplo o Hg(II). Assim, esta resposta aparentemente selectiva do ligando perante os íões Zn(II) e Cd(II) parece poder sofrer facilmente interferências, de onde resultem situações nas quais estes estão presentes mas não se observe emissão de fluorescência.

A pH 6,3 parece haver um número significativo de íões metálicos que suprimem a emissão de fluorescência, incluindo todos os da série de Irving-Williams com níveis *d* incompletamente preenchidos, o íão Hg(II) e os íões Cr(III) e Fe(III). Todos estes íões têm papéis muito importantes a nível biológico (o Hg(II) pela sua toxicidade), pelo que seria bastante interessante do ponto de vista de aplicações práticas um quimiossensor capaz de os detectar. O problema do composto N2222L é o facto de ele responder a *todos* eles, ainda que a intensidade da supressão de emissão varie conforme o íão em causa.

Olhando para os resultados obtidos com o composto A2222L no Capítulo 6 na presença de íões Cu(II) e Ni(II), verificamos no entanto que a pH 4,5 na presença de íões Cu(II) a emissão é suprimida independentemente da presença de íões Ni(II), mas que na ausência de Cu(II) e na presença de Ni(II) a emissão mantém-se. Assim, ainda que ambos os íões possam suprimir a emissão a pH 7, a pH 4,5 tínhamos um ligando selectivo a Cu(II) na presença dos dois íões. Acrescente-se que o íão Ni(II) é, dos íões da série de Irving-Williams, aquele que

tem a constante de complexação mais alta a seguir ao Cu(II) com o composto análogo L2222L (ver Tabela 7.1 e Figura 7.1), pelo que se a emissão a este pH não é afectada pela sua presença, também não deverá sê-lo pelos outros íões. Desta forma, um meio de se tornar a cadeia poliamínica mais selectiva pode ser a diminuição do pH de modo a que apenas haja supressão de emissão na presença de íões para os quais a cadeia tenha muita afinidade, como o Cu(II). Atendendo à constante de complexação do Hg(II) com L2222L, é possível que a um pH desta ordem a emissão seja também suprimida por este, mas que os restantes íões não interfiram. Se isso ocorresse, e não surgissem outras interferências capazes de suprimir a emissão a esse pH, o N2222L seria capaz de detectar de uma forma selectiva Cu(II) e Hg(II) por supressão da sua emissão (com o atractivo de ser mais emissivo a pH 4,5 do que a pH 6,3). Desta forma, poder-se-ia eventualmente ter um composto capaz de ser usado em aplicações práticas.

## 7.5 Conclusão

Verificou-se que o composto N2222L pode complexar com diversos íões de metais de transição, e que essa complexação pode ser seguida por variações da intensidade da sua emissão – quer por aumento quer por supressão da emissão de fluorescência. A maior ou menor variação da intensidade de emissão (seja aumento seja diminuição) parece estar relacionada com a maior ou menor afinidade do íão metálico pela cadeia poliamínica.

No caso dos íões metálicos da série de Irving-Williams com níveis *d* incompletamente preenchidos (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)) verificou-se a pH 6,3 um efeito de supressão de emissão. A intensidade desta supressão parece estar relacionada quer com a ordem de estabilidade prevista para os complexos com estes metais na série de Irving-Williams em geral, quer com as constantes de estabilidade observadas com a cadeia poliamínica análoga não funcionalizada (L2222L).

São também bastante interessantes os resultados observados com os íões do 12º grupo Zn(II), Cd(II) e Hg(II). Nos dois primeiros observa-se a pH 9,5 um intenso efeito de aumento da emissão de fluorescência, mais intenso no caso do complexo de Zn(II), no qual também se observa a maior constante de estabilidade do complexo com a cadeia L2222L. No Hg(II), pelo contrário, observa-se a pH 6,3 e 9,5 uma forte supressão de emissão, apenas comparável à observada com o íão Cu(II). Esta supressão de emissão pode ser explicada pelo efeito de átomo pesado. Mais uma vez, tendo em conta que a constante de complexação do análogo L2222L com Hg(II),  $\log K_{ML} = 26$ , é a maior de todas as dos metais apresentados, incluindo o

Cu(II) ( $\log K_{ML} = 22,8$ ), temos uma supressão de emissão muito intensa quando a constante de complexação é muito forte.

Nos restantes íões de metais de transição estudados, os efeitos observados são muito menores. Na presença de íões Cr(III) e Fe(III) observa-se a pH 6,3 alguma supressão de emissão, embora inferior à observada com os íões da série de Irving-Williams de níveis *d* incompletos. Na presença de Al(III) observa-se um aumento da intensidade da emissão de fluorescência, ainda que inferior ao observado com os íões Zn(II) e Cd(II). No caso dos íões Sn(II) e Pb(II) as variações observadas são tão pequenas que estão dentro do erro experimental. Na presença dos íões alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos que foram aqui estudados (Li(I), Na(I), K(I), Cs(I), Mg(II), Ca(II), La(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Er(III)) também não foi observado dentro do erro experimental nenhum efeito na emissão. A razão apontada para tal é a pouca afinidade entre a cadeia poliamínica e estes íões.

Embora seja necessário proceder a mais ensaios no sentido de determinar a possibilidade do uso do composto N2222L como quimiossensor em aplicações práticas, os resultados obtidos parecem apontar para que este composto poderia ser a pH 6,3 um quimiossensor da presença de vários íões de metais de transição por efeito de supressão da emissão, incluindo os íões Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Cr(III) e Fe(III). Poderá no entanto ser problemático o leque de íões ser tão grande. Uma possibilidade a estudar para tentar solucionar este problema poderia ser tornar a cadeia mais selectiva pela acidificação do meio. Provavelmente a pH 4,5 o composto apenas responderia aos íões Cu(II) e Hg(II), que são aqueles que têm constantes de complexação mais elevadas com o composto L2222L – efeito já observado com o composto A2222L na presença de íões Cu(II) e Ni(II) no Capítulo 6.

A pH 9,5 este composto também poderia ser usado para detectar Zn(II) e Cd(II) pelo efeito de aumento da emissão na presença destes íões. No entanto, a presença de Cu(II) e possivelmente outros íões que causam supressão da emissão e formam complexos mais estáveis que os dos íões Zn(II) e Cd(II) pode interferir no resultado observado, havendo assim situações onde não haveria aumento de emissão na presença destes íões.

## Capítulo 8: Interação entre compostos poliamínicos e ATP

### 8.1 Introdução

Devido à crescente tomada de consciência do importante papel que espécies aniónicas têm em diversos campos da química, diversos grupos de investigação focaram as suas investigações na detecção e quantificação de aniões.[9, 12, 39, 100-105]

Neste contexto, o reconhecimento de nucleótidos em geral e em solução aquosa em particular assume grande importância devido às suas múltiplas implicações ao nível da investigação em ciências biológicas, tendo por isso sido objecto de estudo por parte de diversos grupos de investigação.[39, 106-114]

Se quisermos construir um quimiossensor de modo a tentar atingir este objectivo, este deve incorporar uma unidade receptora onde ocorre a ligação do nucleótido, e uma unidade de sinalização que nos indique a ocorrência dessa ligação. No entanto, o facto de estarmos a trabalhar em solução aquosa impõe como competidor o próprio solvente, o qual limita a interação entre o nucleótido e o receptor através de forças como ligações de hidrogénio. São assim necessários receptores com características electrónicas e estéricas tais que os tornem capazes de fazer ligações com vários factores de contribuição em simultâneo, como atracções electrostáticas, formação de pontes de hidrogénio, e interações hidrofóbicas ou  $\pi$ - $\pi$ . [3, 38, 39, 107, 108, 115-119] Assim, receptores contendo grupos poliamónio e aromáticos podem ser adequados para a detecção de nucleótidos, uma vez que podem interagir com estes através de atracção de cargas com os seus grupos amónio positivamente carregados, por pontes de hidrogénio através dos grupos amina e amónio, bem como por interações hidrofóbicas e de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  com a base azotada (adenina no caso do ATP), desde que os fragmentos aromáticos que incorporam estejam na orientação correcta.[39, 115-117] Para além disto, os grupos aromáticos presentes nos receptores poderão também servir de unidade de sinalização para detectar e quantificar esta detecção através da sua fluorescência, cuja intensidade varia em função da presença da espécie a analisar.[39]

### 8.2 Resultados anteriores

Foram já levados a cabo estudos acerca da interação com nucleótidos dos compostos A323L, A2222L, A22222L, A22222A e A323, cujas estruturas podem ser vistas na Figura 8.1.[3, 38, 39]

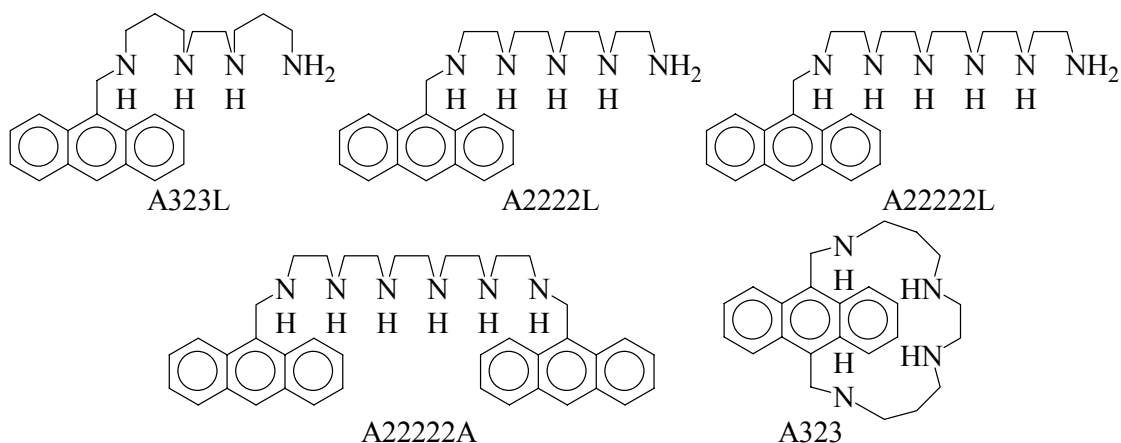


Figura 8.1: Compostos anteriormente estudados.[3, 38]

Neste trabalho, foram estudadas potenciométricamente e por  $^{31}\text{P}$  RMN as interações do composto A323L com os nucleótidos ATP, ADP e AMP (ver estruturas na Figura 8.2). Foram também estudadas potenciométricamente as interações dos compostos A2222L, A22222L e A22222A com ATP. Também se fizeram ensaios espectrofluorimétricos para verificar o comportamento dos compostos A323L e A323 na presença de ATP.[3, 38]

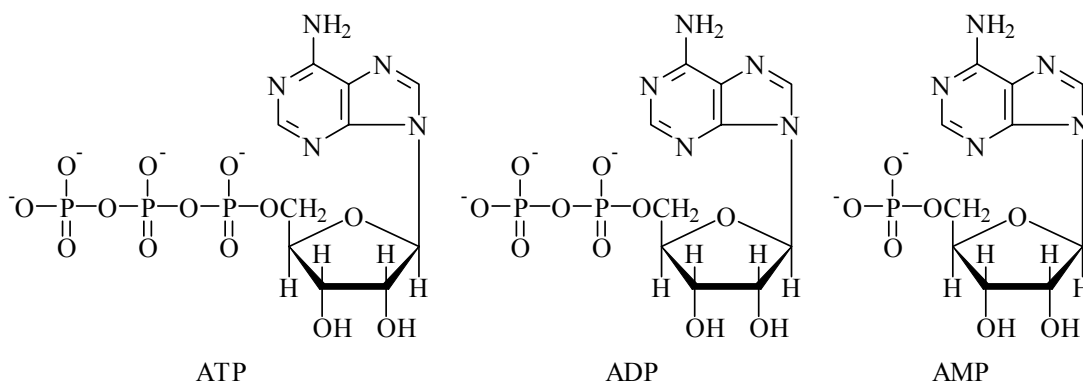


Figura 8.2: Estrutura dos nucleótidos ATP, ADP e AMP.

### 8.2.1 Estudos potenciométricos e de $^{31}\text{P}$ RMN

Relativamente aos ensaios levados a cabo com o composto A323L com ATP, ADP e AMP, concluiu-se que os aductos formados entre o nucleótido e o composto poliamínico eram sempre de estequiometria 1:1, através da análise das curvas de titulação potenciométricas e da variação dos desvios químicos de  $^{31}\text{P}$  RMN com a razão molar A323L-nucleótido a valores de pH fixos. Os graus de protonação dos aductos detectados variavam entre 1 e 6 nos aductos de A323L-ATP, entre 2 e 6 nos de A323L-ADP e entre 2 e 5 nos de A323L-AMP (ver Tabela

8.1). Os diagramas de distribuição de espécies mostram que os aductos A323L-ATP são as espécies predominantes numa vasta gama de pH, como se pode ver na Figura 8.3.[3, 38]

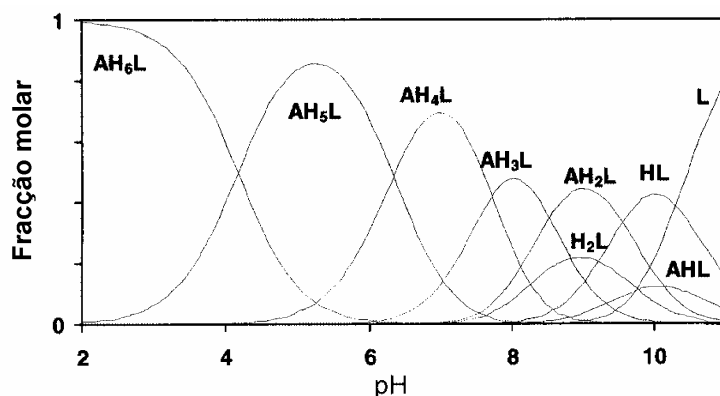


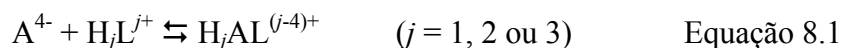
Figura 8.3: Titulação do composto A323L na presença de ATP: distribuição de fracções molares das várias espécies em solução. L = A323L, A = ATP, H = H<sup>+</sup>. [3, 38] (Adaptado)

Reacção	A = AMP <sup>2-</sup>	A = ADP <sup>3-</sup>	A = ATP <sup>4-</sup>
A + 2H + L ⇌ H <sub>2</sub> A	22,64(3)	22,36(5)	23,47(3)
A + 3H + L ⇌ H <sub>3</sub> A	30,61(2)	30,63(4)	31,99(3)
A + 4H + L ⇌ H <sub>4</sub> A	37,14(2)	37,84(3)	39,71(3)
A + 5H + L ⇌ H <sub>5</sub> A	42,19(2)	42,94(4)	46,05(3)
A + 6H + L ⇌ H <sub>6</sub> A	—	46,64(7)	50,22(4)
A + HL ⇌ HAL	—	—	3,1
A + H <sub>2</sub> L ⇌ H <sub>2</sub> AL	3,1	2,9	4,0
A + H <sub>3</sub> L ⇌ H <sub>3</sub> AL	3,5	3,5	4,8
HA + H <sub>2</sub> L ⇌ H <sub>3</sub> AL	5,1	5,0	6,3
A + H <sub>4</sub> L ⇌ H <sub>4</sub> AL	4,4	5,1	7,0
HA + H <sub>3</sub> L ⇌ H <sub>4</sub> AL	3,9	4,5	6,3
HA + H <sub>4</sub> L ⇌ H <sub>5</sub> AL	3,4	4,0	7,1
H <sub>2</sub> A + H <sub>4</sub> L ⇌ H <sub>6</sub> AL	—	3,8	7,2

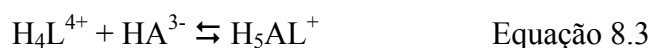
Tabela 8.1: Constantes de estabilidade cumulativas e representativas (log β, log K) para os sistemas ATP-L, ADP-L e AMP-L (L = A323L, H = H<sup>+</sup>, A = nucleótido) determinadas potenciométricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> de NaCl. As cargas foram omitidas para uma maior clareza. Os valores entre parêntesis são os desvios padrão para o último algarismo significativo.[38] As constantes de protonação do ligando A323L livre podem ser consultadas no Capítulo 2.

Uma vez que quer os diferentes receptores poliamínicos quer os próprios nucleótidos participam em diversos equilíbrios de protonação que muitas vezes se encontram sobrepostos, é necessário cuidado de modo a decidir quais são os equilíbrios que representam correctamente a formação do aducto. Por exemplo, no caso do ATP, tendo em conta as

constantes de protonação do ATP e do composto A323L, as espécies  $HAL^{3-}$ ,  $H_2AL^{2-}$  e  $H_3AL^-$  ( $L = A323L$ ,  $A = ATP$ ,  $H = H^+$ ) devem envolver a interação do ATP na sua forma completamente desprotonada ( $A^{4-}$ ) com as correspondentes formas protonadas do receptor ( $HL^+$ ,  $H_2L^{2+}$  ou  $H_3L^{3+}$ ), como indicado na Equação 8.1.[3, 38]



O mesmo raciocínio permite-nos inferir que a espécie  $H_6AL^{2+}$  é formada pela interação da forma completamente protonada do receptor  $H_4L^{4+}$  com a forma diprotonada do ATP ( $H_2A^{2-}$ ). As restantes duas espécies,  $H_5AL^+$  e  $H_4AL$ , são formadas numa zona de pH onde ocorre sobreposição de espécies, não sendo por isso possível estabelecer facilmente as espécies correctas que contribuem para a sua formação. Por exemplo,  $H_5AL^+$  pode ser formada através dos equilíbrios expostos nas Equações 8.2 e 8.3, com constantes de equilíbrio 8,7 e 7,1, respectivamente, ou a partir de ambas com uma participação parcial que depende do pH.[3, 38]



É assim difícil dizer qual o equilíbrio que melhor descreve a formação do aducto  $H_5AL^+$ , e deste modo qual vai ser o valor da constante de equilíbrio que descreve a sua formação. Esta análise e respectivas dificuldades podem estender-se a todos os sistemas onde ocorre sobreposição de equilíbrios de protonação de receptor e nucleótidos presentes quer neste estudo prévio quer no resto deste capítulo.[3, 38]

De modo a ultrapassar estas dificuldades, foi proposto um método baseado no cálculo dos diagramas de distribuição de espécies dos sistemas ternários (substrato A)-(substrato B)-(receptor) e das percentagens globais de espécies livres e complexadas em função do pH. Este método tem a vantagem de não requerer nenhuma assunção acerca do lugar onde os protões se ligam na espécie receptora e no substrato. Permite também comparar dois receptores pelo estabelecimento de relações de selectividade entre eles.[38, 120, 121]

Para um dado valor de pH, se conhecermos as quantidades totais de substrato livre ( $\Sigma[H_iA]$ ), de receptor livre ( $\Sigma[H_jL]$ ) e de aducto formado ( $\Sigma[H_{i+j}AL]$ ), pode-se definir uma “constante de estabilidade condicional efectiva” ( $K_{cond}$ ) através da Equação 8.4.[3, 38]

$$K_{cond} = \frac{\Sigma[H_{i+j}AL]}{\Sigma[H_iA] \cdot \Sigma[H_jL]} \quad \text{Equação 8.4}$$

Na Figura 8.4 estão apresentados os gráficos dos logaritmos das constantes de estabilidade condicionais efectivas em função do pH para os sistemas ATP-A323L, ADP-A323L e AMP-A323L.[3, 38]

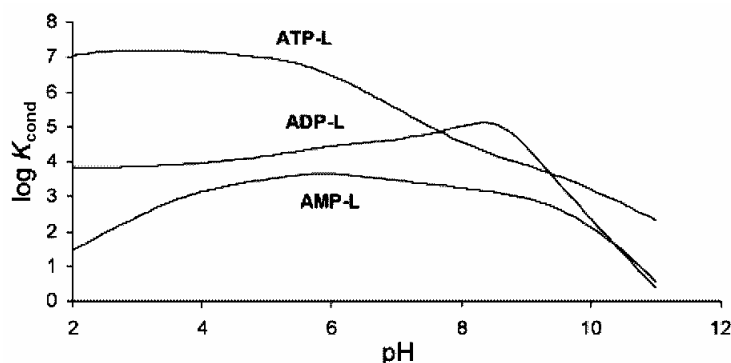


Figura 8.4: Constantes de estabilidade condicionais efectivas ( $K_{\text{cond}}$ ) em função do pH para os sistemas ATP-L, ADP-L e AMP-L (L = A323L).[3, 38]

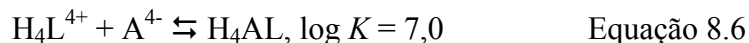
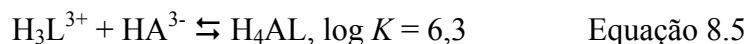
Na Figura 8.4 pode ver-se que as constantes de estabilidade condicionais efectivas do sistema ATP-A323L são claramente superiores às dos sistemas com ADP e AMP numa vasta gama de pH (2-7 e 10-11 relativamente a com ADP, e sempre relativamente a com AMP).[3, 38]

Calcularam-se “razões de selectividade” através do quociente das  $K_{\text{cond}}$ . Por exemplo, para o A323L e a pH 5 a razão de selectividade ATP/ADP é de aproximadamente 600 e a de ADP/AMP de 5. Isto permite comparações entre sistemas desde que as medidas sejam levadas a cabo nas mesmas condições experimentais.[3, 38]

Por outro lado, como as  $K_{\text{cond}}$  para o sistema ATP-A323L se encontram na gama de 2,7-7,2 unidades logarítmicas, todos os equilíbrios de formação de aductos cuja constante de formação esteja muito longe desta gama puderam ser descartados. Isto permitiu dizer, por exemplo, que o equilíbrio descrito pela Equação 8.2 não pode ser o responsável pela formação da espécie  $\text{H}_5\text{AL}^+$ , uma vez que a sua constante de equilíbrio é de 8,7. Com efeito, no intervalo pH onde ela é dominante (pH 4-6) o logaritmo da  $K_{\text{cond}}$  não é maior do que 7,2. Assim, o equilíbrio responsável pela sua formação deveria ser o da Equação 8.3 ( $K = 7,1$ ), confirmando que as espécies  $\text{HA}^{3-}$  e  $\text{LH}_4^{4+}$  são as responsáveis pela formação do aducto  $\text{H}_5\text{AL}^+$ . [3, 38]

A extensão desta análise aos outros sistemas aqui estudados permitiu escolher os equilíbrios apresentados no final da Tabela 8.1 como aqueles que descrevem correctamente a formação dos respectivos aductos. Verificou-se a presença de casos onde é necessário recorrer a dois equilíbrios para definir a formação dos aductos. Por exemplo, para explicar a formação

a espécie  $H_4AL$  ( $L = A323L$ ,  $A = ATP^{4-}$ ) foi necessário recorrer a dois equilíbrios (ver Equações 8.5 e 8.6). A participação de cada um deles varia através da gama de pH na qual os aductos existem em solução.



Também se fizeram estudos análogos com os compostos A2222L, A22222L e A22222A, cujos resultados podem ser consultados na Tabela 8.2. Ao contrário do esperado, verificaram-se afinidades para o ATP semelhantes, apesar dos diferentes comprimentos das cadeias poliamínicas, como se pode verificar na Figura 8.5.[38]

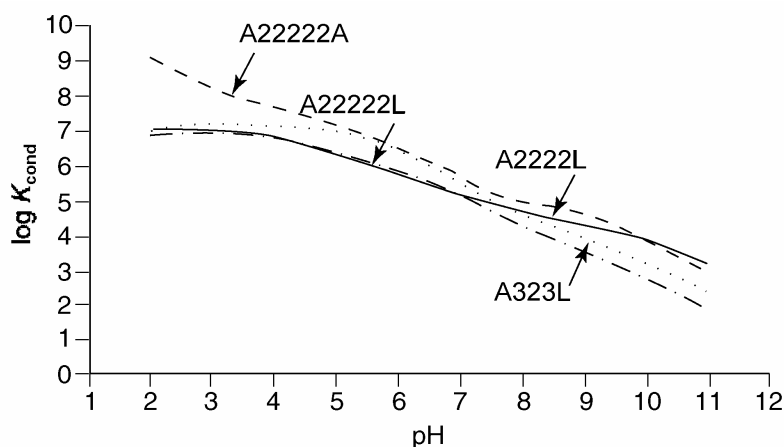


Figura 8.5: Constantes de estabilidade condicionais efectivas em função do pH para os sistemas A323L-ATP, A2222L-ATP, A22222L-ATP e A22222A-ATP.

Reacção	A2222L	A22222L	A22222A
$A + H + L \rightleftharpoons HAL$	14,22(3)	12,9(1)	13,00(2)
$A + 2H + L \rightleftharpoons H_2AL$	23,70(3)	22,74(3)	21,88(2)
$A + 3H + L \rightleftharpoons H_3AL$	32,24(2)	31,76(3)	30,10(2)
$A + 4H + L \rightleftharpoons H_4AL$	39,32(2)	39,88(2)	37,50(2)
$A + 5H + L \rightleftharpoons H_5AL$	45,22(2)	46,65(2)	44,07(2)
$A + 6H + L \rightleftharpoons H_6AL$	49,49(2)	51,98(3)	49,30(3)
$A + 7H + L \rightleftharpoons H_7AL$	52,50(2)	55,80(3)	53,21(3)
$A + 8H + L \rightleftharpoons H_8AL$	—	58,00(5)	55,95(3)
$A + 9H + L \rightleftharpoons H_9AL$	—	—	58,97(9)
$A + HL \rightleftharpoons HAL$	3,95	2,92	3,97
$A + H_2L \rightleftharpoons H_2AL$	4,27	3,51	4,63
$A + H_3L \rightleftharpoons H_3AL$	4,98	4,11	5,26
$HA + H_2L \rightleftharpoons H_3AL$	6,43	6,15	6,47
$A + H_4L \rightleftharpoons H_4AL$	7,1	5,5	6,59
$HA + H_3L \rightleftharpoons H_4AL$	5,68	5,85	6,28
$A + H_5L \rightleftharpoons H_5AL$	9,9	8,1	9,09
$HA + H_4L \rightleftharpoons H_5AL$	6,62	5,93	6,78
$H_2A + H_3L \rightleftharpoons H_5AL$	7,7	8,7	8,97
$HA + H_5L \rightleftharpoons H_6AL$	7,79	7,04	7,94
$H_2A + H_4L \rightleftharpoons H_6AL$	7,01	7,38	8,13
$HA + H_6L \rightleftharpoons H_7AL$	—	8,53	—
$H_2A + H_5L \rightleftharpoons H_7AL$	6,92	6,98	7,97

Tabela 8.2: Constantes de estabilidade cumulativa e representativas ( $\log \beta$ ,  $\log K$ ) para os sistemas A2222L-ATP, A22222L-ATP e A22222A-ATP determinadas potenciométricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> de NaCl. As cargas foram omitidas para uma maior clareza. Os valores entre parêntesis são os desvios padrão para o último algarismo significativo.[38] As constantes de protonação dos ligandos livres podem ser consultadas no Capítulo 2.

## 8.2.2 Estudos espectrofluorimétricos e espectrofotométricos

Foram efectuados estudos espectrofotométricos e espectrofluorimétricos do comportamento dos ligandos A323L, A22222A, A323 na presença de ATP.[3, 38]

Os espectros de absorção obtidos para o composto A22222A na presença de ATP apresentavam um desvio para o azul de 3 nm quando se adicionou ATP a pH ácido. Já os respectivos espectros de emissão apresentaram um desvio para o vermelho de cerca de 3 nm e supressão de emissão. Observações análogas foram feitas em outros estudos anteriores envolvendo bases nucleotídicas e compostos com antraceno, tendo sido atribuídas a interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre essas estruturas.[3]

Representando a intensidade de emissão em função do pH para os sistemas de cadeias poliamínicas lineares A323L-ATP e A22222A-ATP (Figura 8.6) obtiveram-se curvas em

forma de sino, onde a emissão de fluorescência apareceu suprimida para valores de pH baixos, recupera a pH moderadamente ácido e foi novamente suprimida até que finalmente desaparece a pH básico. Este comportamento pode ser interpretado com base nas diferentes espécies formadas em solução e no comportamento luminescente do receptor livre.[3, 38]

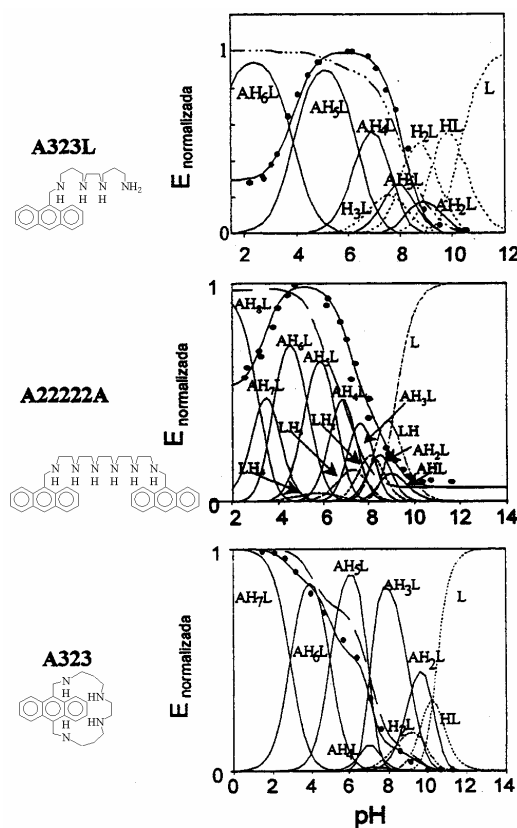


Figura 8.6: Curvas de titulação espectrofluorimétrica dos compostos A323L, A22222A e A323: na ausência de ATP (-----); na presença de ATP (●); distribuição de fracções molares das espécies em solução: Aductos (—); Ligando não complexado (.....). L = ligando não protonado, A =  $\text{ATP}^{4-}$ , H =  $\text{H}^+$ . A linearidade da emissão de fluorescência com a concentração foi verificada numa gama de concentração entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  mol.dm<sup>-3</sup>. [3, 38]

Neste estudo, as titulações espectrofluorimétricas do composto A323L livre permitiram determinar que  $\text{H}_4\text{L}^{4+}$  e  $\text{H}_3\text{L}^{3+}$  (L = A323L) eram as únicas espécies emissivas. Na presença de ATP, estas espécies continuavam a emitir independentemente do facto de estarem livres em solução ou complexadas, com excepção do aducto  $\text{H}_6\text{AL}^{2+}$  (A = ATP), formado a partir da forma totalmente protonada do receptor ( $\text{H}_4\text{L}^{4+}$ ) e a forma diprotonada do ATP ( $\text{A}^{2-}$ ), onde ocorria supressão de emissão. Um raciocínio análogo foi efectuado para o A22222A.[3, 38]

Já no caso do composto cíclico A323 não se observou supressão de emissão devida à adição de ATP a pH ácido, como pode ser visto na Figura 8.6.[3, 38]

Foram também efectuadas titulações de emissão em função da concentração de ATP para os ligandos A323L e A2222A com vista a confirmar a estequiometria do complexo e à determinação de constantes de estabilidade,  $K_s$ , através da Equação 8.7.[122]

$$I = I_0 + \frac{I_{\text{lim}} - I_0}{2C_0} \cdot \left\{ C_0 + C_s + \frac{1}{K_s} - \sqrt{\left( C_0 + C_s + \frac{1}{K_s} \right)^2 - 4 \cdot C_0 \cdot C_s} \right\} \quad \text{Equação 8.7}$$

onde  $I_0$  e  $I_{\text{lim}}$  representam, respectivamente, as intensidades de emissão de fluorescência do receptor livre e completamente complexo (obtida na presença de largo excesso de nucleótido),  $C_0$  a concentração do receptor e  $C_s$  a concentração do nucleótido. Esta equação foi derivada pelo grupo do Prof. Jean-Marie Lehn para complexos de estequiometria 1:1.[122]

A Equação 8.7 pode ser facilmente rearranjada na Equação 8.8, com base na qual foram calculadas as constantes de estabilidade  $K_s$  (ver Figura 8.7).

$$I = I_0 + \frac{I_{\text{lim}} - I_0}{2} \cdot \left\{ 1 + \frac{C_s}{C_0} + \frac{1}{C_0 \cdot K_s} - \sqrt{\left( 1 + \frac{C_s}{C_0} + \frac{1}{C_0 \cdot K_s} \right)^2 - 4 \cdot \frac{C_s}{C_0}} \right\} \quad \text{Equação 8.8}$$

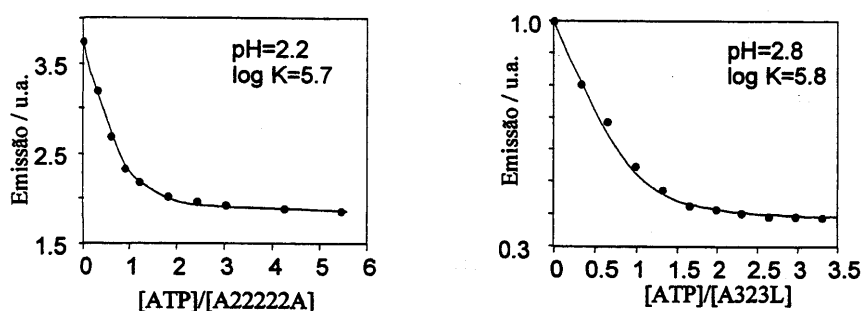


Figura 8.7: Gráficos de intensidade de emissão de fluorescência em função de  $[ATP]/[L]$ . [3]

Tendo em conta estes dados, concluiu-se que ocorre uma supressão de emissão acentuada abaixo de pH 4, que foi interpretada como resultante de uma interação de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre a unidade de antraceno do receptor e o fragmento de adenina do ATP induzido pela carga de ambos a estes valores de pH. O facto de a espécie monoprotonada de ATP não proporcionar este efeito de supressão foi interpretado como resultante de neste caso ocorrer uma ancoragem diferente da cadeia trifosfato do  $HATP^{3-}$  ao fragmento poliamónio e isso alterar a disposição relativa das unidades aromáticas em ambas as moléculas, impedindo assim que ocorra uma interação de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  eficiente (Figura 8.8). [3, 38]

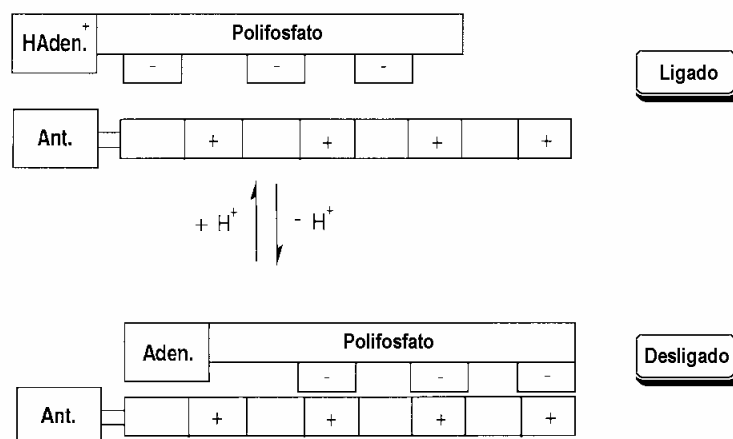


Figura 8.8: Alteração da disposição relativa da ancoragem do ATP ao ligando A323L pelo pH. A pH ácido, os grupos aromáticos de ambas as moléculas estão sobrepostos, ocorrendo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e consequente supressão de emissão (posição “Ligado”). A pH menos ácido, altera-se a sua disposição relativa e deixa de haver supressão de emissão resultante da presença de ATP (posição “Desligado”).

Estudou-se também o comportamento do ADP, AMP e adenina na presença de A323L, tendo-se observado que apenas o primeiro produz um efeito de supressão da emissão mas com uma constante de estabilidade mais baixa,  $\log K_s = 3,7$  a pH 2,2.[3, 38]

Concluiu-se que a topologia molecular do receptor é um ponto chave na ocorrência de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , já que nas experiências feitas com o composto A323 não se observou supressão de emissão, ainda que parecesse haver interação entre este composto e o ATP. Por outro lado, observou-se em ligandos que contêm os mesmos grupos aromáticos mas cadeias poliamínicas diferentes (A2222L e A22222L) efeitos de supressão de emissão semelhantes, com constantes de associação muito próximas (A2222L:  $\log K_s = 5,6$ ; A22222L:  $\log K_s = 5,4$ , ambas a pH 2,2). Assim, concluiu-se que as constantes obtidas não eram afectadas pelo tamanho e número de grupos amina da cadeia mas apenas pelo arranjo molecular do receptor. Verificou-se também que as constantes obtidas eram semelhantes às obtidas por Lehn e colaboradores para a interação do ATP e outros nucleotídeos com os seus receptores baseados em bis(fenantrídeo).[3, 38]

Pela semelhança entre as constantes obtidas a pH ácido para a ligação do ATP com todos os receptores, juntamente com a ausência de efeitos significativos para estudos análogos com o AMP e a adenina, concluiu-se que a obtenção de efeitos de supressão de emissão de fluorescência significativos requerem: (i) Um certo grau de ancoragem/fixação da cadeia polifosfato do ATP pelos fragmentos poliamónio do receptor e (ii) uma complementaridade topológica dos intervenientes.[3, 38]

Tentou-se também analisar o sistema A323L-ATP do ponto de vista de analogia com sistemas lógicos, de uma forma semelhante à feita no Capítulo 6. Usaram-se como sinais de entrada a  $[H^+]$  e a  $[ATP]$  e como sinal de saída a emissão a 419 nm. Considerou-se na entrada  $[H^+]$  o nível 0 a  $5 < \text{pH} < 8$  e o nível 1 a  $\text{pH} \approx 2$ ; na entrada  $[ATP]$  o nível 0 na ausência deste e o nível 1 na presença de um ligeiro excesso de ATP; na saída ( $I_{419}$ ) o nível 0 quando a intensidade de emissão relativamente à intensidade de emissão a pH 2 na ausência de ATP é  $< 0,4$  e o nível 1 quando é  $> 0,8$ . Construiu-se assim uma tabela da verdade (Tabela 8.3) que correspondia à função lógica da porta lógica NAND.[3, 38]

Sinais de entrada		Sinal de saída
$[H^+]$	$[ATP]$	$I_{419}$
0	0	1
0	1	1
1	0	1
1	1	0

Tabela 8.3: Tabela da verdade do sistema A323L-ATP, correspondendo à função lógica da porta lógica NAND.[3, 38]

## 8.3 Resultados obtidos e sua discussão

### 8.3.1 Compostos estudados

Os estudos anteriores descritos no Sub-capítulo 8.2 foram aprofundados e alargados aos ligandos representados na Figura 8.9.

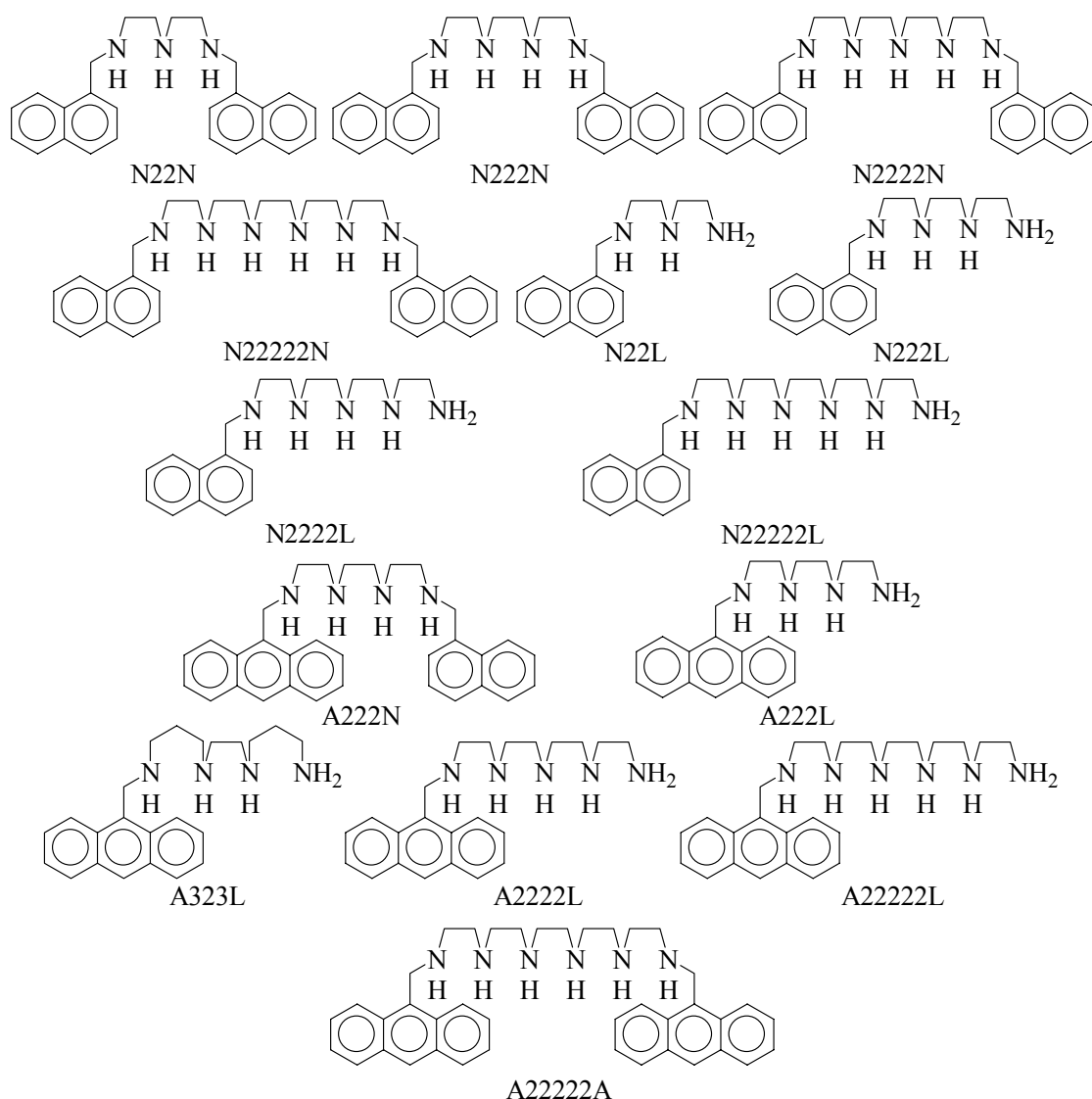


Figura 8.9: Estruturas dos compostos estudados neste capítulo.

### 8.3.2 Estudos de especiação

Foram levados a cabo estudos de especiação por potenciometria pelo grupo de investigação do Prof. Enrique García-España na Universidade de Valência, Espanha.

Na Tabela 8.4 estão representadas as constantes de protonação dos compostos N222L e N222N na ausência de ATP e do próprio ATP na presença de NaCl 1 M, juntamente com as do ATP em NaCl 0,15 M. São também repetidas, para facilitar a consulta, as constantes de protonação em NaCl 0,15 M do N222L e N222N anteriormente apresentadas no Capítulo 3.[39]

[NaCl]	N222N		N222L		ATP	
	0,15 M	1 M	0,15 M	1 M	0,15 M	1 M
$L + H \rightleftharpoons HL$	9,12(2)	9,55(3)	9,68(1)	9,84(2)	6,67(1)	6,19(2)
$HL + H \rightleftharpoons H_2L$	8,22(2)	8,55(3)	8,73(1)	9,17(2)	4,11(2)	4,18(2)
$H_2L + H \rightleftharpoons H_3L$	6,01(3)	6,66(3)	6,26(2)	6,90(3)	< 2	> 2
$H_3L + H \rightleftharpoons H_4L$	3,18(3)	4,32(6)	3,25(3)	3,97(4)	-	-
$L + 4 H \rightleftharpoons H_4L$	26,53	29,07	27,92	29,87	-	-

Tabela 8.4: Logaritmos das constantes de protonação passo a passo dos ligandos N222N e N222L e do ATP determinadas em NaCl 0,15 M e 1 M. As cargas das espécies nos equilíbrios estão omitidas para uma maior clareza. L = ligando poliamínico ou ATP nas formas completamente desprotonadas; H = H<sup>+</sup>. [3, 38]

Na Tabela 8.5 estão apresentadas as constantes de estabilidade para a interação com ATP de receptores bicromofóricos, e na Tabela 8.6 de receptores monocromofóricos. Estes valores foram determinados a 298,1 K e usando como electrólito suporte NaCl 0,15 M, excepto num ensaio efectuado com os receptores N222N e N222L em NaCl 1 M, com fim de estudar a influência da concentração do electrólito de suporte.

Reacção	N22N	N222N	N222N NaCl 1 M	N2222N	N22222N	A222N
$A + H + L \rightleftharpoons HAL$	11,61(9)	13,49(3)	13,42(3)	13,36(1)	13,74(9)	13,61(2)
$A + 2H + L \rightleftharpoons H_2AL$	20,05(4)	22,25(3)	22,38(3)	22,30(1)	23,04(5)	21,93(3)
$A + 3H + L \rightleftharpoons H_3AL$	26,96(5)	29,88(4)	29,76(4)	30,45(1)	31,58(6)	29,44(3)
$A + 4H + L \rightleftharpoons H_4AL$	31,80(5)	35,98(4)	35,52(4)	37,39(1)	39,45(5)	35,55(3)
$A + 5H + L \rightleftharpoons H_5AL$	35,54(5)	40,51(4)	40,35(5)	43,03(1)	46,22(5)	40,14(4)
$A + 6H + L \rightleftharpoons H_6AL$	-	43,55(5)	43,79(5)	47,05(1)	51,87(6)	43,46(4)
$A + 7H + L \rightleftharpoons H_7AL$	-	-	-	50,01(1)	55,99(6)	-
$A + 8H + L \rightleftharpoons H_8AL$	-	-	-	-	59,06(8)	-
$A + HL \rightleftharpoons HAL$	3,2	4,4	3,9	4,0	3,9	4,8
$A + H_2L \rightleftharpoons H_2AL$	3,9	4,9	4,3	4,4	4,4	5,1
$A + H_3L \rightleftharpoons H_3AL$	7,0	6,5	5,0	5,2	4,8	6,7
$A + H_4L \rightleftharpoons H_4AL$	-	-	-	-	6,0	-
$HA + H_2L \rightleftharpoons H_3AL$	4,1	5,9	5,5	5,9	6,3	6,0
$HA + H_3L \rightleftharpoons H_4AL$	5,1	6,0	4,6	5,4	6,0	6,1
$H_2A + H_2L \rightleftharpoons H_4AL$	4,8	-	-	-	-	-
$HA + H_4L \rightleftharpoons H_5AL$	-	-	5,1	6,3	6,1	7,4
$H_2A + H_3L \rightleftharpoons H_5AL$	4,8	6,4	5,2	7,0	-	6,6
$HA + H_5L \rightleftharpoons H_6AL$	-	-	-	7,6	7,3	-
$H_2A + H_4L \rightleftharpoons H_6AL$	-	6,3	4,4	6,2	7,7	6,6
$H_2A + H_5L \rightleftharpoons H_7AL$	-	-	-	6,5	7,3	-
$H_2A + H_6L \rightleftharpoons H_8AL$	-	-	-	-	8,2	-

Tabela 8.5: Constantes de estabilidade ( $\log \beta$ ,  $\log K$ ) para a interação dos receptores bicromofóricos N22N, N222N, N2222N, N22222N e A222N determinadas potenciométricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> de NaCl, salvo indicação em contrário. Nos

equilíbrios, as cargas foram omitidas para uma maior clareza. Os valores entre parêntesis são os desvios padrão para o último algarismo significativo.[39] As constantes de protonação dos ligandos livres podem ser consultadas nos Capítulos 3 e 5.

Reacção	N22L	N222L	N222L NaCl 1 M	A222L	N2222L	N22222L
$A + H + L \rightleftharpoons HAL$	13,39(2)	12,82(3)	-	13,6(1)	13,36(4)	13,5(1)
$A + 2H + L \rightleftharpoons H_2AL$	22,33(2)	22,17(2)	22,33(3)	23,27(5)	22,69(3)	23,37(4)
$A + 3H + L \rightleftharpoons H_3AL$	29,23(2)	29,91(2)	30,05(3)	31,23(5)	31,21(3)	32,39(5)
$A + 4H + L \rightleftharpoons H_4AL$	34,05(3)	36,10(2)	35,86(4)	37,50(5)	38,25(3)	40,71(3)
$A + 5H + L \rightleftharpoons H_5AL$	37,60(3)	40,48(3)	40,41(5)	41,98(5)	43,81(3)	47,58(3)
$A + 6H + L \rightleftharpoons H_6AL$	-	43,75(3)	43,58(3)	45,20(5)	47,73(3)	52,88(4)
$A + 7H + L \rightleftharpoons H_7AL$	-	-	-	-	50,58(5)	56,51(5)
$A + 8H + L \rightleftharpoons H_8AL$	-	-	-	-	-	58,9(1)
$A + HL \rightleftharpoons HAL$	3,6	3,1	-	3,4	3,7	3,0
$A + H_2L \rightleftharpoons H_2AL$	4,3	3,8	3,3	4,3	3,9	3,5
$A + H_3L \rightleftharpoons H_3AL$	-	5,2	4,1	6,2	4,5	3,7
$HA + H_2L \rightleftharpoons H_3AL$	4,5	4,8	4,8	5,6	5,8	5,9
$A + H_4L \rightleftharpoons H_4AL$	-	-	-	-	6,5	4,6
$HA + H_3L \rightleftharpoons H_4AL$	5,4	5,2	3,3	6,1	4,9	5,4
$H_2A + H_2L \rightleftharpoons H_4AL$	5,2	6,9	-	-	-	-
$A + H_5L \rightleftharpoons H_5AL$	-	-	-	-	-	6,2
$HA + H_4L \rightleftharpoons H_5AL$	-	5,9	4,3	7,6	5,4	4,8
$H_2A + H_3L \rightleftharpoons H_5AL$	4,9	5,0	4,1	6,1	6,4	-
$HA + H_5L \rightleftharpoons H_6AL$	-	-	-	-	6,6	4,8
$H_2A + H_4L \rightleftharpoons H_6AL$	-	5,1	3,3	6,7	5,2	6,0
$H_2A + H_5L \rightleftharpoons H_7AL$	-	-	-	-	5,4	4,4
$H_2A + H_6L \rightleftharpoons H_8AL$	-	-	-	-	-	4,4

Tabela 8.6: Constantes de estabilidade ( $\log \beta$ ,  $\log K$ ) para a interacção dos receptores bicromofóricos N22L, N222L, A222L, N2222L e N22222L determinadas potenciométricamente a 298,1 K e 0,15 mol·dm<sup>-3</sup> de NaCl, salvo indicação em contrário. Nos equilíbrios, as cargas foram omitidas para uma maior clareza. Os valores entre parêntesis são os desvios padrão para o último algarismo significativo.[39] As constantes de protonação dos ligandos livres podem ser consultadas nos Capítulos 3 e 5.

Verifica-se que o electrólito suporte influencia as constantes de protonação do receptor. Isto é natural, uma vez que a sua concentração tem de ser em largo excesso relativamente à concentração das substâncias a analisar de modo a que a força iónica seja mantida constante. Assim, o anião do electrólito suporte irá sempre interferir com a espécie aniónica em estudo. Tendo isto em conta, nos estudos potenciométricos aqui realizados, a força iónica foi em geral mantida constante usando como electrólito suporte NaCl 0,15 M, de modo a permitir a

comparação entre os vários sistemas e com outros estudados nas mesmas condições experimentais.

De modo a estudar a influência da força iónica nas constantes de estabilidade, fizeram-se estudos dos compostos N222N, N222L e ATP em NaCl 0,15 M e 1 M. Verificou-se que as constantes de protonação passo-a-passo dos receptores livres aumentaram com o aumento da força iónica, ao passo que as do ATP diminuíram (Tabela 8.4). Por sua vez, as constantes de associação ATP-receptor em geral diminuem significativamente quando a força iónica aumenta (ver Tabelas 8.5 e 8.6). Isto reflecte claramente o efeito competitivo exercido pelas iões  $\text{Cl}^-$  na complexação entre o ATP e o receptor. Apesar desta interferência, o uso de electrólito suporte e força iónica é relevante, quer devido a uma maior solubilidade dos receptores, quer pela similaridade com a força iónica encontrada em tecidos biológicos.[39]

O critério de escolha dos equilíbrios apresentados nas Tabelas 8.5 e 8.6 como aqueles responsáveis pela formação dos aductos ATP-ligando foi, tal como descrito no Sub-capítulo 8.2.1, o cálculo de constantes condicionais efectivas  $K_{\text{cond}}$ , usando as quantidades totais de aducto, ligando livre e ATP livre (Equação 8.4). Estas quantidades são obtidas a partir dos diagramas de distribuição de espécies calculados com base nas titulações potenciométricas.[39]

Na Figura 8.10 a) e b) estão representados os gráficos dos logaritmos das constantes condicionais em função do pH para os receptores bi- e monocromofóricos de naftaleno, respectivamente. Verifica-se que apesar de os bicromofóricos possuírem constantes maiores do que os correspondentes monocromofóricos, as variações em ambas as séries não são iguais. Para os receptores bicromofóricos, a sequência mostra as suas constantes máximas para a hexamina N22222N, enquanto que nos ligandos monocromofóricos a interação máxima é para a pentamina N2222L. Uma possível explicação para esta variação pode estar em arranjos conformacionais diferentes adoptados por ambos os tipos de receptores.[39]

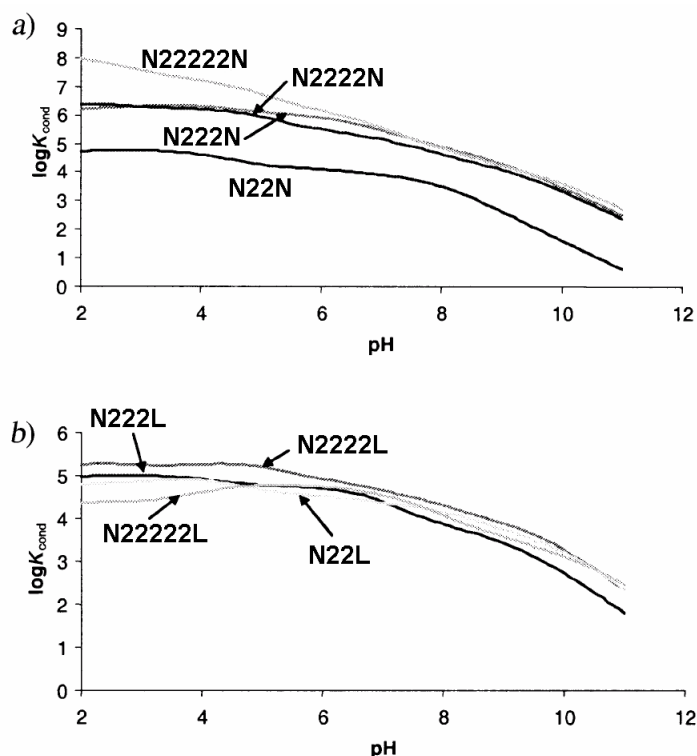


Figura 8.10: Gráficos dos logaritmos das constantes condicionais efectivas  $K_{\text{cond}}$  para a interacção do ATP com: a) Compostos com 2 grupos naftaleno (N22N, N222N, N2222N e N22222N); b) Compostos com 1 grupo naftaleno (N22L, N222L, N2222L e N22222L). Todos os sistemas foram calculados para  $[\text{Receptor}] = [\text{ATP}] = 10^{-3}$  M e em NaCl 0,15 M.[39]

Assim, apesar de interacções entre cargas eléctricas parecerem ser os factores mais importantes a regular a magnitude das interacções, a Figura 8.10, que se acabou de discutir, e os dados nas Tabelas 8.5 e 8.6 mostram que outros factores, como as interacções de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , têm de ser considerados. De modo a clarificar este ponto, pode ver-se na Figura 8.11 a comparação das  $K_{\text{cond}}$  das tetraminas N222N, N222L, A222N e A222L.

Em primeiro lugar, é possível observar que nas mesmas condições os compostos N222N (com 2 grupos naftaleno), A222N (com 1 grupo antraceno e 1 grupo naftaleno) e A222L (apenas 1 grupo antraceno) possuem  $K_{\text{cond}}$  semelhantes em toda a gama de pH considerada. No entanto, o receptor N222L, com apenas 1 grupo naftaleno, apresenta uma interacção com ATP muito mais reduzida. O facto de os compostos bicromofóricos N222N e A222N apresentarem afinidades semelhantes para o ATP parece apontar para uma disposição do tipo sanduíche com o anel adenina entre os dois anéis aromáticos do receptor, com uma distância de cada anel aromático que depende da flexibilidade conformacional do receptor.[39]

Na Figura 8.11 é também possível verificar, por comparação das curvas do sistema N222N-ATP em NaCl 0,15 M e 1 M, que  $K_{\text{cond}}$  em NaCl 1 M é inferior, o que confirma a competição entre os iões  $\text{Cl}^-$  e o ATP pelo receptor anteriormente mencionada.[39]

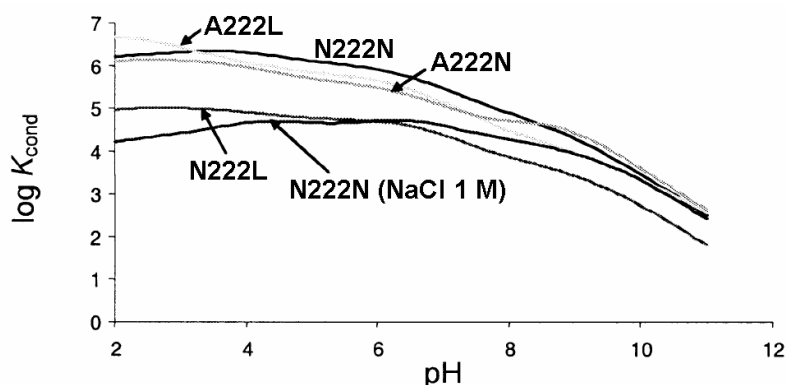


Figura 8.11: Gráficos dos logaritmos das constantes condicionais efectivas  $K_{\text{cond}}$  para a interação do ATP com as tetraminas N222N, N222L, A222N e A222L. Todos os sistemas foram estudados com  $[\text{Receptor}] = [\text{ATP}] = 10^{-3}$  M e em NaCl 0,15 M, excepto no caso do receptor N222N indicado, onde  $[\text{NaCl}] = 1$  M.[39]

### 8.3.3 Estudos de RMN

De modo a compreender a natureza da interação do ATP com os diferentes receptores, foram levados a cabo pelo grupo de investigação do Prof. Enrique García-España estudos de alguns destes sistemas por  $^1\text{H}$  RMN e  $^{31}\text{P}$  RMN.

Todos os sistemas mono e bicromofóricos mostram, após a interação com ATP, desvios significativos para campos mais altos dos sinais de  $^1\text{H}$  RMN dos prótons H-C(2) e H-C(8) do grupo adenina, do próton anomérico H-C(1') do açúcar, e dos prótons dos grupos naftaleno e antraceno. Na Figura 8.12 estas alterações estão exemplificadas no caso do composto N222L a pH 6 (ver estruturas na Figura 8.13).

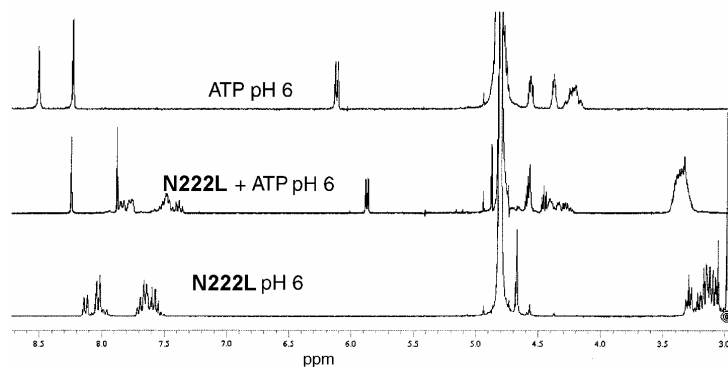


Figura 8.12: Espectros de  $^1\text{H}$  RMN em  $\text{D}_2\text{O}$  dos sistemas ATP, N222L e ATP-N222L adquiridos a pH 6.[39]

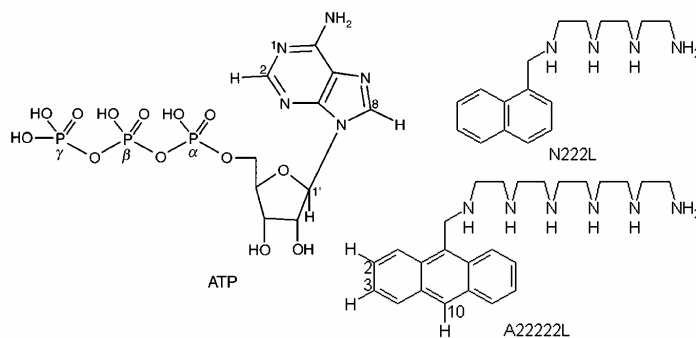


Figura 8.13: Estruturas dos compostos N222L, A22222L e do ATP. Estão destacados os prótons e átomos de fósforo mais importantes nas análises dos espectros de RMN.

Na Tabela 8.7 podem ser vistas as alterações observadas nos desvios químicos ( $\Delta\delta = \delta_{\text{complexado}} - \delta_{\text{livre}}$ ) para os sinais dos prótons H-C(2), H-C(8) e H-C(1') do ATP nos sistemas N222L·ATP, N22222L·ATP, A22222L·ATP e A323L·ATP (razão molar receptor:ATP 1:1) em vários valores de pH. Verifica-se uma variação de desvios químicos em toda a janela de pH onde ocorre interação, como está representado na Figura 8.14 para o sistema N222L·ATP. Por outro lado, estas alterações são maiores com os receptores que contêm grupos antraceno (A22222L) do que os que têm grupos naftaleno (N22222L). Experiências de  $^1\text{H}$  RMN por efeito Overhauser nuclear (NOE<sup>16</sup>) levadas a cabo com o receptor monocromofórico A22222L mostram um intenso efeito NOE entre H-C(10) do antraceno e o H-C(2) do ATP, bem como um efeito menos intenso com o H-C(8) do ATP (ver estruturas na Figura 8.13). Além disto, os prótons H-C(2) e H-C(3) do antraceno dão um efeito NOE moderado com o H-C(2) do ATP. Estas interações permitiram propor um modelo para a ancoragem inicial entre o ATP e o receptor A22222L que está exposto na Figura 8.15. Forças electrostáticas e interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  contribuem para a grande estabilidade do aducto neste tipo de sistema.[39, 115-119, 123-126]

<sup>16</sup> Sigla que significa, em Inglês, Nuclear Overhauser Effect.

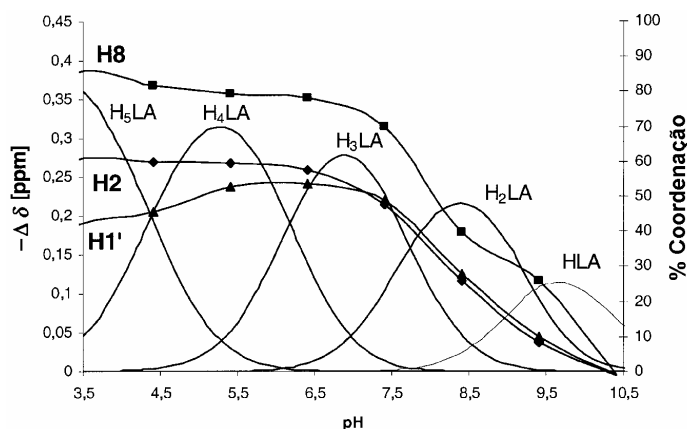


Figura 8.14: Variação com o pH das diferenças de desvios químicos  $[-\Delta\delta \text{ (ppm)} = -(\delta_{\text{complexado}} - \delta_{\text{livre}})]$  observadas nos sinais H-C(2) (= H2), H-C(8) (=H8) e H-C(1') (= H1') do ATP na interação com o composto N222L (ver Figura 8.12).; Diagrama de distribuição de frações molares das espécies em equilíbrio no sistema N222L·ATP.[39]

O facto de os receptores com cromóforos antraceno apresentarem maiores constantes na interação com ATP do que os restantes pode dever-se ao facto de que o ambiente local mais hidrofóbico do grupo antraceno favorecer as interações  $\pi$ - $\pi$ , bem como interações electrostáticas e ligações de hidrogénio.[39]

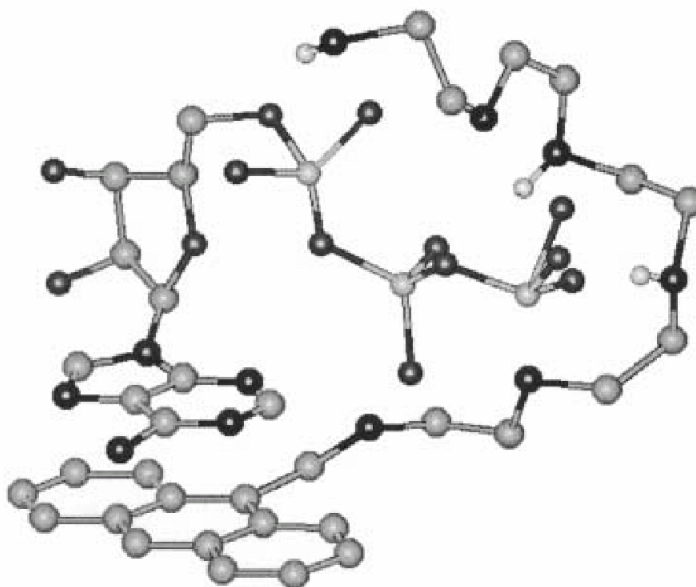


Figura 8.15: Modelo proposto para a interação A22222L·ATP.

	pH	H-C(2) (ATP)	H-C(8) (ATP)	H-C(1') (ATP)
ATP·N222L	2,0	-0,21	-0,29	-0,13
	3,0	-0,27	-0,38	-0,19
	4,0	-0,27	-0,37	-0,21
	5,0	-0,27	-0,36	-0,24
	6,0	-0,26	-0,35	-0,24
	7,0	-0,22	-0,31	-0,22
	8,0	-0,12	-0,18	-0,12
	9,0	-0,04	-0,12	-0,04
	10,0	-0,01	0,00	0,00
ATP·N22222L	2,16	-0,26	-0,34	-0,20
	3,03	-0,28	-0,38	-0,22
	4,0	-0,34	-0,42	-0,28
	5,09	-0,32	-0,40	-0,30
	6,06	-0,31	-0,39	-0,30
	6,85	-0,27	-0,35	-0,27
	8,01	-0,26	-0,33	-0,25
	8,97	-0,19	-0,26	-0,19
	10,0	-0,11	-0,16	-0,10
ATP·A22222L	2,16	-0,45	-0,46	-0,31
	3,03	-0,46	-0,52	-0,34
	4,0	-0,43	-0,52	-0,34
	5,09	-0,42	-0,52	-0,39
	6,06	-0,36	-0,46	-0,36
	6,84	-0,32	-0,42	-0,32
	8,01	-0,30	-0,38	-0,29
	8,97	-0,22	-0,30	-0,22
	10,0	-0,22	-0,30	-0,22
ATP·A323L	2,0	-0,48	-0,47	-0,42
	3,11	-0,63	-0,65	-0,56
	6,08	-0,53	-0,58	-0,52
	8,31	-0,55	-0,52	-0,42
	8,87	-0,33	-0,41	-0,33
ATP·A222L	3,1	-0,63	-0,71	-0,40
ATP·A222N	3,1	-0,39	-0,51	-0,26

Tabela 8.7: Alterações nos desvios químicos [ $\Delta\delta$  (ppm) =  $\delta_{\text{complexado}} - \delta_{\text{livre}}$ ] observadas pela interação do ATP com as poliaminas N222L, N22222L, A22222L e A323L na razão molar receptor:ATP 1:1.[39]

Fizeram-se também estudos de  $^{31}\text{P}$  RMN. É sabido que os sinais do ATP são desviados para campos mais baixos quando se dá a protonação do P( $\gamma$ ) (ver estrutura na Figura 8.13). O efeito global da interação do ATP com receptores como os aqui apresentados é a redução da sua basicidade, o desloca este desvio. Nos sistemas aqui estudados, o desvio químico máximo observado quando se dá a complexação é aproximadamente o mesmo para todos os sistemas

( $\Delta\delta(P(\gamma)) \sim 3,1$  e  $\Delta\delta(P(\beta)) \sim 2,3$ ). O que muda é a gama de pH na qual o salto entre os dois valores limites ocorre. Quanto maior a interação, mais ácido se torna o ATP e mais básico se torna o receptor. No entanto, há que ter em atenção que não se pode fazer uma interpretação directa destas variações de sinais, pois também têm de ser tidos em conta factores conformacionais que os podem afectar.[39]

Finalmente, no sistema A222N·ATP (onde o receptor tem um grupo antraceno e um naftaleno) a pH 3,1 verifica-se que as variações de desvios químicos de  $^1\text{H}$  RMN (Tabela 8.7) estão entre as observadas para os sistemas com os receptores com a mesma cadeia poliamínica A222L (com um único grupo antraceno) e N222L (com um único grupo naftaleno – ver estruturas na Figura 8.9), ainda que estejam mais próximas das observadas neste último. Por outro lado, não se observaram efeitos NOE ou picos cruzados entre protões da adenina do ATP e do grupo antraceno em experiências de espectroscopia de efeito Overhauser rotacional (ROESY<sup>17</sup>). Estes resultados evidenciam que ocorre uma situação diferenciada, que pode estar relacionada com uma disposição do grupo adenina ensanduichado entre os grupos antraceno e naftaleno do A222N, mas com um maior tempo passado na proximidade do grupo naftaleno.[39]

### 8.3.4 Estudos fotoquímicos

Na Figura 8.16 estão representados os espectros de absorção e emissão do sistema N222L·ATP, juntamente com a respectiva curva de titulação espectrofluorimétrica.

Na Figura 8.17 está representada a curva de titulação espectrofluorimétrica do sistema A222N·ATP.[39]

---

<sup>17</sup> Sigla que significa, em Inglês, Rotational Overhauser Effect Spectroscopy.

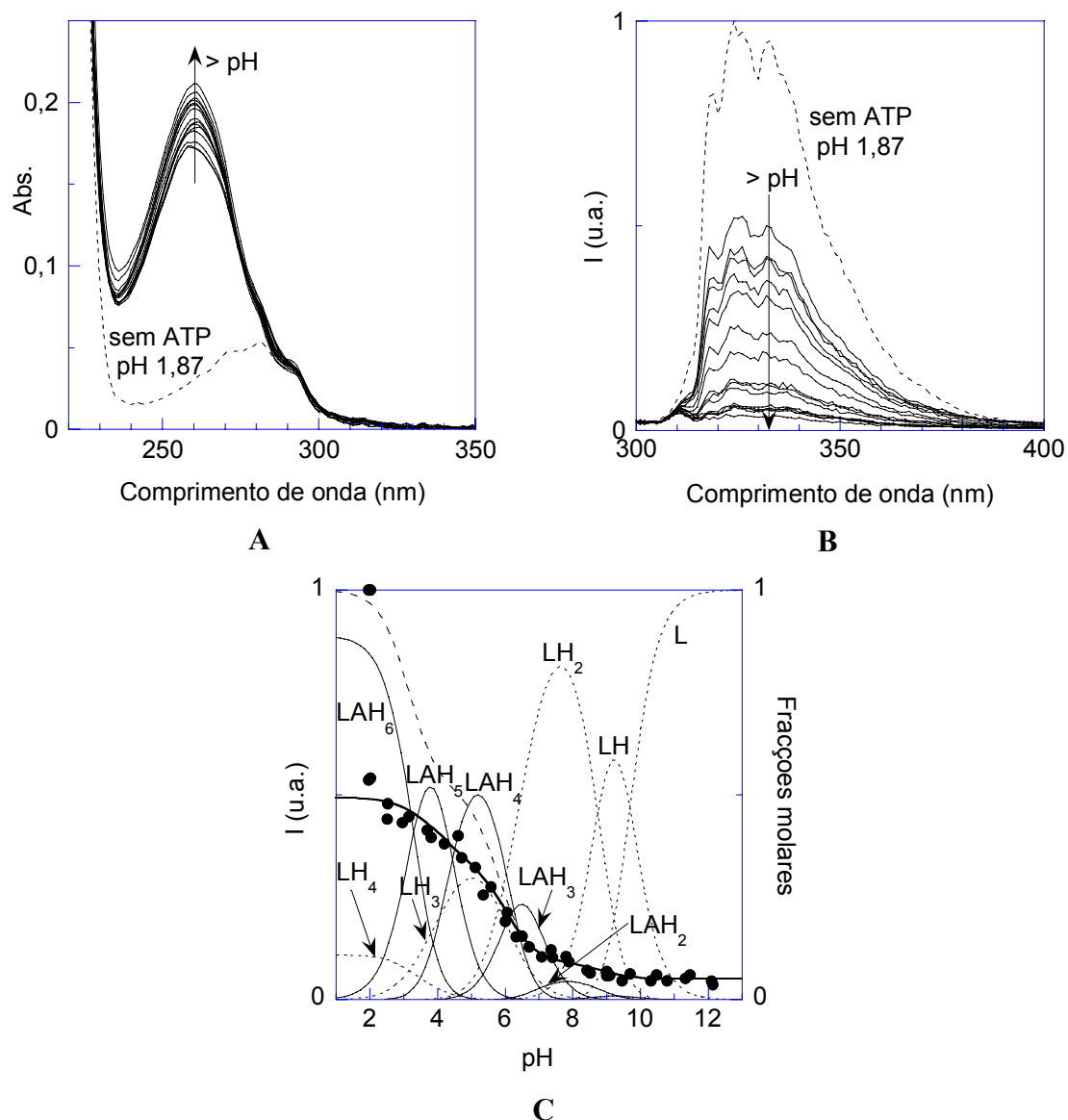


Figura 8.16: Espectros de absorção (A) e emissão ( $\lambda_{exc} = 280$  nm) (B) do composto N222L  $1 \times 10^{-5}$  M a diversos pH's, e respectiva curva de titulação (C): Diagrama de distribuição das espécies livres (···) e aductos  $L \cdot ATP$  (—); Intensidades de emissão (●); Curva de ajuste (—); Intensidade de emissão na ausência de ATP (---).

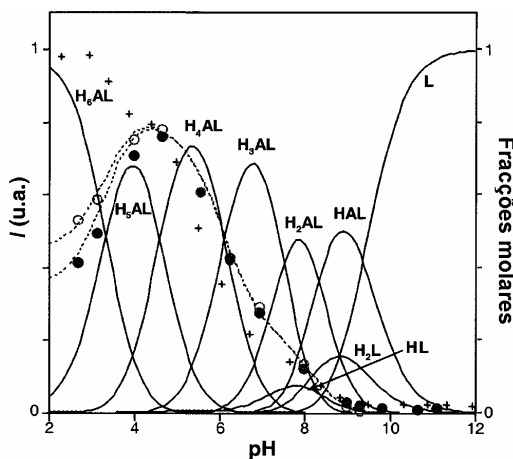


Figura 8.17: Curva de titulação espectrofluorimétrica para o sistema A222N·ATP: Diagrama de distribuição das espécies (—); Intensidades de emissão:  $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$  (o);  $\lambda_{\text{exc}} = 334 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emi}} = 418 \text{ nm}$  (•); Intensidade de emissão na ausência de ATP (+).

Verifica-se em todos os receptores analisados o mesmo padrão anteriormente observado nos sistemas com receptores com grupos antraceno (ver Figura 8.6 e Sub-capítulo 8.2.2). Observa-se uma forte supressão de emissão a pH ácido e a pH básico. A supressão de emissão a pH básico corresponde, analogamente ao observado nos receptores poliamínicos livres (Capítulos 2, 3 e 5), [39-42, 60] a processos de transferência electrónica fotoinduzida desde os pares electrónicos não ligantes nos grupos amina para as orbitais do grupo aromático excitado. O efeito de supressão de emissão observado a pH ácido ocorre principalmente em correspondência com a formação da espécie de aducto com  $N+2$  protões, onde  $N$  representa o máximo número de protões que o ligando pode captar por si próprio. O aducto  $H_{N+1}LA^{(N-3)+}$  ( $H = H^+$ ,  $L =$  ligando desprotonado,  $A = \text{ATP}^{4-}$ ), exhibe sempre uma intensidade de emissão idêntica ou pouco inferior à do ligando livre em solução. Isto leva à conclusão de que nesta forma o ATP não é capaz de exercer um efeito de supressão de emissão eficaz. Tendo em conta o pH ao qual a espécie  $H_{N+2}LA^{(N-2)+}$  é formada em todos estes sistemas (ver Figuras 8.6, 8.16 e 8.17), juntamente com as constantes de protonação do ATP (ver Tabela 8.4), esta protonação  $N+2$  deverá afectar o anel de adenina, mais concretamente, a protonação do azoto N(1) (ver Figura 8.13). Deste modo, uma vez que, como indicado pelos estudos de RMN, está presente empilhamento  $\pi$ - $\pi$  por toda a gama de pH na qual ocorre complexação, a supressão de emissão tem de se dever não apenas ao empilhamento  $\pi$ - $\pi$  por si só, como anteriormente postulado e indicado no Sub-capítulo 8.2.2. [3, 38, 39]

Uma explicação alternativa pode estar na retirada de densidade electrónica do grupo adenina devido à sua protonação. Isto poderia estar associado a uma transferência electrónica ou de energia do cromóforo excitado para a adenina protonada. No que diz respeito à

possibilidade de uma transferência de energia, o integral de sobreposição é praticamente zero, pelo que uma transferência de energia singuleto-singuleto deve ser excluída. No entanto, uma vez que quer a adenina quer a purina (de onde a estrutura da primeira deriva) apenas podem ser reduzidas em meio ácido,[127] uma possível explicação para a supressão de emissão poderá estar em processos de transferência electrónica dos grupos antraceno ou naftaleno excitados para o grupo adenina protonado. Esta reacção é favorável por 4,2 e 2,97 eV para os derivados de naftaleno e antraceno, respectivamente, como estimado pelos dados disponíveis para o 1-metilnaftaleno, 9-metilantreno e adenina.[39]

Fizeram-se como anteriormente ensaios de adição de quantidades progressivas de ATP a pH ácido. À medida que se adiciona ATP, a emissão é progressivamente suprimida, até que se chega a um patamar a partir do qual a adição de mais ATP não afecta mais a intensidade de emissão. O ajuste da curva de titulação através da Equação 8.7 permite a determinação da constante de associação do sistema Receptor·ATP. Para facilitar a leitura, a Equação 8.7 está reproduzida abaixo (Equação 8.9)

$$I = I_0 + \frac{I_{\text{lim}} - I_0}{2C_0} \cdot \left\{ C_0 + C_s + \frac{1}{K_s} - \sqrt{\left( C_0 + C_s + \frac{1}{K_s} \right)^2 - 4 \cdot C_0 \cdot C_s} \right\} \quad \text{Equação 8.9}$$

onde  $I_0$  e  $I_{\text{lim}}$  representam, respectivamente, as intensidades de emissão de fluorescência do receptor livre e completamente complexo (obtida na presença de largo excesso de nucleótido),  $C_0$  a concentração do receptor e  $C_s$  a concentração do ATP. Esta equação foi derivada para complexos de estequiometria 1:1.[3, 38, 122]

As curvas de ajuste da intensidade de emissão em função da quantidade de ATP para os receptores A222L e N222L estão representadas na Figura 8.18.[39]

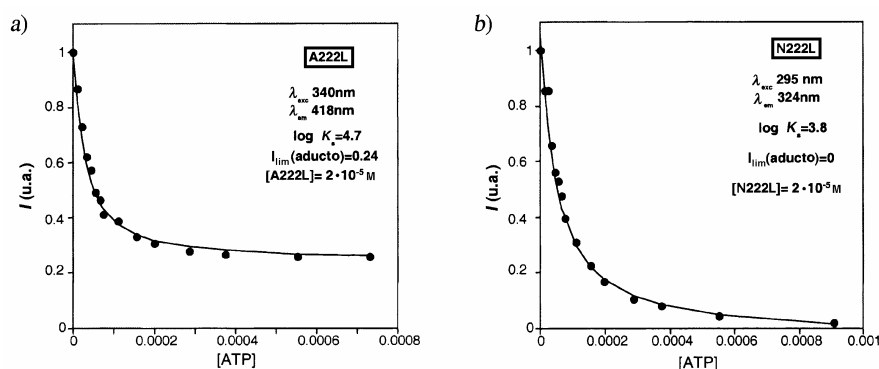


Figura 8.18: Gráficos da intensidade de emissão em função da quantidade de ATP adicionado para: a) A222L ( $\lambda_{\text{exc}} = 340\text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emi}} = 418\text{ nm}$ ); b) N222L ( $\lambda_{\text{exc}} = 295\text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{emi}} = 324\text{ nm}$ ); pH = 2.

Destes ajustes, obteve-se a pH 2 para o sistema N222L·ATP  $\log K_s = 3,8$ ; para A222L·ATP  $\log K_s = 4,7$ . No entanto, apesar de a constante ser maior no sistema A222L·ATP, a supressão de emissão no sistema N222L·ATP é mais eficiente, desaparecendo a emissão quase por completo (Figura 8.18 a) e b), respectivamente). Com respeito ao efeito competitivo do excesso de íons  $\text{Cl}^-$ , tendo em conta que a concentração do composto N222L era de  $2 \times 10^{-5}$  M e que a concentração de HCl inicial era 0,01 M, isto corresponde a um excesso de 500 vezes de íon  $\text{Cl}^-$ . Devido a isto, a constante encontrada ( $\log K_s = 3,8$ ) está entre os valores determinados potenciométricamente com  $[\text{N222L}] \sim 10^{-3}$  M em NaCl 0,15 M (excesso de aproximadamente  $150 \times$  de íon  $\text{Cl}^-$ ,  $\log K = 5,05$ ) e em NaCl 1 M (excesso de aproximadamente  $1000 \times$  de íon  $\text{Cl}^-$ ,  $\log K = 3,33$ ).[39]

Foi feita uma análise mais detalhada do sistema A222N·ATP de modo a tentar obter informação sobre o efeito do ATP na transferência de energia que ocorre neste sistema (ver Capítulo 5). Na Figura 8.19 está representada a emissão de fluorescência do composto A222N após adição de quantidades progressivamente maiores de ATP.

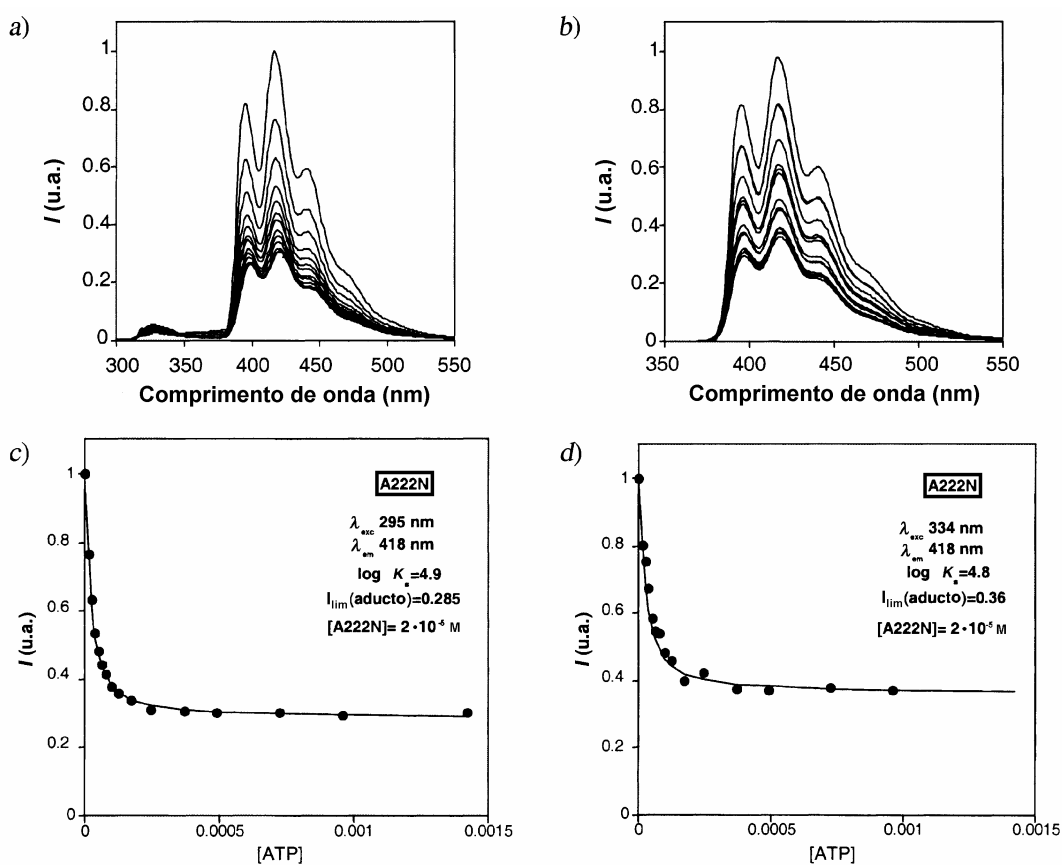


Figura 8.19: Titulações espectrofluorimétricas do composto A222N  $2 \times 10^{-5}$  M na presença de quantidades crescentes de ATP, a pH = 2,0. Espectros de emissão: a)  $\lambda_{\text{exc}} = 295$  nm; b)  $\lambda_{\text{exc}} =$

334 nm; Curvas de ajuste: c)  $\lambda_{\text{exc}} = 295$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 418$  nm; d)  $\lambda_{\text{exc}} = 334$  nm e  $\lambda_{\text{emi}} = 418$  nm.

Quando se excita a 295 nm (Figura 8.19 a) e c)) a luz é partilhada entre o grupo naftaleno (aproximadamente 90% da luz absorvida) e antraceno (aproximadamente 10% da luz absorvida). Quando se excita a 334 nm (Figura 8.19 b) e d)), toda a luz é absorvida pelo grupo antraceno. À medida que se adiciona ATP, ocorre supressão de emissão em ambos os casos, até que se chega a um patamar a partir do qual a adição de mais ATP não afecta mais a intensidade de emissão. Isto é a prova de um mecanismo de supressão de emissão estático, devido à associação no estado fundamental entre o receptor e o ATP.

Após excitação a 295 nm, a intensidade de emissão de naftaleno nesse patamar é de 0,45 relativamente à intensidade de emissão inicial (na ausência de ATP), enquanto que a intensidade de emissão de antraceno é de 0,29. Por outro lado, a  $\lambda_{\text{exc}} = 334$  nm o patamar obtido na emissão de antraceno é de 0,36.

Foi anteriormente verificado que, quando o composto A222N livre está completamente protonado, o sistema exhibe um processo de transferência de energia muito eficiente ( $\eta = 0,94$ ) do grupo naftaleno para o grupo antraceno.[68] Foram também obtidos os decaimentos de fluorescência para este composto ( $\lambda_{\text{exc}} = 295$  nm,  $\lambda_{\text{emi}} = 330$  nm e 450 nm) na ausência de ATP. Os decaimentos a 330 nm eram monoexponenciais com um tempo de decaimento de 1,2 ns, e a 450 nm eram biexponenciais com  $\tau_1 = 1,2$  ns e  $\tau_2 = 11,4$  ns. A amplitude do primeiro tempo era negativa, o que demonstra que o estado excitado do antraceno é povoado devido a transferência de energia com origem no grupo naftaleno.[39, 68]

A constante de velocidade de supressão de emissão intramolecular no complexo A222N·ATP,  $k_{\text{sup}}$ , pode ser obtida a partir da razão  $\phi_0/\phi$  através da Equação 8.10 ( $\phi_0$  = rendimento quântico na ausência de ATP,  $\phi$  = rendimento quântico no patamar).

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_{\text{sup}} \cdot \tau_0 \quad \text{Equação 8.10}$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de vida da emissão de fluorescência na ausência de ATP.

Tem-se que  $\phi_0/\phi = I_0/I$  ( $I_0$  = intensidade de emissão na ausência de ATP,  $I$  = intensidade de emissão no patamar). Para a emissão de naftaleno ( $\lambda_{\text{exc}} = 295$  nm)  $\phi_0/\phi = 2,22$  e para a de antraceno ( $\lambda_{\text{exc}} = 334$  nm)  $\phi_0/\phi = 2,78$ . Os tempos de vida na ausência de ATP são de 1,2 ns para o grupo naftaleno e de 11,4 ns para o grupo antraceno.[39, 68]

A partir destes valores, obtiveram-se constantes de velocidade de supressão de emissão na presença do ATP bastante diferentes para os dois grupos aromáticos:  $k_{\text{sup}} = 1,02 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  para o naftaleno e  $k_{\text{sup}} = 1,56 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  para o antraceno.[39]

De modo a confirmar estes valores, foram medidos decaimentos de fluorescência para o composto A222N na presença de  $[\text{ATP}] = 3,62 \times 10^{-3} \text{ M}$  (no patamar). Verifica-se que o tempo de vida associado ao naftaleno no complexo é reduzido para 0,48 ns e que o associado com o antraceno é reduzido para 3,6 ns, dando origem a constantes de supressão de emissão de  $k_{\text{sup}} = 1,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  para o naftaleno e  $k_{\text{sup}} = 1,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  para o antraceno, concordantes com os valores obtidos pela emissão de fluorescência de estado estacionário.[39]

Conclui-se assim que no composto A222N o ATP é capaz de suprimir a emissão de ambos os grupos aromáticos, mas que a velocidade de supressão do grupo naftaleno é uma ordem de grandeza superior. No entanto, a transferência de energia do grupo naftaleno para o grupo antraceno é ainda muito importante. Se for considerada a emissão do grupo antraceno obtida a  $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$ , descontando a contribuição através da sua excitação directa ( $0,1 \times 0,36 = 0,036$ , que corresponde a 10% de 0,36), ainda existe uma fracção de emissão de luz de 0,254 ( $= 0,29 - 0,036$ ) que é devida ao processo de transferência de energia.

## 8.4 Conclusão

Os estudos levados a cabo acerca da interação do ATP com vários compostos poliamínicos de cadeia aberta contendo grupos antraceno e naftaleno dão origem a diversas conclusões gerais. Em primeiro lugar, para receptores com cadeias poliamínicas idênticas, aqueles que contêm um grupo antraceno interagem mais fortemente com ATP do que aqueles com um grupo naftaleno. No entanto, eles apresentam valores de constantes de estabilidade comparáveis com aqueles que contêm grupos naftaleno em ambos os extremos da cadeia. Por outro lado, os aniões cloreto competem efectivamente com o nucleótido pela ligação ao receptor.[39]

Os estudos de RMN mostram que está presente empilhamento  $\pi$ - $\pi$  através de toda a gama de pH onde ocorre interação. Experiências de NOE confirmam a proximidade dos sistemas de anéis aromáticos dos receptores e do ATP e permitiram propor modelos preliminares para a interação.[39]

Medidas de emissão de fluorescência em estado estacionário com estes sistemas mostram a existência de um efeito de supressão da emissão dos grupos aromáticos dos compostos a pH ácido, em particular após a protonação do grupo adenina do ATP. A análise dos dados levou à atribuição da supressão de emissão a uma transferência electrónica dos

grupos antraceno ou naftaleno para o anel de adenina protonado. Este processo é mais favorecido nos compostos de naftaleno.[39]

Experiências de medição de fluorescência no estado estacionário e de contagem de fóton único correlacionado no tempo mostraram que no composto A222N (que possui um grupo antraceno e um grupo naftaleno) continua a haver um importante processo de transferência de energia do naftaleno para o antraceno presença de ATP.[39]

## Considerações finais

Os trabalhos levados a cabo para a elaboração desta tese têm como objectivo o estudo de compostos poliamínicos de cadeia aberta funcionalizados com grupos aromáticos antraceno, naftaleno e pireno. Para tal, procedeu-se à síntese de alguns destes compostos, e à sua caracterização quando sozinhos em solução, e na presença de iões metálicos e de ATP.

No Capítulo 1 foi apresentado o procedimento geral de síntese aqui utilizado, juntamente com métodos de purificação e de caracterização dos compostos. Foram também apresentados os compostos sintetizados com um bom grau de pureza, com baixo grau de pureza e não obtidos de todo para cada família de compostos, conforme os grupos aromáticos com que foram funcionalizados. Conseguiu-se sintetizar um número significativo de compostos puros, e encontrar um gradiente de HPLC que permite a obtenção de pequenas quantidades dos que não se conseguiram obter puros, permitindo o seu estudo.

Nos Capítulos 2 a 8 foram caracterizadas as diversas famílias de compostos livres na solução, bem como a sua complexação com iões metálicos e ATP. Esta caracterização foi feita sobretudo recorrendo às técnicas de espectrofotometria no ultravioleta-visível, de espectrofluorimetria no estado estacionário e de contagem de fóton único correlacionada no tempo, que foram complementadas com dados de potenciométricos e de espectrometria de ressonância magnética nuclear fornecidos pelo grupo do Prof. Enrique García-España da Universidade de Valência, Espanha.

Verificou-se nos compostos livres em solução, de uma forma geral, a ocorrência de processos de supressão de emissão de fluorescência a pH's básicos atribuídos a processos de transferência de electrão fotoinduzida de electrões não ligantes em grupos amina desprotonados para os grupos aromáticos excitados.

No Capítulo 2 estudou-se o comportamento dos compostos poliamínicos que continham apenas grupos antraceno. Verificou-se na generalidade dos casos que a supressão de emissão a pH's básicos apenas ocorre de uma forma significativa a partir de desprotonações de grupos amina com  $pK_a$  entre 5,8 e 7,8. Observou-se também que a ordem de desprotonação obedece à tendência para minimizar as repulsões electrostáticas entre os grupos amónio, pelo que em geral os primeiros grupos amina a ser desprotonados estão no meio das cadeias poliamínicas, e as desprotonações vão sendo feitas de modo a maximizar a separação de cargas positivas. Constatou-se também que a constante de velocidade de supressão de emissão diminui exponencialmente com o aumento da distância de transferência electrónica resultante da soma dos comprimentos de ligação que separam o grupo amina de onde sai o electrão do grupo antraceno, e independentemente da conformação da cadeia. O pH ao qual se dá a primeira

desprotonação diminui com o aumento do número de grupos amina da cadeia, devido à concentração de cargas a pH ácido ser maior para cadeias poliamínicas grandes. A forma da cadeia também influencia as primeiras desprotonações, pois a separação de cargas entre grupos amina protonados consecutivos é maior se estes forem separados por um grupo propileno, seguida de um grupo etileno que permite rotação livre, e finalmente menor entre grupos amina de um grupo piperazina inflexível.

No Capítulo 3 foi estudado o comportamento dos compostos poliamínicos que continham apenas grupos naftaleno. Nos compostos com um único grupo naftaleno verificaram-se supressões de emissão significativas a pH's menos básicos do que no caso dos compostos da família antraceno com a mesma cadeia poliamínica, e na maior parte dos casos logo na primeira desprotonação, provavelmente devido ao maior tempo de vida do grupo naftaleno e a constantes de velocidade de supressão de emissão superiores nos compostos de naftaleno. A ordem de desprotonação obedece às mesmas observações feitas para os compostos de antraceno. A constante de velocidade de supressão de emissão também diminui exponencialmente com o aumento da distância de transferência electrónica dada pela soma dos comprimentos de ligação e independentemente da conformação da cadeia poliamínica. Nos compostos com dois grupos naftaleno verificou-se a ocorrência de excímeros intramoleculares, excepto no caso do composto N3(22)3N, onde os grupos naftaleno não se podem aproximar um do outro devido à presença de um grupo piperazina que torna a sua cadeia poliamínica rígida. Verificou-se que a formação de excímero é maior em estados de protonação intermédios do que na forma completamente protonada. A presença de 2 grupos naftaleno torna também estes compostos mais ácidos do que os análogos só com 1 grupo naftaleno. Calcularam-se constantes de velocidade de desactivação dos monómero e decaimento, formação e dissociação dos excímeros. Verificou-se uma diminuição da emissão de excímero relativamente à emissão de monómero com o aumento da temperatura, e calcularam-se os  $\Delta H^*$ ,  $\Delta G^*$  e  $\Delta S^*$  para a formação de excímero. Verificou-se que  $\Delta H^*$  é sempre negativo, favorecendo a formação de excímero, e que  $\Delta S^*$  também é negativa, desfavorecendo este processo. Concluiu-se que os compostos com 2 grupos aromáticos podem ser descritos como máquinas moleculares elementares uma vez que fazem movimentos de flexão. No caso do composto N22N, que não apresenta de todo excímeros a pH muito ácido, pode falar-se de um interruptor ligado/desligado deste movimento com o pH.

No Capítulo 4 estudaram-se compostos funcionalizados com um ou dois grupos pireno. Verificou-se que os compostos com 2 grupos pireno formam excímeros intramoleculares, mas também que se degradam em solução aquosa. Assim, os compostos com um grupo pireno foram caracterizados em solução aquosa e em misturas de água:metanol 1:1 (V:V) e os com

dois grupos pireno apenas em misturas de água:metanol 1:1 (V:V). Verificou-se que o grupo pireno provoca uma maior redução da basicidade da cadeia poliamínica que os grupos antraceno ou naftaleno. A presença de metanol pareceu dificultar a transferência de electrão fotoinduzida, o que está de acordo com a previsão do Modelo de Marcus devido à sua constante dieléctrica. A formação de excímeros foi confirmada por medidas de contagem de fotão único correlacionada no tempo. Isto indica a existência de movimentos fotoinduzidos de flexão também nestes compostos.

No Capítulo 5 foram caracterizados compostos com grupos aromáticos diferentes. Estudou-se uma família de compostos de antraceno e naftaleno com cadeias poliamínicas diferentes, juntamente com um composto com antraceno e pireno e outro com naftaleno e pireno. Em todos se verificou transferência de energia do composto que emite a comprimentos de onda mais baixos para o outro (naftaleno em todos excepto no composto P22A, neste caso pireno), mas não ao contrário, como esperado. A pH's mais básicos, o processo de transferência de energia parece ocorrer primeiro do que o de supressão de emissão por transferência de electrão fotoinduzida. A eficiência de transferência de energia a pH muito ácido foi calculada como sendo superior a 0,75 em todos os compostos. No caso da família de compostos de antraceno e naftaleno, a sua evolução com a distância de transferência de energia parece estar de acordo com o previsto pela teoria de Förster.

No Capítulo 6 foi estudado o comportamento de dois compostos da família antraceno (A2222L e A22222L) na presença de iões Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cd(II). Verificaram-se supressões de emissão na presença de iões Cu(II) e Ni(II), e na presença de Zn(II) e Cd(II) aumentos de emissão na zona onde esta era suprimida por transferência de electrão fotoinduzida nos ligandos livres. A ordem de estabilidade dos complexos era de Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cd(II). Algumas diferenças entre as emissões dos dois compostos na presença de iões metálicos foram explicadas por diferenças dos tamanhos das duas cadeias, que permitiria ao ião metálico afastar-se do grupo aromático no caso do composto de maior cadeia, exercendo uma menor influência na emissão. A pH muito básico verificou-se supressão de emissão na presença de Zn(II) atribuída à formação de hidroxocomplexos não emissivos. Foram feitas analogias entre as variações de intensidade de emissão em função da presença dos iões metálicos com os sistemas lógicos usados em electrónica digital, que se distinguem de outras analogias semelhantes presentes na literatura pela possibilidade de com o mesmo receptor se poder levar a cabo operações lógicas diferentes em diferentes valores de pH.

No Capítulo 7 estudou-se a influência da presença de diversos iões metálicos na emissão do composto N2222L. Verificou-se supressão de emissão no caso dos iões da série de

Irving-Williams com níveis *d* incompletamente preenchidos (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)), sendo a ordem de intensidade da supressão a mesma ordem de estabilidade prevista para esta série e das constantes de estabilidade da cadeia poliamínica não funcionalizada análoga, L2222L (Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)). No caso dos iões do 12º grupo Zn(II), Cd(II) e Hg(II) observa-se aumento de emissão por complexação com os dois primeiros e supressão de emissão com o Hg(II). No caso dos iões Cr(III) e Fe(III) observa-se uma supressão de emissão inferior à observada com qualquer um dos iões da série de Irving-Williams. Na presença de Al(III) observa-se um pequeno aumento da emissão, e não se observa dentro do erro experimental variações com os iões Sn(II), Pb(II), ou dos iões alcalinos, alcalino-terrosos e lantanídeos aqui estudados. A intensidade da variação de emissão (seja aumento ou supressão) parece estar relacionada com a maior ou menor afinidade dos iões metálicos para a cadeia poliamínica. Embora seja necessário proceder a mais estudos, os dados recolhidos e outros dados da literatura sugerem que este composto poderia eventualmente ser usado como quimiossensor para detectar a pH 6,3 os iões Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Cr(III) e Fe(III) pela presença de supressão de emissão, embora não fosse possível distinguir o ião que lhe dá origem. No entanto, a pH 4,5 provavelmente só os iões com maior afinidade para a cadeia (Cu(II) e provavelmente Hg(II)) seriam detectados. A pH 9,5 só os iões Zn(II) e Cd(II) aumentam a intensidade de emissão, embora a presença de iões Cu(II) e eventualmente outros provavelmente interfiram suprimindo essa emissão.

No Capítulo 8 estudou-se a interacção de diversos compostos poliamínicos com ATP. Verificou-se que para receptores com cadeias poliamínicas idênticas, aqueles que contêm um grupo antraceno ou dois grupos naftaleno interagem mais fortemente com ATP do que os que só têm um grupo naftaleno. Os iões cloreto presentes no electrólito suporte competem com o ATP pelo receptor poliamínico. Estudos de RMN mostram a presença de um empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos aromáticos do ATP e receptor em toda a gama de pH onde ocorre interacção com o ATP (todos os pH's excepto os muito básicos). Verificou-se supressão de emissão a pH ácido, em particular após a protonação do grupo adenina do ATP, atribuída ao empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e a uma transferência electrónica do grupo aromático do receptor para o anel adenina protonado do ATP. Este processo é mais favorecido nos receptores de naftaleno. No caso do composto A222N, com um grupo antraceno e um grupo naftaleno, verificou-se que continua a haver um importante processo de transferência de energia do naftaleno para o antraceno mesmo na presença de ATP.

Verifica-se assim que a emissão de fluorescência destes compostos pode ser modulada por um grande número de impulsos externos, incluindo o pH (ou, em outras palavras, o ião

H<sup>+</sup>), iões de metais de transição e alguns aniões, como o ATP. Tal deve-se à capacidade de interacção e coordenação das cadeias poliamínicas.

Uma vez que temos compostos de cadeia aberta, há a possibilidade de se ter um grupo aromático em cada extremo da cadeia. Isto permite a ocorrência de outros fenómenos, tais como a formação de excímeros intramoleculares em compostos com dois grupos aromáticos iguais, ou transferência de energia intramolecular em compostos com dois grupos aromáticos diferentes.

Do ponto de vista da construção de dispositivos moleculares, estes factos têm diversas implicações.

O facto de a emissão de fluorescência ser afectada por um grande número de impulsos permite que os compostos sejam usados como quimiossensores fluorescentes para um grande número de espécies químicas. No entanto, tendo em conta os resultados observados com o composto N2222L no Capítulo 7, uma vez que na grande maioria dos casos a resposta observada é a supressão de emissão de fluorescência, não se pode saber qual a espécie que está a provocar esse efeito. Os resultados obtidos com este composto provavelmente serão extensíveis com poucas diferenças aos restantes ligandos poliamínicos pela semelhança dos seus receptores (também cadeias poliamínicas) em termos de capacidade de coordenação e pela ocorrência de processos de transferência electrónica induzida em todos eles. Um número relativamente reduzido de espécies químicas provoca aumento da emissão de fluorescência a pH moderadamente básico (entre as espécies testadas, Zn(II), Cd(II), e numa proporção muito menor, Al(III)). Isto faz com que, se existir aumento da fluorescência a pH moderadamente básico, se possa dizer que provavelmente existe Zn(II) ou Cd(II) no meio. No entanto, o facto de na presença de espécies como Cu(II), no caso do composto A2222L (Capítulo 6), ser o efeito deste último que se observa faz com que na ausência deste efeito não se possa concluir que estas espécies não estão presentes. O facto de a pH 4,5 o composto A2222L ser sensível a Cu(II) mas não a Ni(II) e a pH 7,0 ele ser sensível a ambos (provocando efeito de supressão de fluorescência) sugere que se pode modular a selectividade dos compostos através do pH, tornando-os mais selectivos a pH mais ácido para as espécies para as quais têm mais afinidade, como o Cu(II).

Como interruptores moleculares fluorescentes, estes compostos possuem uma grande versatilidade, uma vez que podem ser controlados por um grande número de impulsos. Estes actuam de uma forma competitiva sobre a cadeia poliamínica. Assim, no caso de estar presente no meio mais do que um impulso, a emissão de fluorescência observada será conforme o efeito do impulso com maior afinidade para a cadeia poliamínica.

Esta multiplicidade de impulsos que podem ser usados como sinais de entrada permite desenhar sistemas lógicos moleculares capazes de efectuar operações lógicas simples. No entanto, ao contrário do que acontece nas portas lógicas usadas nos sistemas digitais convencionais, é muito complicado o sinal de saída (emissão de fluorescência) actuar de uma forma selectiva e localizada noutro sistema lógico molecular, de modo a permitir construir operações lógicas mais complexas (processo de "integração"). Isto poderia ser ultrapassado tentando usar como sinais de saída espécies químicas que possam ser usados em outros sistemas lógicos moleculares, à semelhança do que acontece nos complexos sistemas de interacção e inter-regulação enzimática. Outro problema é a falta de selectividade das cadeias poliamínicas, que pode dar origem a respostas não previstas por interferências devidas à presença de impurezas que também possam actuar sobre o receptor.

Nos casos de compostos poliamínicos com dois grupos aromáticos iguais onde se observam excímeros intramoleculares, é necessário para a sua formação que na molécula ocorra um movimento de flexão. Por este facto, estes compostos podem ser considerados máquinas moleculares elementares, cujo movimento depende da aplicação de luz. O facto de em alguns compostos não se observar ocorrência de excímeros a pH muito ácido e a supressão de emissão a pH básico tornam possível controlar o movimento destas máquinas moleculares através de outros impulsos além da luz. Estes compostos são assim interruptores moleculares não só relativamente ao controlo da sua emissão de fluorescência, mas também do seu movimento.

Nos compostos poliamínicos com dois grupos aromáticos diferentes, observa-se a pH ácido transferência de energia intramolecular do grupo que emite mais para o azul para o grupo que emite mais para o vermelho, com eficiências superiores a 75% nos compostos analisados. Esta emissão de fluorescência é suprimida a pH básico, como é normal acontecer nos compostos poliamínicos. Estes compostos podem ter interesse no sentido de se obter emissão de fluorescência em comprimentos de onda mais elevados do que os da emissão do grupo que emite mais para o azul. No caso do composto A22P, observa-se ao excitar o grupo pireno uma intensidade de emissão do grupo antraceno superior à que se observa excitando directamente este grupo. Assim, pode-se também usar este tipo de compostos para aumentar a intensidade de luz emitida por grupos menos emissivos.

## Parte experimental

### 1 Aparelhagem

#### 1.1 Espectrofotômetros

Os espectros de absorção foram obtidos em espectrofotômetros UV-visível Shimadzu UV-2510 PC (Capítulos 2, 3, 4, 5, 8) ou Perkin–Elmer Lambda 6 (Capítulos 2, 3, 6, 7). Ambos foram utilizados com fendas de luz de 1 nm. A temperatura do porta-células é geralmente 2°C superior à temperatura exterior, 20±2 °C. Foram utilizadas células de quartzo da marca Hellma com 1,0 cm de percurso óptico.

#### 1.2 Espectrofluorímetros

Os espectros de emissão de fluorescência em estado estacionário foram obtidos em espectrofluorímetros SPEX Jobin-Yvon Fluorolog 3-22 (Capítulos 2, 3, 4, 5, 8) ou SPEX Fluorolog F111 (Capítulos 2, 3, 6, 7). Ambos os espectrofluorímetros possuem incorporada no seu software a possibilidade de correção para a intensidade da lâmpada e resposta do fotomultiplicador em função do comprimento de onda. A geometria usada foi sempre de ângulo recto. Foram utilizadas células de quartzo Hellma de 1,0 cm de percurso óptico.

Espectrofluorímetro SPEX Jobin-Yvon Fluorolog 3-22: Possui uma lâmpada de xénon (450 W, OF). Utilizaram-se geralmente fendas de 1 nm. Está acoplado a um banho termostaticado NESLAB Thermo RTE7, sendo geralmente operado a 25 °C.

Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 111: Possui uma lâmpada de xénon (150 W, OF). Utilizaram-se geralmente fendas de 4,5 nm (chapas com fenda de largura de 1,25 mm). A temperatura de trabalho exterior foi de 20 ± 2 °C.

#### 1.3 Tempos de vida de fluorescência

Os tempos de vida de fluorescência foram medidos pela técnica de contagem de fóton único correlacionada no tempo, usando como fontes de excitação alternativas:

1) Nano-díodo pulsado (NanoLED IBH modelo 03) com pico de emissão a 373 nm, pulsado a 1 MHz e com largura de pulsos de 1,2 ns.

2) Lâmpada pulsada coaxial (IBH, 5000 system) com enchimento de azoto. Picos de emissão a 316, 337 e a 358 nm. O comprimento de onda desejado é seleccionado com filtro de interferência.

3) Lâmpada pulsada coaxial (IBH, 5000 system) com enchimento de deutério. Intervalo de emissão de 200-370 nm. Pode-se seleccionar uma banda de comprimentos de onda restrita com filtros de interferência.

Quando se usa como fonte de excitação o nano-díodo emissor de luz, usa-se o sinal de disparo para pulso de partida.

Quando se usa como fonte de excitação a lâmpada de relâmpago coaxial, os pulsos de partida são monitorizados por um fotomultiplicador de sincronização (FS), cujos sinais são modulados num discriminador de fracções constantes (Canberra 2126) e dirigidos para um conversor de tempo para amplitude (CTA, Canberra 2145).

O comprimento de onda de emissão é seleccionado por um monocromador (Oriel 77250).

A aquisição do sinal de emissão é feita num fotomultiplicador rápido (9814B Electron Tubes Inc.). O sinal do fotomultiplicador é modulado num discriminador de fracções constantes (Canberra 2126) e atrasado antes de entrar no CTA como pulsos de paragem. Os sinais do CTA, analógicos, são digitalizados através de um conversor de sinal analógico para digital (ND582 ADC) e guardados num computador pessoal.

São recebidos alternadamente emissões da amostra e de uma solução dispersante, usada para obter a resposta instrumental.

A análise dos decaimentos é levada a cabo com o método de modulação de funções estendido por análise global como implementado por Striker e colaboradores.[128]

## 1.4 Potenciómetros

As leituras de pH foram realizadas em potenciómetros MeterLab PHM 240 ou Metrohm 713 (ambos com 3 casas decimais), com eléctrodos de vidro combinados, de 3 ou 6 mm de diâmetro, das marcas Metrohm, Schott ou Ingold.

Quando se fizeram medidas de pH em misturas de água com solventes não aquosos, o eléctrodo foi previamente estabilizado na mistura de solventes pretendida durante pelo menos 2 dias.

## 1.5 Micropipetas

Foram utilizadas micropipetas de marca Gilson, modelo Pipetman P10 (volumes de 1 a 10  $\mu\text{l}$ ), P20 (2 a 20  $\mu\text{l}$ ) e P100 (20 a 100  $\mu\text{l}$ ). Nos casos em que era necessário um rigor extremo no volume adicionado, este era previamente ajustado através da pesagem rigorosa de água desionizada (a 20 °C,  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,9982 \text{ g/cm}^3$ ).

## 1.6 Banhos termostatizados

Utilizou-se para termostatar as experiências um banho Frigiterm 6000382 da marca Selecta (-10 a 100 °C), com precisão de  $\pm 0,1$  °C.

No caso de experiências a temperatura controlada com o espectrofluorímetro SPEX 3-22, usou-se o banho a ele acoplado anteriormente referido.

## 1.7 Balanças

Balança analítica: Sartorius Research R200D, 5 casas decimais,  $\pm 0,01$  mg de precisão.

Balança técnica: Sartorius Basic B610, 2 casas decimais,  $\pm 0,01$  g de precisão.

## 1.8 Cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC)

O cromatógrafo utilizado, de marca Merck-Hitachi, permite trabalhar com gradientes de eluição de fluxo e temperatura variável. Consiste numa bomba Merck-Hitachi Intelligent Pump L-6200A com uma válvula de injeção Rheodyne 7125 de 20  $\mu\text{l}$  de capacidade. O efluente é seguido por meio de um detector de absorção no U.V.-visível de vector de díodos (Merck-Hitachi L-4500 Diode Array). A interface de ligação ao computador é uma Merck-Hitachi D-6000.

Para introduzir a amostra no injector, foi utilizada uma seringa Hamilton de 100  $\mu\text{l}$ .

## 1.9 Espectrómetro de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton foram efectuados num espectrómetro Bruker ARX-400 (400 MHz). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) expressos em ppm foram de um modo geral medidos em relação ao pico residual do solvente ( $\text{D}_2\text{O}$  ou  $\text{CDCl}_3$ ).

### **1.10 Espectrofotómetro de infravermelho**

Utilizou-se um espectrofotómetro de infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR) de marca Nicolet, modelo Nexus 470/670/870. As amostras foram preparadas como pastilhas do composto em KBr anidro num pastilhador Specac, por compressão durante 5 minutos sob vácuo a uma pressão de aproximadamente 10 ton./cm<sup>2</sup>.

### **1.11 Cromatografia em coluna**

As separações cromatográficas em coluna foram feitas sob pressão (cromatografia “flash”) [43] com fases estacionárias de sílica-gel convencional (Macherey-Nagel 60, 63 – 200 µm, 70 – 230 mesh) ou sílica-gel de fase reversa RP8 (Macherey-Nagel Polygoprep 60 – 50 C8, 40 – 63 µm).

### **1.12 Cromatografia em camada fina**

As cromatografias analíticas em camada fina usadas para seguir as cromatografias em coluna foram efectuadas em placas de sílica-gel de suporte de alumínio Merck 60 F<sub>254</sub>. As manchas foram detectadas sob irradiação UV (254 ou 366 nm) e/ou por revelação com iodo.

### **1.13 Medidor de ponto de fusão**

Os pontos de fusão (não corrigidos) foram determinados num aparelho Electrothermal modelo IA 6304.

### **1.14 Análise elementar**

A determinação das percentagens de C, H e N foi feita num analisador Elementar VarioEL ou num Thermo Finnigan - CE Instruments Elemental Analyzer 1112 series.

### **1.15 Estudos potenciométricos**

Os estudos potenciométricos efectuados na FCT-UNL (composto A3(22)3L, Capítulo 2) e no grupo do Prof. Enrique García-España na Universidad de València, Espanha (todos os restantes) foram levados a cabo em potenciómetros automáticos. Em ambos os casos, estes consistiam em potenciómetros Crison micropH 2002, buretas automáticas Crison MicroBU 2030 e 2031, controladas através de portas série (RS232) por computadores pessoais PC 386

com sistema operativo MS-DOS e utilizando *software* de aquisição de dados New PASAT.[129] Foi utilizada uma ponte salina do tipo Wilhelm com NaCl 0,5 M. O contacto entre a ponte salina e a amostra realiza-se através de um capilar em forma de J para evitar fluxos gravitacionais. As medidas foram levadas a cabo numa célula de vidro com camisa termostalizada de capacidade aproximada de 70 ml.

Na FCT-UNL o eléctrodo de referência utilizado era um eléctrodo de Ag/AgCl em KCl 3 M de marca Metrohm, modelo 6.0733.100. O eléctrodo de vidro era de marca Metrohm, modelo 6.0133.500.

Na Universidad de València o eléctrodo de referência utilizado era um eléctrodo de Ag/AgCl de marca Ingold. O eléctrodo de vidro era de marca Orion, modelo 91-01.

As medidas foram levadas a cabo com agitação contínua e em soluções livres de CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> e mantidas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> ou argón. Ao gás inerte eram previamente retirados possíveis traços de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> fazendo-o passar por um borbulhador com uma solução de Cr(II) (obtida através da redução em meio ácido de uma solução de Cr(III) com Zn metálico) que elimina o O<sub>2</sub>, e por um segundo borbulhador com NaOH concentrado que elimina o CO<sub>2</sub>. Existe entre estes dois borbulhadores um terceiro vazio, de modo a evitar que as duas soluções se possam misturar por sobrepressões no sistema nos momentos de abrir ou fechar o gás.

## 2 Metodologia

### 2.1 Preparação de soluções mãe

De um modo geral todos os compostos poliamínicos estudados foram pesados directamente num copo de precipitação previamente lavado com acetona, água destilada e por fim seco. Foram depois dissolvidos em HCl 0,1 M previamente preparado em água bi-distilada e desionizada (salvo indicação em contrário) e transferidos para um balão volumétrico previamente lavado e seco. A respectiva solução mãe foi obtida aferindo o balão ao traço.

A concentração das soluções mãe era geralmente na ordem dos  $2 \times 10^{-5} - 10^{-4}$  M, conforme a solubilidade dos compostos e a concentração desejada nas soluções posteriormente diluídas para estudos.

Para todas as soluções foram traçados previamente espectros de absorção e de emissão (com excitação a três comprimentos de onda) dos componentes individuais de forma a avaliar a pureza dos compostos e solventes.

No caso de soluções de compostos inorgânicos, o grau de pureza destes foi sempre analisado e foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

### 2.2 Titulações ácido-base espectrofotométricas e espectrofluorimétricas.

As soluções a titular foram acidificadas ou basificadas com soluções de HCl e NaOH numa gama alargada de concentrações ( $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$ , 1, 5, 10 M).

As titulações foram realizadas à temperatura exterior climatizada de  $20 \pm 2$  °C.

Antes de cada titulação, o potenciómetro era sempre calibrado com duas soluções tampão Metrohm (pH = 4, pH = 7).

Vertia-se para um pequeno copo de precipitação (20 ml) a solução a titular (10,0 ml, pré-preparadas em balão volumétrico), colocava-se uma pequena barra de agitação magnética e mergulhava-se o eléctrodo combinado, mantendo a agitação constante durante toda a titulação.

As titulações iniciavam a pH 1,5 – 2,0, adicionando-se com micropipetas HCl ou NaOH até atingir esse pH, se necessário, anotando o volume adicionado.

Quando o pH estabilizava (cerca de 1 minuto depois da última adição) retirava-se, com uma pipeta de Pasteur, uma porção da solução para a célula de absorção/fluorescência, onde se fazia a leitura da absorção/emissão aos comprimentos de onda escolhidos.

Depois de efectuada a leitura, a solução retirada era repostada no copo de precipitação. Adicionava-se então NaOH e, se necessário, HCl, de forma a que o pH subisse aproximadamente 0,5 unidades, anotando o volume adicionado de forma a poder posteriormente corrigir a diluição. Quando o pH estabilizava (aproximadamente 1 minuto depois da última adição) introduzia-se uma porção de solução na célula, agitava-se a célula e retirava-se novamente a solução para o copo de precipitação, de modo a retirar qualquer resíduo da solução anterior que tivesse ficado na célula. Só então se repetia o procedimento do parágrafo anterior.

O procedimento era repetido até ser alcançado um pH de aproximadamente 12.

Em alguns estudos, no final era novamente adicionado HCl até termos  $\text{pH} \approx 2$  e traçava-se novamente os espectros de modo a verificar se o composto não se tinha degradado.

A adição de HCl ou NaOH era normalmente feita através de micropipetas, excepto se o volume a adicionar fosse superior a 0,1 ml. Nesse caso, eram utilizadas pipetas de vidro.

### 2.3 Estudos de contagem de fóton único correlacionada no tempo

Estes estudos foram sempre levados a cabo após conhecimento dos dados de espectrofluorimetria de estado estacionário.

Inicialmente eram traçados espectros de absorção e emissão (por espectrofotometria no UV-visível e espectrofluorimetria) da amostra a estudar.

Os comprimentos de onda de excitação foram escolhidos tendo em conta o grupo aromático a excitar e a fonte de excitação utilizada. As fontes disponíveis eram:

- Um nano-díodo pulsado ( $\lambda_{\text{exc}} = 373 \text{ nm}$ ), usado para excitar grupos antraceno.
- Uma lâmpada pulsada coaxial com enchimento de azoto ( $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$ , banda seleccionada por filtro de interferência), usada para excitar grupos pireno.
- Uma lâmpada pulsada coaxial com enchimento de deutério ( $\lambda_{\text{exc}}$  compreendido entre 200 e 360 nm), a única fonte disponível para excitar grupos naftaleno. Por razões logísticas, não era possível seleccionar uma gama mais estreita de comprimentos de onda na altura em que foi usada.

Os comprimentos de onda de emissão foram escolhidos tendo em conta os espectros de emissão no estado estacionário. Houve o cuidado de a frequência máxima de contagens não ser superior a 2% do número de impulsos da fonte de excitação, para evitar efeitos de “pile-

up”. Assim, quando a fonte de excitação utilizada foi o nano-díodo emissor de luz, com frequência de pulso de 1 MHz, a frequência de contagens não deveria ser superior a 20 000 por segundo. Quando se usou a lâmpada de relâmpago coaxial, que trabalhou a 70 kHz, a frequência de contagens deveria ser inferior a 1 400 por segundo. Quando o número de contagens no comprimento de onda de emissão era superior ao máximo permitido, o problema era remediado tentando escolher um comprimento de onda menos emissivo, ou se isso não fosse possível, reduzindo o número de contagens filtrando a emissão com uma película de parafina (Parafilm®) ou um filtro de densidade neutra.

Os decaimentos foram adquiridos recolhendo alternadamente emissões da amostra e de uma solução dispersante (“scatter”), usada para obter a resposta instrumental. A alternância amostra-dispersante foi feita num número de contagens máximo de 5000.

A análise dos decaimentos foi levada a cabo recorrendo ao programa Sandex, onde está implementado o método de modulação de funções estendido por análise global como implementado por Striker e colaboradores. [128]

## 2.4 Concentrações

No caso das soluções de compostos poliamínicos estudadas por espectrofluorimetria de estado estacionário ou contagem de fóton único correlacionada no tempo, as concentrações variaram consoante o coeficiente de absorção molar do composto no ponto de excitação, tendo sido tentado de um modo geral obter absorvâncias inferiores a 0,1. Deste modo as concentrações nas soluções em estudo eram normalmente na ordem dos  $10^{-5}$  M em compostos com grupos antraceno ou naftaleno e  $10^{-6}$  M em compostos com grupos pireno.

Nos estudos onde eram feitas exclusivamente medidas de absorção no UV-visível, as concentrações nas soluções em estudo eram feitas de forma a tentar obter absorvâncias no comprimento de onda de interesse na ordem dos 0,5 - 1,0 (cerca de  $5 \times 10^{-5}$  M em compostos com grupos antraceno ou naftaleno e  $5 \times 10^{-6}$  M em compostos com grupos pireno).

## 2.5 Grau de pureza dos solventes e compostos

Os reagentes orgânicos usados na síntese dos compostos poliamínicos funcionalizados com grupos fluorescentes eram de origem comercial diversa, com o mais elevado grau de pureza disponível. Os solventes onde as sínteses eram efectuadas eram no mínimo de grau de pureza pró-análise. Os compostos sintetizados foram purificados conforme descrito no

Capítulo 1, tendo sido a sua pureza confirmada primeiro por cromatografia em camada fina e depois por ressonância magnética nuclear de protão e por análise elementar.

Os reagentes usados nas sínteses foram:

- Etilenodiamina: >99% (Merck). Destilada antes de usar.
- Dietilenotriamina: 99% (Aldrich).
- Trietilenotetramina: Technical (Sigma). Destilada antes de usar.
- Tetraetilenopentamina: Technical (Aldrich). Destilada antes de usar.
- Pentaetilenohexamina: Technical 80-90% (Fluka). Bidestilada antes de usar.
- N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilenodiamina: 94% (Aldrich).
- 1,4-bis(3-aminopropil)-piperazina: 99% (Aldrich).
- 1-naftaldeído ( $\alpha$ ): 95% (Fluka).
- 9-antracencarboxaldeído: 97% (Aldrich).
- Pireno-1-carboxaldeído: >99% (Fluka).

Os critérios usados para decidir a destilação das poliaminas de partida foram o seu grau de pureza comercial e a sua cor (quando puras, elas são incolores. Se estavam amarelas devido a impurezas, eram destiladas).

A água normalmente utilizada para fazer soluções era bi-destilada e posteriormente desionizada numa aparelhagem Millipore Simplicity.

O grau de pureza de todos os compostos inorgânicos utilizados era pro-análise, tendo estes sido usados sem qualquer purificação prévia.

Todos os solventes orgânicos utilizados em estudos foram de grau espectroscópico ou próprio para cromatografia: Spectranal da Riedel-de Haën, Uvasol e Chromasolv da Merck. Os solventes utilizados na eluição em HPLC foram passados através de um filtro de 0,2  $\mu\text{m}$  de poro (Nalgene) e desgaseificados em banho de ultra-sons.

Todos os solventes utilizados em espectroscopia de ressonância magnética nuclear provinham da Cambridge Isotope Labs (teores em deutério:  $\text{D}_2\text{O}$ : 99,9%;  $\text{CDCl}_3$ : 99,8%;  $\text{DCl}$ : 99,5%).

## 2.6 Tampões e electrólitos de suporte

O tampão ácido-base utilizado foi o tampão universal de Theorell e Stenhagen, efectivo em toda a gama de pH: num balão volumétrico de 1000 ml juntou-se 2,25 ml de ácido fosfórico 85%, 7,00 g de ácido cítrico monohidratado, 3,54 g de ácido bórico, 343 ml de NaOH 1 M, e levou-se ao traço com água bidestilada e desmineralizada.[61]

O electrólito suporte utilizado foi NaCl 0,15 M. Foi verificada a ausência de supressão de emissão devido ao ião Cl<sup>-</sup> nos compostos onde este foi analisado.

Alguns estudos foram levados a cabo na ausência de tampão e/ou electrólito suporte de modo a tentar diminuir ao mínimo interferências.

Capítulo 2: Usou-se electrólito de suporte. Não se usou tampão.

Capítulo 3: Usou-se tampão e electrólito de suporte.

Capítulo 4: Não se usou tampão nem electrólito de suporte.

Capítulo 5: Não se usou tampão nem electrólito de suporte.

Capítulo 6: Usou-se tampão e electrólito de suporte.

Capítulo 7: Usou-se tampão e electrólito de suporte.

Capítulo 8: Usou-se tampão e electrólito de suporte.

## 2.7 Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)

A cromatografia líquida de alta resolução das amostras de compostos poliamínicos foi sempre efectuada à temperatura ambiente, em coluna de fase reversa (C18), segundo o seguinte gradiente de eluição:[45]

tempo/min	0	2	8	25	27	29	40
% HClO <sub>4</sub> (pH=1,5)	93	93	85	25	20	0	0
%MeOH	7	7	15	75	80	100	100

Foi sempre utilizado um fluxo de 1,7 ml/min, excepto nos casos indicados no Capítulo 1.

## 2.8 Estudos potenciométricos

Quase todos os dados potenciométricos utilizados nesta tese foram obtidos pelo grupo do Prof. Enrique García-España na Universidad de València, Espanha. A única excepção foram as constantes de protonação do composto A3(22)3L, apresentadas no Capítulo 2. O procedimento experimental utilizado em ambos os casos foi o mesmo.

Todas as titulações potenciométricas foram realizadas à temperatura de 298,1±0,1 K. A força iónica do meio também foi mantida constante, conforme indicado nos capítulos respectivos. O electrólito suporte utilizado para a obtenção dos dados era geralmente NaCl

0,15 M, devido à maior solubilidade de alguns compostos neste relativamente a outros electrólitos suporte como NaClO<sub>4</sub>.

A aquisição de dados era levada a cabo através do programa New PASAT.[129] O eléctrodo de vidro era calibrado como sonda de concentração de H<sup>+</sup> através da titulação de quantidades previamente conhecidas de HCl com soluções de NaOH livres de CO<sub>2</sub> com a determinação do ponto de equivalência através do método de Gran,[130] que dá o potencial padrão,  $E^{\theta}$ , e o produto iónico da água,  $pK_w$ . As concentrações dos iões metálicos e compostos poliamínicos utilizados eram determinadas gravimetricamente, rondando geralmente os  $1 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M. O intervalo de pH estudado era geralmente de 2 a 10.

Os dados adquiridos eram posteriormente tratados nos programas SUPERQUAD ou HYPERQUAD 2000, que calculavam as constantes de protonação e estabilidade dos sistemas em estudo.[131, 132] As curvas de titulação em cada sistema consistiam em cerca de 100 pontos experimentais, correspondendo a pelo menos três medidas, que podiam ser tratadas como um único conjunto de dados ou como curvas separadas sem variações significativas nos valores das constantes de estabilidade. Finalmente os conjuntos de dados eram juntos e tratados simultaneamente para dar as constantes de estabilidade finais.

**Apêndice I: Prefixos numéricos**

1	mono
	hen (nas unidades de números > 30. Ex. 31 = hentriaconta)
2	di
	do (nas unidades de números > 30. Ex. 32 = dotriaconta)
3	tri
4	tetra
5	penta
6	hexa
7	hepta
8	octa
9	nona
10	deca
11	undeca
12	dodeca
13	trideca
14	tetradeca
15	pentadeca
16	hexadeca
17	heptadeca
18	octadeca
19	nonadeca
20	icosa (IUPAC 1993)
	eicosa (IUPAC 1970/CAS)
21	henicosa (IUPAC 1993)
	heneicosa (IUPAC 1970/CAS)
22	docosa
23	tricoso
24	tetracoso
25	pentacoso
26	hexacoso
27	heptacoso
28	octacoso
29	nonacoso

30	triaconta
40	tetraconta
50	pentaconta
60	hexaconta
70	heptaconta
80	octaconta
90	nonaconta
100	hecta
200	dicta
300	tricta
400	tetracta
500	pentacta
600	hexacta
700	heptacta
800	octacta
900	nonacta
1000	quilia (em Inglês, <i>kilia</i> )
2000	dilia
3000	trilia
4000	tetralia
5000	pentalia
6000	hexalia
7000	heptalia
8000	octalia
9000	nonalia

Construção de prefixos para números maiores que 30: Vai-se acrescentando sucessivamente os prefixos começando pelas unidades.

Exemplo: 4738 = Octatriacontaheptactatetralia (Octa + Triaconta + Heptacta + Tetralia)

## Apêndice II: Introdução à lógica e suas aplicações

Este apêndice pretende apenas introduzir os conceitos de lógica essenciais para a compreensão do trabalho apresentado no âmbito desta dissertação. Caso o leitor queira aprofundar esta área, existe uma vasta bibliografia de qualidade, incluindo os livros aqui referenciados [87, 88, 133] e vários sítios da internet de fácil leitura e que estão apenas à distância de uma pesquisa num motor de busca.

Os diagramas lógicos foram construídos em parte com a ajuda do programa CircuitMaker Student Version,[134] que à data da escrita deste trabalho podia ser encontrado gratuitamente em <http://www.microcode.com/>.

### AII.1 Variáveis e funções

Todos nos lembramos, de uma forma mais ou menos consciente, dos conceitos de *variável* e de *função* que nos foram transmitidos na nossa formação em Matemática. Uma variável, por exemplo,  $x$ , é uma entidade matemática que pode assumir diferentes valores. Por exemplo,  $x$  pode variar dentro do conjunto dos números reais desde menos infinito até mais infinito. Ou podemos restringi-la aos números inteiros desde -7 a 13. Ou aos números pares entre 2 e 20. E por aí em diante.[87, 133]

Uma função é uma regra através da qual podemos determinar o valor de uma segunda variável, por exemplo,  $y$ , a partir do valor da variável  $x$ . Chamamos à variável  $y$  “dependente”, à variável  $x$  “independente”, e representamos essa dependência por  $y = f(x)$ . [87, 133]

Por exemplo, suponhamos que queremos que  $y$  seja determinada a partir do valor de  $x$  através da regra de que  $x$  deve ser multiplicada por 2 e somado ao resultado desta operação 1. A relação entre  $y$  e  $x$  que resulta desta função seria expressa pela equação  $y = 2x + 1$ . [87, 133]

Quando o número de valores permitidos a  $x$  é finito, podemos especificar uma função construindo uma tabela com o valor de cada variável  $y$  dado para cada valor possível da variável  $x$ . Se, no exemplo anterior ( $y = 2x + 1$ ) restringirmos  $x$  aos valores  $x = 1$ ,  $x = 2$ ,  $x = 3$  e  $x = 4$ , então a relação entre  $y$  e  $x$  pode ser representada pela Tabela AII.1.[87, 133]

$x$	$y = f(x)$
1	3
2	5
3	7
4	9

Tabela AII.1: Exemplo da definição de uma função através de uma tabela.

As variáveis dependente e independente não têm de ser obrigatoriamente numéricas. Por exemplo, a variável independente pode estar associada às cores de um semáforo, e podemos definir uma função que nos dê uma variável dependente que represente o comportamento esperado de um motorista que se aproxime do semáforo através da Tabela AII.2.

$x$	$y = f(x)$
Verde	Prosseguir
Amarelo	Abrandar
Vermelho	Parar

Tabela AII.2: Definição de uma função que relaciona a cor de um semáforo com o comportamento esperado de um motorista que dele se aproxime.

## AII.2 Variáveis e funções lógicas. Tabelas da verdade.

Uma **variável lógica** é uma variável que só pode assumir um (ou o outro) de *dois* valores possíveis, e *mutuamente exclusivos*, os quais são expressos por afirmações declarativas (também chamadas proposições).[87, 133]

Consideremos novamente o exemplo de um semáforo. Para que a cor apresentada por um semáforo possa ser representada por uma variável lógica, apenas pode ter dois valores – por exemplo, verde e vermelho. A cor de um semáforo que possa ser verde, amarelo e vermelho (3 valores possíveis) não pode ser representada por uma variável lógica.

A cor do semáforo poderia assim ser expressa pelas afirmações declarativas: “O semáforo está verde” e “o semáforo está vermelho”, que seriam representadas, respectivamente, por  $x = \text{verde}$  e  $x = \text{vermelho}$ .

Como os valores são mutuamente exclusivos, também poderíamos representá-las, por exemplo, por  $x = \text{verde}$  e  $x = \text{não-verde}$ . Ou em alternativa, podemos representar a expressão declarativa “o semáforo está verde” por  $x = \text{verdadeiro}$ , e a “o semáforo está vermelho” por  $x$

= falso. Podemos obviamente usar quaisquer outras representações. Entre as mais comuns estão  $V$  e  $F$  (de “verdadeiro” e “falso”); 1 e 0; e  $H$  e  $L$  (de “high” e “low”, palavras inglesas que significam, respectivamente, “alto” e “baixo”).[87, 88, 133]

Uma **função lógica** é uma função que transforma uma variável lógica em outra. Por exemplo, uma função lógica que nos dê o comportamento esperado de um motorista que se aproxime do semáforo pode ser definida pela Tabela AII.3:

$x$	$y = f(x)$
Verde	Prosseguir
Vermelho	Parar

Tabela AII.3: Definição de uma função lógica que relaciona a cor de um semáforo com o comportamento esperado de um motorista que dele se aproxime.

Se atribuímos à expressão “o semáforo está verde” (correspondente a  $x = \text{“verde”}$ ), o valor  $x = V$ , então  $x = F$  representará automaticamente a outra expressão (“o semáforo está vermelho”). Do mesmo modo, se associarmos à proposição “o motorista deve parar” o valor  $y = V$ , então  $y = F$  representará automaticamente “o motorista deve prosseguir. Poderíamos então voltar a escrever a Tabela AII.3 na forma da Tabela AII.4. Uma tabela escrita desta forma (com valores  $V$  e  $F$ , ou 1 e 0, ou  $H$  e  $L$ ) chama-se **tabela da verdade** (em Inglês, *truth table*).

$x$	$y = f(x)$
V	F
F	V

Tabela AII.4: Tabela da verdade para definição da função lógica representada pela Tabela AII.3.

Utilizar-se-á de agora em diante neste apêndice 1 e 0 para representar os valores das variáveis lógicas. 1 é usado como sinónimo de  $V$  ou  $H$ , e 0 de  $F$  ou  $L$ .

Existem funções lógicas aplicadas a mais do que uma variável. A tabela da verdade que as define é válida se for construída de qualquer forma que inclua todas as possibilidades de combinações das variáveis independentes. Uma forma simples de garantir que não esqueçamos nenhuma, e simultaneamente simplificar a leitura, é escrevê-las ordenadas como

se fossemos escrevendo números binários desde o zero até ao maior. Por exemplo, com três variáveis, 000, 001, 010, 011, 100, 101, 110, 111 (Figura AII.1).

1 variável	2 variáveis	3 variáveis																																																									
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>A</th> <th><math>f(A)</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	A	$f(A)$	0		1		<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>A</th> <th>B</th> <th><math>f(A,B)</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	A	B	$f(A,B)$	0	0		0	1		1	0		1	1		<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>A</th> <th>B</th> <th>C</th> <th><math>f(A,B,C)</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	A	B	C	$f(A,B,C)$	0	0	0		0	0	1		0	1	0		0	1	1		1	0	0		1	0	1		1	1	0		1	1	1	
A	$f(A)$																																																										
0																																																											
1																																																											
A	B	$f(A,B)$																																																									
0	0																																																										
0	1																																																										
1	0																																																										
1	1																																																										
A	B	C	$f(A,B,C)$																																																								
0	0	0																																																									
0	0	1																																																									
0	1	0																																																									
0	1	1																																																									
1	0	0																																																									
1	0	1																																																									
1	1	0																																																									
1	1	1																																																									

Figura AII.1: Exemplos de modos de dispor as variáveis independentes em tabelas da verdade de 1, 2 ou 3 variáveis lógicas.

### AII.3 Sistemas digitais. Portas lógicas.

Todos ouvimos muito frequentemente falar em sistemas digitais, e associamo-los com frequência a este ou àquele aparelho do dia-a-dia. Mas o que quer dizer aqui a palavra “digital”?

Quando compramos uma máquina de calcular, encontramos nas suas características que tem um visor com um dado número de “dígitos”, que representa o número de algarismos que podemos ver nesse visor. No sistema decimal, que usamos nas contas que fazemos no nosso dia-a-dia, cada dígito é um algarismo que vai de 0 a 9. No entanto, existem outros sistemas numéricos além do decimal. Por exemplo, o sistema binário, cujos dígitos são algarismos que podem ser 0 ou 1.

Os sistemas digitais são sistemas, geralmente electrónicos, que trabalham com dígitos binários. É geralmente associada uma corrente eléctrica “alta” ao dígito 1 e uma corrente eléctrica “baixa” ao dígito 0. A corrente eléctrica é assim utilizada como uma variável lógica, que pode ser transformada por funções lógicas construídas através de elementos electrónicos em outra variável lógica.

Uma **porta lógica**<sup>18</sup> é o nome dado a uma estrutura electrónica que gera uma função lógica simples.[87] Funções lógicas mais complexas podem ser construídas a partir da associação de diversas portas lógicas.

<sup>18</sup> Em Inglês, *logic gate*.

A representação de um circuito digital recorre a símbolos próprios, e tem o nome de **diagrama lógico**. [87]

Nos sistemas digitais, normalmente as variáveis independentes são designadas por **sinais de entrada**, ou mais frequentemente pela palavra inglesa *inputs*, e as variáveis dependentes por **sinais de saída** ou *outputs*.

## AII.4 Funções lógicas mais importantes

### AII.4.1 Função conjunção. Porta AND.

Dadas duas variáveis lógicas, a função conjunção dá como resultado uma variável verdadeira apenas se *ambas* são verdadeiras. É implementada nos sistemas digitais com a porta AND.

Pode ser representada por  $A \cdot B$ ,  $A \wedge B$ ,  $A \text{ AND } B$  ou  $\text{AND}(A, B)$ .

Na Figura AII.2 pode ser vista a sua tabela da verdade e diagrama lógico. [87, 88, 133]

$A$	$B$	$A \cdot B$
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1



Figura AII.2: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica AND.

### AII.4.2 Função disjunção. Porta OR.

Dadas duas variáveis lógicas, a função disjunção dá como resultado uma variável verdadeira se qualquer uma delas é verdadeira. É implementada nos sistemas digitais com a porta OR.

Pode ser representada por  $A + B$ ,  $A \vee B$ ,  $A \text{ OR } B$  ou  $\text{OR}(A, B)$ .

Na Figura AII.3 pode ser vista a sua tabela da verdade e diagrama lógico. [87, 88, 133]

$A$	$B$	$A + B$
0	0	0
0	1	1
1	0	1
1	1	1



Figura AII.3: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica OR.

### AII.4.3 Função negação ou inversão. Porta NOT.

A função negação troca o valor lógico de uma dada variável lógica. Se esta for verdadeira (1), passará a falsa (0), e vice-versa. A porta lógica que gera esta função chama-se porta NOT.

Esta função pode ser representada por  $\bar{A}$ ,  $\sim A$  ou NOT  $A$ .

Na Figura AII.4 pode ser vista a sua tabela da verdade e diagrama lógico.[87, 88, 133]

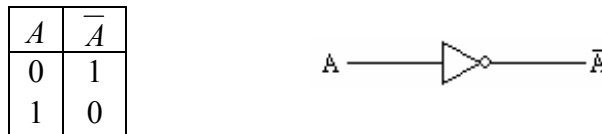


Figura AII.4: Tabela da verdade e representação por diagrama lógico da porta lógica NOT.

Se quisermos em representar em diagrama lógico a função negação aplicada a outra porta lógica, desenhamos um círculo ( $\circ$ ) no sítio onde queremos introduzir essa negação (Figura AII.5).

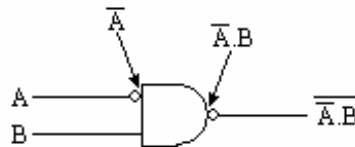


Figura AII.5: Quando usado em conjunto com outras portas, o símbolo da negação pode reduzir-se à adição de um círculo.

### AII.4.4 Outras funções lógicas

Além das três funções já apresentadas, existe um número infinito de outras funções lógicas, se não pusermos limites ao número de variáveis de entrada.

Apresenta-se a seguir as funções com uma ou duas variáveis de entrada, bem como as funções com 3 variáveis de entrada mais importantes (Figuras AII.6 – AII.11).[87, 88, 133]


Designação da Função	Sempre 0	Afirmção	Negação; Inversão	Sempre 1																								
Porta lógica correspondente	(Terminal terra)	YES; BUFFER	NOT	(Terminal de tensão)																								
Representação simbólica	0	$A$ (Igual à variável de entrada)	$\bar{A}$	1																								
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	$A$	0	0	0	1	0	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>A</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	$A$	$A$	0	0	1	1	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>\bar{A}</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	$A$	$\bar{A}$	0	1	1	0	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	$A$	1	0	1	1	1
$A$	0																											
0	0																											
1	0																											
$A$	$A$																											
0	0																											
1	1																											
$A$	$\bar{A}$																											
0	1																											
1	0																											
$A$	1																											
0	1																											
1	1																											
Diagrama lógico	 ou $0 \leftarrow$	$A \rightarrow \triangle \rightarrow A$	$A \rightarrow \triangle \rightarrow \bar{A}$	$V \leftarrow$ ou $1 \leftarrow$																								

Figura AII.6: Funções lógicas com uma variável de entrada.[87, 88, 133]




Designação da Função	Sempre 0	Conjunção; $E$	Inibição	Afirmção																																																												
Porta lógica correspondente	(Terminal terra)	AND	INHIBIT	YES; BUFFER																																																												
Algumas representações simbólicas possíveis	0	$A \cdot B$ $A \wedge B$ $A \text{ AND } B$ $\text{AND}(A, B)$	$A \cdot \bar{B}$ $\overline{A \Rightarrow B}$ $A \supset B$	$A$																																																												
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>B</math></td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	$A$	$B$	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1	0	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>B</math></td><td><math>A \cdot B</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	$A$	$B$	$A \cdot B$	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>B</math></td><td><math>A \cdot \bar{B}</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	$A$	$B$	$A \cdot \bar{B}$	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	0	<table border="1"> <tr><td><math>A</math></td><td><math>B</math></td><td><math>A</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	$A$	$B$	$A$	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	1	1
$A$	$B$	0																																																														
0	0	0																																																														
0	1	0																																																														
1	0	0																																																														
1	1	0																																																														
$A$	$B$	$A \cdot B$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	0																																																														
1	0	0																																																														
1	1	1																																																														
$A$	$B$	$A \cdot \bar{B}$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	0																																																														
1	0	1																																																														
1	1	0																																																														
$A$	$B$	$A$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	0																																																														
1	0	1																																																														
1	1	1																																																														
Diagrama lógico	 ou $0 \leftarrow$			$A \rightarrow \triangle \rightarrow A$																																																												
Notas		É $V$ apenas se $A$ e $B$ forem ambos $V$	Negação da implicação	É o valor da variável $A$																																																												

Figura AII.7: Funções lógicas com duas variáveis de entrada.[87, 88, 133]

Designação da Função	Inibição	Afirmção	OU exclusivo	Disjunção ou OU (inclusivo)																																																												
Porta lógica correspondente	INHIBIT	YES ou BUFFER	XOR ou EXOR	OR																																																												
Algumas representações simbólicas possíveis	$\overline{B \Rightarrow A}$ $\overline{B \supset A}$ $\overline{A \cdot B}$	$B$	$A \oplus B$ $A \nabla B$ $A \text{ XOR } B$ $\text{XOR } (A,B)$ $A \cdot \overline{B} + \overline{A} \cdot B$	$A+B$ $A \vee B$ $A \text{ OR } B$ $\text{OR } (A,B)$																																																												
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>\overline{A \cdot B}</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$\overline{A \cdot B}$	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	1	0	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td>B</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	B	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>A \oplus B</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$A \oplus B$	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>A+B</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	$A+B$	0	0	0	0	1	1	1	0	1	1	1	1
A	B	$\overline{A \cdot B}$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	1																																																														
1	0	0																																																														
1	1	0																																																														
A	B	B																																																														
0	0	0																																																														
0	1	1																																																														
1	0	0																																																														
1	1	1																																																														
A	B	$A \oplus B$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	1																																																														
1	0	1																																																														
1	1	0																																																														
A	B	$A+B$																																																														
0	0	0																																																														
0	1	1																																																														
1	0	1																																																														
1	1	1																																																														
Diagrama lógico																																																																
Notas	Negação da implicação	É o valor da variável B	É V se A ou B forem V, mas não em simultâneo	É V se A ou B forem V																																																												

Figura AII.8: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).[87, 88, 133]

Designação da Função	Negação do OU	Equivalência	Negação	Implicação																																																												
Porta lógica correspondente	NOR	XNOR ou EXNOR	NOT	IMPLICATION																																																												
Algumas representações simbólicas possíveis	$\overline{A+B}$ $\overline{A \vee B}$ $A \downarrow B$ $A \text{ NOR } B$ $\text{NOR } (A,B)$	$A \Leftrightarrow B$ $\overline{A \oplus B}$ $\overline{A \nabla B}$ $A \text{ AND } B$ $\text{AND } (A,B)$ $A \cdot B + \overline{A} \cdot \overline{B}$	$\overline{B}$ $\sim B$ $\text{NOT } B$	$B \Rightarrow A$ $B \supset A$ $A + \overline{B}$																																																												
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>\overline{A+B}</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$\overline{A+B}$	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	1	0	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>A \Leftrightarrow B</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	$A \Leftrightarrow B$	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	1	1	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>\overline{B}</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$\overline{B}$	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	0	<table border="1"> <tr><td>A</td><td>B</td><td><math>B \Rightarrow A</math></td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	$B \Rightarrow A$	0	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1
A	B	$\overline{A+B}$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	0																																																														
1	0	0																																																														
1	1	0																																																														
A	B	$A \Leftrightarrow B$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	0																																																														
1	0	0																																																														
1	1	1																																																														
A	B	$\overline{B}$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	0																																																														
1	0	1																																																														
1	1	0																																																														
A	B	$B \Rightarrow A$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	0																																																														
1	0	1																																																														
1	1	1																																																														
Diagrama lógico																																																																
Notas	Negação da função OU	É V se A e B tiverem o mesmo valor.	O valor inverso da variável B	Se B é V, A tem de ser V para dar V; se B é F, não importa o valor de A.																																																												

Figura AII.9: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).[87, 88, 133]

Designação da Função	Negação	Implicação	Incompatibilidade Negação do E	Sempre 1																																																												
Porta lógica correspondente	NOT	IMPLICATION	NAND	(Terminal de tensão)																																																												
Algumas representações simbólicas possíveis	$\bar{A}$ $\sim A$ NOT $A$	$A \Rightarrow B$ $A \supset B$ $\bar{A} + B$	$\overline{A \cdot B}$ $\overline{A \wedge B}$ $A \uparrow B$ $A B$ $A \text{ NAND } B$ $\text{NAND}(A,B)$	1																																																												
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th><math>\bar{A}</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$\bar{A}$	0	0	1	0	1	1	1	0	0	1	1	0	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th><math>A \Rightarrow B</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	$A \Rightarrow B$	0	0	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th><math>\overline{A \cdot B}</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	$\overline{A \cdot B}$	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th>1</th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1
A	B	$\bar{A}$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	1																																																														
1	0	0																																																														
1	1	0																																																														
A	B	$A \Rightarrow B$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	1																																																														
1	0	0																																																														
1	1	1																																																														
A	B	$\overline{A \cdot B}$																																																														
0	0	1																																																														
0	1	1																																																														
1	0	1																																																														
1	1	0																																																														
A	B	1																																																														
0	0	1																																																														
0	1	1																																																														
1	0	1																																																														
1	1	1																																																														
Diagrama lógico				$V \leftarrow$ ou $1 \leftarrow$																																																												
Notas	O valor inverso ao da variável $A$	Se $B$ é $V$ , $A$ tem de ser $V$ ; se $B$ é $F$ , não importa o valor de $A$ .	Se $A$ e $B$ são incompatíveis não podem ser $V$ em simultâneo																																																													

Figura AII.10: Funções lógicas com duas variáveis de entrada (continuação).[87, 88, 133]

Designação da Função	Conjunção ou E	OU (inclusivo)	Incompatibilidade Negação do E	Negação do OU																																																																																																																																																
Porta lógica correspondente	AND (3 entradas)	OR (3 entradas)	NAND (3 entradas)	NOR (3 entradas)																																																																																																																																																
Algumas representações simbólicas possíveis	$A \cdot B \cdot C$ $A \wedge B \wedge C$ AND ( $A,B,C$ )	$A+B+C$ $A \vee B \vee C$ OR ( $A,B,C$ )	$\overline{A \cdot B \cdot C}$ $\overline{A \wedge B \wedge C}$ NAND ( $A,B,C$ )	$\overline{A+B+C}$ $\overline{A \vee B \vee C}$ NOR ( $A,B,C$ )																																																																																																																																																
Tabela da verdade	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th><math>A \cdot B \cdot C</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	C	$A \cdot B \cdot C$	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th><math>A+B+C</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> </table>	A	B	C	$A+B+C$	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th><math>\overline{A \cdot B \cdot C}</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	C	$\overline{A \cdot B \cdot C}$	0	0	0	1	0	0	1	1	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	<table border="1"> <tr><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th><math>\overline{A+B+C}</math></th></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>0</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> </table>	A	B	C	$\overline{A+B+C}$	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	1	0	0	1	1	1	0
A	B	C	$A \cdot B \cdot C$																																																																																																																																																	
0	0	0	0																																																																																																																																																	
0	0	1	0																																																																																																																																																	
0	1	0	0																																																																																																																																																	
0	1	1	0																																																																																																																																																	
1	0	0	0																																																																																																																																																	
1	0	1	0																																																																																																																																																	
1	1	0	0																																																																																																																																																	
1	1	1	1																																																																																																																																																	
A	B	C	$A+B+C$																																																																																																																																																	
0	0	0	0																																																																																																																																																	
0	0	1	1																																																																																																																																																	
0	1	0	1																																																																																																																																																	
0	1	1	1																																																																																																																																																	
1	0	0	1																																																																																																																																																	
1	0	1	1																																																																																																																																																	
1	1	0	1																																																																																																																																																	
1	1	1	1																																																																																																																																																	
A	B	C	$\overline{A \cdot B \cdot C}$																																																																																																																																																	
0	0	0	1																																																																																																																																																	
0	0	1	1																																																																																																																																																	
0	1	0	1																																																																																																																																																	
0	1	1	1																																																																																																																																																	
1	0	0	1																																																																																																																																																	
1	0	1	1																																																																																																																																																	
1	1	0	1																																																																																																																																																	
1	1	1	0																																																																																																																																																	
A	B	C	$\overline{A+B+C}$																																																																																																																																																	
0	0	0	1																																																																																																																																																	
0	0	1	0																																																																																																																																																	
0	1	0	0																																																																																																																																																	
0	1	1	0																																																																																																																																																	
1	0	0	0																																																																																																																																																	
1	0	1	0																																																																																																																																																	
1	1	0	0																																																																																																																																																	
1	1	1	0																																																																																																																																																	
Diagrama lógico																																																																																																																																																				
Notas	É $V$ apenas se $A$ , $B$ e $C$ forem todos $V$	É $V$ se qualquer um entre $A$ , $B$ e $C$ for $V$ .	Se $A$ , $B$ e $C$ são incompatíveis não podem ser $V$ em simultâneo																																																																																																																																																	

Figura AII.11: Funções lógicas com três variáveis de entrada mais comuns.[87, 88, 133]

## **AII.5 Implementação de funções lógicas nos sistemas digitais.**

As funções lógicas podem ser implementadas em sistemas digitais construídos de raiz, mas é muito mais frequente que o sejam a partir de associações de outras portas lógicas, em particular das AND, OR e NOT. Aliás, se olharmos com atenção para os diagramas lógicos ou algumas representações simbólicas das portas lógicas das funções anteriormente apresentadas, podemos ver facilmente que muitas destas resultam de associações de portas AND, OR e NOT.

Para implementar uma função lógica nos sistemas digitais, é necessário, antes de mais, identificar os valores que pretendemos obter nas variáveis de saída, e com base nisso, identificar a porta lógica ou associação de portas lógicas que pretendemos. Para funções lógicas muito simples, como as de uma ou duas entradas, o método mais directo de o fazer é comparar a tabela da verdade da função que pretendemos com as que existem na literatura, e com isso identificar a função. Isto é suficiente para todas as funções lógicas que estão apresentadas no âmbito desta dissertação.

Para funções mais complexas, ou mesmo para implementar muitas das funções simples, convém identificar a associação de portas AND, OR e NOT que é equivalente a esta função e construí-la. Existem diversos métodos para o fazer, como por exemplo a determinação de mintermos ou maxtermos ou os mapas de Karnaugh. É também possível e por vezes conveniente transformar uma dada função em outra função lógica equivalente, o que pode ser feito através da Álgebra de Boole.

É também possível construir qualquer função lógica recorrendo a apenas um tipo de porta lógica usando portas NAND ou NOR. No entanto, isto dá origem a construções em geral mais complexas do que usando combinações de portas AND, OR e NOT.

Estas operações saem fora daquilo que é necessário para a compreensão deste trabalho, e como tal não serão aqui apresentadas, mas poderão ser encontradas em qualquer texto básico no âmbito dos sistemas digitais, como as referências aqui apresentadas.[87, 88]

## Bibliografia

1. CZARNIK, AW. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, ACS Symposium Series, 1993, Vol. 538, American Chemical Society.
2. NECKERS, DC. *Selected Papers on Photochemistry*, Spie Milestone Series, 1992, Vol. Ms 65, Society of Photo Optical.
3. BERNARDO, MA. *Dissertação de Doutoramento. Fotoquímica Supramolecular: Sensores químicos de fluorescência contendo poliaminas como unidades receptoras de catiões e aniões*. 2000, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
4. WAYNE, CE, WAYNE, RP. *Photochemistry*. Editado por COMPTON, RG, Oxford Chemistry Primers, 1996, Oxford University Press, Oxford.
5. PAROLA, AJ. *Dissertação de doutoramento. Fotoquímica Supramolecular: Supracomplexos e Hemicarceplexos*. 1998, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
6. ROQUE, A. *Dissertação de Doutoramento. Dispositivos Moleculares com base em Sistemas Fotocrómicos*. 2001, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
7. BALZANI, V, SCANDOLA, F. *Supramolecular Photochemistry*. Editado por KEMP, TJ, Ellis Horwood series in Physical Chemistry, 1991, Ellis Horwood Limited.
8. SOTOMAYOR, J. *Dissertação de doutoramento. Reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos contendo complexos de metais de transição*. 1994, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
9. LEHN, J-M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives. Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices. (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **vol. 27**, p. 89.
10. CRAM, DJ. The design of molecular hosts, guests, and their complexes. (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **vol. 27**, p. 1009.
11. PEDERSEN, CJ. The Discovery of Crown Ethers. (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **vol. 27**, p. 1021.
12. LEHN, J-M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.*, 1995, VCH, Weinheim.

13. PINA, F, BERNARDO, MA, GARCÍA-ESPAÑA, E. Fluorescent chemosensors containing polyamine receptors. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, p. 2143.
14. FEYNMAN, R. *There's plenty of room in the bottom*, 1959 [Página web]. Transcrito em: *Engineering and Science*, Feb. 1960. Disponibilizado na Internet por Zyvex Corporation. Acedido em Novembro de 2005. Disponível em [www.zyvex.com/nanotech/feynman.html](http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html).
15. BALZANI, V, CREDI, A, VENTURI, M. The Bottom-Up Approach to Molecular-Level Devices and Machines. *Chem. Eur. J.*, 2002, **vol. 8**, no. 24, p. 5524.
16. FABBRIZZI, L, POGGI, A. Sensors and Switches from Supramolecular Chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 1995, p. 197.
17. CATTRALL, RW. *Chemical sensors*, Oxford Chemistry Primers, 1997, Vol. 52, Oxford University Press.
18. CZARNIK, AW. Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors. *Acc. Chem. Res.*, 1994, **vol. 27**, p. 302.
19. SOUSA, LR, LARSON, JM. Crown Ether Model Systems for the Study of Photoexcited State Response to Geometrically Oriented Perturbers. The Effect of Alkali Metal Ions on Emission from Naphthalene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **vol. 99**, no. 1, p. 307.
20. BALZANI, V, CREDI, A, VENTURI, M. Light-powered molecular-scale machines. *Pure Appl. Chem.*, 2003, **vol. 75**, no. 5, p. 541.
21. NORMILE, D. The end - Not here yet, but coming soon. *Science*, 2001, **vol. 293**, p. 787.
22. INTEL. *Moore's law made real by Intel innovation*, 2005. Intel. Acedido em 12-8-2005. Disponível em <http://www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/>.
23. NORMILE, D. Optical lithography goes to extremes - and beyond. *Science*, 2001, **vol. 293**, p. 785.
24. CREDI, A, BALZANI, V, LANGFORD, SJ, STODDART, JF. Logic Operations at the Molecular Level. An XOR Gate Based on a Molecular Machine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **vol. 119**, p. 2679.
25. BEER, PD, GALE, PA, SMITH, DK. *Supramolecular Chemistry*, Oxford Chemistry Primers, 1998, Vol. 74, Oxford University Press.
26. WEISSBACH, O. *Phane Nomenclature - IUPAC Recommendations 1998*, 1998 [Página Web]. International Union of Pure and Applied Chemistry. Acedido em Agosto de 2003. Disponível em <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/phane/>.

27. ACD/NAME. *ACD/Name*. Versão 2.03, Advanced Chemistry Development Inc., 1996.
28. BERNARDO, MA, GUERRERO, JA, GARCÍA-ESPAÑA, E, LUIS, SV, LLINARES, JM, PINA, F, RAMÍREZ, JA, SORIANO, C. Thermodynamic, NMR and photochemical study on the acid-base behaviour of N,N'-dibenzylated polyamines and on their interaction with hexacyanocobaltate(III). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, p. 2335.
29. ALDERIGHI, L, GANS, P, IENCO, A, PETERS, D, SABATINI, A, VACCA, A. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species. *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **vol. 184**, p. 311.
30. BERNARDO, MA, PINA, F, ESCUDER, B, GARCÍA-ESPAÑA, E, GODINO-SALIDO, ML, LATORRE, J, LUIS, SV, RAMÍREZ, JA, SORIANO, C. Thermodynamic and fluorescence emission studies on chemosensors containing anthracene fluorophores. Crystal structure of {[CuL1Cl]Cl}·2.2H<sub>2</sub>O [L1 = N-(3-aminopropyl)-N'-3-(anthracen-9-ylmethyl)aminopropylethane-1,2-diamine]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, p. 915.
31. BAZZICALUPI, C, BENCINI, A, FUSI, V, GIORGI, C, PAOLETTI, P, VALTANCOLI, B. Polyamine macrocycles incorporating a phenantroline unit: their synthesis, basicity, and Cu(II) coordination. *Inorg. Chem.*, 1998, **vol. 37**, p. 941.
32. BENCINI, A, BURGUETE, MI, GARCÍA-ESPAÑA, E, LUIS, SV, MIRAVET, JF, SORIANO, C. An efficient synthesis of polyaza[n]paracyclophanes. *J. Org. Chem.*, 1993, **vol. 58**, p. 4749.
33. RICHMAN, JE, ATKINS, TJ. Nitrogen Analogs of Crown Ethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **vol. 96**, no. 7, p. 2268.
34. SNYDER, HR, GELLER, HC. Cleavage of sulfonamides with aqueous hydrobromic acid and phenol. II. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **vol. 74**, p. 4864.
35. SNYDER, HR, HECKERT, RE. A method for the rapid cleavage of sulfonamides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **vol. 74**, p. 2006.
36. CIAMPOLINI, M, FORMICA, M, FUSI, V, SAINT-MAURICE, A, MICHELONI, M, NARDI, N, PONTELLINI, R, PINA, F, ROMANI, P, SABATINI, AM, VALTANCOLI, B. Selective lithium complexation by photoactive aza-cages bearing the anthracene function. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, p. 2261.
37. COLEMAN, WM, TAYLOR, LT. Pentadentate ligands. I. Nickel (II) complexes of the linear schiff base ligands derived from substituted salicylaldehydes and

- diethylenetriamine and 2,2'-bis(aminopropyl)amine. *Inorg. Chem.*, 1971, **vol. 10**, p. 2195.
38. ALBELDA, MT, BERNARDO, MA, GARCÍA-ESPAÑA, E, GODINO-SALIDO, ML, LUIS, SV, MELO, MJ, PINA, F, SORIANO, C. Thermodynamics and fluorescence emission studies on potential molecular chemosensors for ATP recognition in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 2545.
39. ALBELDA, MT, AGUILAR, J, ALVES, S, AUCEJO, R, DÍAZ, P, LODEIRO, C, LIMA, JC, GARCÍA-ESPAÑA, E, PINA, F, SORIANO, C. Thermodynamic, NMR and fluorescence emission studies on the bending of nucleotides by open-chain polyamine receptors containing naphthyl and/or anthrylmethyl groups. *Helv. Chim. Acta*, 2003, **vol. 86**, p. 3118.
40. MELO, JS, ALBELDA, MT, DÍAZ, P, GARCÍA-ESPAÑA, E, LODEIRO, C, ALVES, S, LIMA, JC, PINA, F, SORIANO, C. Ground and excited state properties of polyamine chains bearing two terminal naphthalene units. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, p. 991.
41. BERNARDO, MA, ALVES, S, PINA, F, MELO, JS, ALBELDA, MT, GARCÍA-ESPAÑA, E, LLINARES, JM, SORIANO, C, LUIS, SV. Polyamine linear chains bearing two identical terminal aromatic units. Evidence for a photo induced bending movement. *Supramolecular Chem.*, 2001, **vol. 13**, p. 435.
42. ALVES, S, PINA, F, ALBELDA, MT, GARCÍA-ESPAÑA, E, SORIANO, C, LUIS, SV. Open-chain polyamine ligands bearing an anthracene unit - Chemosensors for logic operations at the molecular level. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, p. 405.
43. STILL, WC, KAHN, M, MITRA, A. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *J. Org. Chem.*, 1978, **vol. 43**, no. 14, p. 2923.
44. MEYER, VR. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 1996, John Wiley & Sons.
45. CASTEELE, KV, GEIGER, H, LOOSE, R, SUMERE, CFV. Separation of some anthocyanidins, anthocyanins, proanthocyanidins and related substances by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatography*, 1983, **vol. 259**, p. 291.
46. *Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds*. National Institute for Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki, Japan. Acedido em Abril de 2003. Disponível em [www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html](http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html).
47. RODRÍGUEZ, L, ALVES, S, LIMA, JC, PAROLA, AJ, PINA, F, SORIANO, C, ALBELDA, MT, GARCÍA-ESPAÑA, E. Supramolecular interactions of

- hexacyanocobaltate(III) with polyamine receptors containing a terminal anthracene sensor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2003, **vol. 159**, p. 253.
48. SILVERSTEIN, RM, WEBSTER, FX. *Spectrometric identification of organic compounds*. 6th Ed. ed, 1998, John Wiley & Sons, Inc.
49. BERNARDO, MA, PAROLA, AJ, PINA, F, GARCÍA-ESPAÑA, E, MARCELINO, V, LUIS, SV, MIRAVET, JF. Steady-state fluorescence emission studies on polyazacyclophane macrocyclic receptors and on their adducts with hexacyanocobaltate(III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, p. 993.
50. BERNARDO, MA, PINA, F, GARCÍA-ESPAÑA, E, LATORRE, J, LUIS, SV, LLINARES, JM, RAMÍREZ, JA, SORIANO, C. Thermodynamic and steady-state fluorescence emission studies on metal complexes of receptors containing benzene subunits. *Inorg. Chem.*, 1998, p. 3935.
51. PINA, F, MELO, MJ, BERNARDO, MA, LUIS, SV, GARCÍA-ESPAÑA, E. Chemosensors displaying pH controlled multistage fluorescence emission. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 1999, **vol. 126**, p. 65.
52. MUROV, SL, CARNICHAL, I, JUG, GL. *Handbook of Photochemistry*. 2nd Ed. ed, 1993, Marcel Dekker, Inc.
53. BENCINI, A, BERNARDO, MA, BIANCHI, A, FUSI, V, GIORGI, C, PINA, F, VALTANCOLI, B. Macrocyclic polyamines containing phenantroline moieties - fluorescent chemosensors for H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, p. 1911.
54. GANS, P, SABATINI, A, VACCA, A, ALDERIGHI, L, IENCO, A, PETERS, D. *HySS - Hyperquad Simulation and Speciation*. Versão 1.0, Protonic Software, 1998.
55. BERNARDO, MA, ALVES, S, PINA, F, MELO, JS, ALBELDA, MT, GARCÍA-ESPAÑA, E, LLINARES, JM, SORIANO, C, LUIS, SV. Polyamine linear chains bearing two identical terminal aromatic units. Evidence for a photo induced bending movement. *Supramolecular chemistry*, 2001, **vol. 13**, p. 435.
56. PINA, F, LIMA, JC, LODEIRO, C, MELO, JS, DÍAZ, P, ALBELDA, MT, GARCÍA-ESPAÑA, E. Long range electron transfer quenching in polyamine chains bearing a terminal naphthalene unit. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **vol. 106**, p. 8207.
57. MARTELL, AE, SMITH, RM, MOTOKAITIS, RJ. *NIST critically selected stability constants of metal complexes*. Versão 6.0, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2001.
58. BERLMAN, IB. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. 2nd Ed. ed, 1971, Academic Press.

59. GARCÍA-ESPAÑA, E, BALLESTER, M-J, LLORET, F, MORATAL, JM, FAUS, J, BIANCHI, A. Low-spin six co-ordinate cobalt(II) complexes. A solution study of tris(violurato)cobaltate(II) ions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, p. 101.
60. ALBELDA, MT, BERNARDO, MA, DÍAZ, P, GARCÍA-ESPAÑA, E, MELO, JS, PINA, F, SORIANO, C, LUIS, SV. Polyamines containing naphthyl groups as pH-regulated molecular machines driven by light. *Chem. Commun.*, 2001, p. 1520.
61. KÜSTER-THIEL. *Tabele per le analisi chimiche e chimico-fisiche*, 1985, Ulrico Hoepli Editore, Milano.
62. BIRKS, JB. *Prog. React. Kinet.*, 1970, **vol. 5**, p. 181.
63. STEVENS, B, BAN, MI. Spectrophotometric determination of enthalpies and entropies of photoassociation for dissolved aromatic hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **vol. 60**, p. 1515.
64. SANCENÓN, F, DESCALZO, AB, LLORIS, JM, MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R, PARDO, T, SEGUÍ, MJ, SOTO, J. Open-chain polyazaalkanes functionalised with pyrene groups as sensing fluorogenic receptors for metal ions. *Polyhedron*, 2002, **vol. 21**, p. 1397.
65. BIRKS, JB. *Photophysics of Aromatic Molecules*, 1970, John Wiley & Sons Ltd.
66. NORONHA, M, LIMA, JC, LAMOSAS, P, SANTOS, H, MAYCOCK, C, VENTURA, R, MAÇANITA, AL. Intramolecular Fluorescence Quenching of Tyrosine by the Peptide  $\alpha$ -Carbonyl Group Revisited. *J. Phys. Chem. A*, 2004, **vol. 108**, p. 2155.
67. ZACHARIASSE, K. *Thesis*. 1972, Free University of Amsterdam, Amsterdam, Netherlands.
68. ALBELDA, MT, DÍAZ, P, GARCÍA-ESPAÑA, E, LIMA, JC, LODEIRO, C, MELO, JS, PAROLA, AJ, PINA, F, SORIANO, C. Switching from intramolecular energy transfer to intramolecular electron transfer by the action of pH and  $Zn^{2+}$  coordination. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **vol. 353**, p. 63.
69. BERNHARDT, PV, MOORE, EG, RILEY, MJ. Intramolecular electronic energy transfer in biochromophoric macrocyclic complexes. *Inorg. Chem.*, 2002, **vol. 41**, p. 3025.
70. LAKOWICZ, JP. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd Ed. ed, 1999, Plenum Publishing Corporation.
71. TURRO, NJ. *Modern molecular photochemistry*, 1991, University Science Books.
72. *Hyperchem*. Versão 7.5, Hypercube, 2002. Requerimentos: Windows.
73. ROHATGI-MUKHERJEE, KK. *Fundamentals of Photochemistry*. Revised Edition ed, 1992, Wiley Eastern Limited, New Delhi.

74. SIGEL, H, MCCORMICK, DB. On the discriminating behavior of metal ions and ligands with regard to their biological significance. *Acc. Chem. Res.*, 1970, **vol. 3**, p. 201.
75. SILVA, APD, MCCLEAN, GD, MOODY, TS, WEIR, SM, *Luminescent sensors and switches*. in *Handbook of Photochemistry and Photobiology*. Editor: NALWA, HS. 2003, Vol. 3, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, USA, p. 218.
76. BALZANI, V, CREDI, A, VENTURI, M. *Chemphyschem*, 2003, **vol. 3**, p. 49.
77. SILVA, APD, GUNARATNE, HQN, MCCOY, CP. A molecular photoionic AND gate based on fluorescent signalling. *Nature*, 1993, **vol. 364**, p. 42.
78. SILVA, APD, GUNARATNE, HQN, MCCOY, CP. Molecular photoionic AND logic gates with bright fluorescence and "off-on" digital action. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **vol. 119**, p. 7891.
79. SILVA, APD, DIXON, IM, GUNARATNE, HQN, GUNNLAUGHSSON, T, MAXWELL, PRS, RICE, TE. Integration of logic functions and sequential operation of gates at the molecular scale. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **vol. 121**, p. 1393.
80. SILVA, APD, MCCLENAGHAN, ND. Proof-of-principle of molecular-scale arithmetic. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **vol. 122**, p. 3965.
81. SILVA, APD, MCCLEAN, GD, PAGLIARI, S. Direct detection of ion pairs by fluorescence enhancement. *Chem. Commun.*, 2003, p. 2010.
82. RAYMO, FM, GIORDANI, S. Signal communication between molecular switches. *Org. Lett.*, 2001, **vol. 3**, p. 3475.
83. RAYMO, FM, ALVARADO, RJ, GIORDANI, S, CEJAS, MA. Memory effects based on intermolecular photoinduced proton transf. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **vol. 125**, no. 8, p. 2361.
84. GUO, X, ZHANG, D, WANG, T, ZHU, D. Reversible regulation of pyrene emission by light and metal ions in the presence of photochromic spiropyran: toward creation of a new molecular logic circuit. *Chem. Commun.*, 2003, p. 914.
85. GUO, X, ZHANG, D, TAO, H, ZHU, D. Concatenation of two molecular switches via a Fe(II)/Fe(III) couple. *Org. Lett.*, 2004, **vol. 6**, no. 15, p. 2491.
86. BROWN, GJ, SILVA, APD, PAGLIARI, S. Molecules that add up (feature article). *Chem. Commun.*, 2002, p. 2461.
87. TAUB, H. *Digital circuits and microprocessors*, 1982, McGraw-Hill.
88. CUESTA, L, PADILLA, AG, REMIRO, F. *Electrónica Digital*, 1994, McGraw-Hill, Lisboa.

89. STRYER, L. *Biochemistry*. 4th Edition ed, 1995, W. H. Freeman and Company.
90. VICENTE, M, BASTIDA, R, LODEIRO, C, MACÍAS, A, PAROLA, AJ, VALENCIA, L, SPEY, SE. Metal Complexes with a New N4O3 Amine Pendant-Armed Macrocyclic Ligand: Synthesis, Characterization, Crystal Structures, and Fluorescence Studies. *Inorg. Chem.*, 2003, **vol. 42**, p. 6768.
91. CHANG, CJ, NOLAN, EM, JAWORSKI, J, OKAMOTO, K, HAYASHI, Y, SHENG, M, LIPPARD, SJ. ZP8, a Neuronal Zinc Sensor with Improved Dynamic Range; Imaging Zinc in Hippocampal Slices with Two-Photon Microscopy. *Inorg. Chem.*, 2004, **vol. 43**, p. 6774.
92. HENARY, MM, WU, Y, FAHRNI, CJ. Zinc(ii)-Selective Ratiometric Fluorescent Sensors Based on Inhibition of Excited-State Intramolecular Proton Transfer. *Chem. Eur. J.*, 2004, **vol. 10**, p. 3015.
93. LIM, NC, FREAKE, HC, BRÜCKNER, C. Illuminating Zinc in Biological Systems. *Chem. Eur. J.*, 2005, **vol. 11**, p. 38–49.
94. AOKI, S, KAGATA, D, SHIRO, M, TAKEDA, K, KIMURA, E. Metal Chelation-Controlled Twisted Intramolecular Charge Transfer and Its Application to Fluorescent Sensing of Metal Ions and Anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **vol. 126**, p. 13377.
95. PEARSON, RG. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **vol. 85**, no. 22, p. 3533.
96. SHRIVER, DF, ATKINS, PW. *Inorganic Chemistry*. 3rd Ed. ed, 1999, Oxford University Press, Oxford.
97. LEACH, MR. *The Chemogenesis Web Book - The Hard Soft [Lewis] Acid Base Principle*, 2005 [web site]. Acedido em 30/08/2005. Disponível em [http://www.meta-synthesis.com/webbook/43\\_hsab/HSAB.html](http://www.meta-synthesis.com/webbook/43_hsab/HSAB.html) consultado em 30 de Agosto de 2005.
98. ANDRADE, SM, COSTA, S. Spectroscopic Studies on the Interaction of a Water Soluble Porphyrin and Two Drug Carrier Proteins. *Biophys. J.*, 2002, **vol. 82**, p. 1607.
99. IRVING, H, WILLIAMS, JP. The Stability of Transition-metal Complexes. *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3192.
100. GALE, PA. Anion receptor chemistry: highlights from 1999. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, **vol. 213**, p. 79.
101. BEER, PD, CADMAN, J. Electrochemical and optical sensing of anions by transition metal based receptors. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, **vol. 205**, p. 131.
102. BEER, PD. Transition-Metal Receptor Systems for the Selective Recognition and Sensing of Anionic Guest Species. *Acc. Chem. Res.*, 1998, **vol. 31**, p. 71.

103. BEER, PD, GALE, PA. Anion Recognition and Sensing: The State of the Art and Future Perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **vol. 40**, p. 486.
104. DIETRICH, B. Design of anion receptors: Applications. *Pure & Appl. Chem.*, 1993, **vol. 65**, no. 7, p. 1457.
105. HUSTON, ME, AKKAYA, EU, CZARNIK, AW. Chelation Enhanced Fluorescence Detection of Non-Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **vol. 111**, p. 8735.
106. DAI, F, KELLEY, JA, ZHANG, H, MALINOWSKI, N, KAVLICK, MF, LIETZAU, J, WELLES, L, YARCHOAN, R, H. FORD, J. Fluorometric Determination of 29-b-Fluoro-29,39-dideoxyadenosine 59-Triphosphate, the Active Metabolite of a New Anti-Human Immunodeficiency Virus Drug, in Human Lymphocytes. *Anal. Biochem.*, 2001, **vol. 288**, p. 52.
107. SHIONOYA, M, IKEDA, T, KIMURA, E, SHIRE, M. Novel "Multipoint Molecular Recognition of Nucleobases by a New Zinc( II) Complex of Acridine-Pendant Cyclen (Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane). *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **vol. 116**, p. 3848.
108. HAMILTON, AD, ENGEN, DV. Induced Fit in Synthetic Receptors: Nucleotide Base Recognition by a "Molecular Hinge". *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **vol. 109**, p. 5035.
109. SAKAKIBARA, T, MURAKAMI, S, HATTORI, N, NAKAJIMA, M, IMAI, K. Enzymatic Treatment to Eliminate the Extracellular ATP for Improving the Detectability of Bacterial Intracellular ATP. *Anal. Biochem.*, 1997, **vol. 250**, p. 157.
110. RONNER, P, FRIEL, E, CZERNIAWSKI, K, FRÄNKLE, S. Luminometric Assays of ATP, Phosphocreatine, and Creatine for Estimation of Free ADP and Free AMP. *Anal. Biochem.*, 1999, **vol. 275**, p. 208.
111. MARCZAK, R, HOANG, VT, NOWORYTA, K, ZANDLER, ME, KUTNER, W, D'SOUZA, F. Molecular recognition of adenine, adenosine and ATP at the air-water interface by a uracil appended fullerene. *J. Mater. Chem.*, 2002, **vol. 12**, p. 2123.
112. KAMIDATE, T, NIWA, S, NAKATA, N. Application of cationic liposomes containing surfactants to an enhancer in firefly bioluminescent assay of adenosine 5'-triphosphate. *Anal. Chim. Acta*, 2000, **vol. 424**, p. 169.
113. EDWARDS, J, SPRUNG, R, SPRAGUEB, R, SPENCE, D. Chemiluminescence detection of ATP release from red blood cells upon passage through microbore tubing. *Analyst*, 2001, **vol. 126**, p. 1257.
114. DENESSIOUK, KA, RANTANEN, V-V, JOHNSON, MS. Adenine Recognition: A Motif Present in ATP-, CoA-, NAD-, NADP-, and FAD-Dependent Proteins. *PROTEINS: Structure, Function, and Genetics*, 2001, **vol. 44**, p. 282.

115. AGUILAR, JA, GARCÍA-ESPAÑA, E, GUERRERO, JA, LUIS, SV, LLINARES, JM, RAMÍREZ, JA, SORIANO, C. Synthesis and protonation behaviour of the macrocycle 2,6,10,13,17,21-hexaaza[22]metacyclophane. Thermodynamic and NMR studies on the interaction of 2,6,10,13,17,21-hexaaza[22]metacyclophane and on the open-chain polyamine 4,8,11,15-tetrazaoctadecane-1,18-diamine with ATP, ADP and AMP. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **vol. 246**, p. 287.
116. AGUILAR, JA, GARCIA-ESPAÑA, E, GUERRERO, JA, LUIS, SV, LLINARES, JM, MIRAVET, JF, RAMIREZA, JA, SORIANO, C. Multifunctional Molecular Recognition of ATP, ADP and AMP Nucleotides by the Novel Receptor 2,6,10,13,17,21 -Hexaaza[22]metacyclophane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, p. 2237.
117. HOSSEINI, MW, BLACKER, AJ, LEHN, J-M. Multiple Molecular Recognition and Catalysis. A Multifunctional Anion Receptor Bearing an Anion Binding Site, an Intercalating Group, and a Catalytic Site for Nucleotide Binding and Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **vol. 112**, p. 3896.
118. CUDIC, P, ZINIC, M, TOMISIC, V, SIMEON, V, VIGNERON, J-P, LEHN, J-M. Binding of Nucleotides in Water by Phenanthridinium Bis( intercaland) Receptor Molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, p. 1073.
119. CLAUDE, S, LEHN, J-M, SCHMIDT, F, VIGNERON, J-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, p. 1182.
120. BENCINI, A, BIANCHI, A, BURGUETE, MI, DAPPORTO, P, DORNENECH, A, GARCÍA-ESPAÑA, E, LUIS, SV, PAOLI, P, RAMÍREZ, JA. Selective Recognition of Carboxylate Anions by Polyammonium Receptors in Aqueous Solution. Criteria for Selectivity in Molecular Recognition. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, p. 569.
121. ANDRÉS, A, ARAGÓ, J, BENCINI, A, BIANCHI, A, DOMENECH, A, FUSI, V, GARCÍA-ESPAÑA, E, PAOLETTI, P, RAMIREZT, JA. Interaction of Hexaazaalkanes with Phosphate Type Anions. Thermodynamic, Kinetic, and Electrochemical Considerations. *Inorg. Chem.*, 1993, **vol. 32**, p. 3418.
122. CUDIC, P, ZINIC, M, TOMISIC, V, SIMEON, V, VIGNERON, J-P, LEHN, J-M. Binding of Nucleotides in Water by Phenanthridinium Bis(intercaland) Receptor Molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, p. 1073.
123. ELISEEV, AV, SCHNEIDER, H-J. Molecular Recognition of Nucleotides, Nucleosides, and Sugars by Aminocyclodextrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **vol. 116**, p. 6081.

124. HUNTER, CA. The Role of Aromatic Interactions in Molecular Recognition (Medola Lecture). *Chem. Soc. Rev.*, 1994, p. 101.
125. BAZZICALUPI, C, BECONCINI, A, BENCINI, A, FUSI, V, GIORGI, C, MASOTTI, A, VALTANCOLI, B. Phenanthroline-containing macrocycles as multifunctional receptors for nucleotide anions. A thermodynamic and NMR study. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 1675.
126. AGUILAR, JA, CELDA, B, FUSI, V, GARCÍA-ESPAÑA, E, LUIS, SV, MARTÍNEZ, MC, RAMÍREZ, JA, SORIANO, C, TEJERO, R. Structural characterization in solution of multifunctional nucleotide coordination systems. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, p. 1323.
127. SMITH, DL, ELVING, PJ. Electrochemical Reduction of Purine, Adenine and Related Compounds : Polarography and Macroscale Electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **vol. 84**, p. 1412.
128. STRIKER, G, SUBRAMANIAM, V, SEIDEL, CAM, VOLKMER, A. Photochromicity and Fluorescence Lifetimes of Green Fluorescent Protein. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **vol. 103**, p. 8612.
129. FONTANELLI, M. *New PASAT version for Crison devices*. Versão 1.0, Dept. Chemistry, Florence University, Italy, Florence, 1991. Requerimentos: PC (MS-DOS).
130. GRAN, G. Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II. *Analyst*, 1952, **vol. 77**, p. 881.
131. SABATINI, A, VACCA, A, GANS, P. Mathematical algorithms and computer programs for the determination of equilibrium constants from potentiometric and spectrophotometric measurements. *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **vol. 120**, p. 389.
132. GANS, P, SABATINI, A, VACCA, A. *Hyperquad 2000*. Versão 2.1, University of Leeds, Università degli studi, Firenze, 2000.
133. THIRY, P. *Noções de Lógica*, 1998, Edições 70.
134. *CircuitMaker Student Version*. Versão 6.2c, Protel Technology, Inc., Provo (USA), 1999. Disponível em <http://www.microcode.com/>.