



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**



**Síntese e Caracterização de fotossensibilizadores baseados em  
Ftalocianinas de Zn(II) assimétricas tipo A<sub>3</sub>B**

**M.Sc. Bruno Pontes Caixeta**

**Uberlândia – MG**

**2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**Síntese e Caracterização de fotossensibilizadores baseados em  
Ftalocianinas de Zn (II) assimétricas tipo A<sub>3</sub>B**

M.Sc. Bruno Pontes Caixeta\*

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

\*(Bolsista CAPES)

**Uberlândia – MG**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

C138s  
2018 Caixeta, Bruno Pontes, 1985-  
Síntese e caracterização de fotossensibilizadores baseados em  
ftalocianinas de Zn(II) assimétricas tipo A3B  
[recurso eletrônico] / Bruno Pontes Caixeta. - 2018.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa  
de Pós-Graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.813>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Dióxido de titânio. 3. Ftalocianinas. 4. . I. Machado,  
Antonio Eduardo da Hora (Orient.) II. Universidade Federal de  
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do  
Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 88/PPQUI.

DATA: 06/09/2018

DISCENTE: Bruno Pontes Caixeta

MATRÍCULA: 11413QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de fotossensibilizadores baseados em Ftalocianinas de Zn(II) assimétricas tipo A3B.

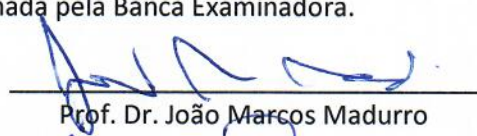
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

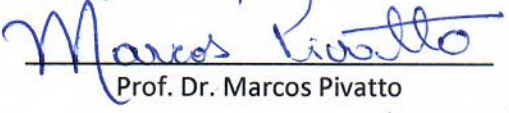
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento e caracterização de novos materiais.

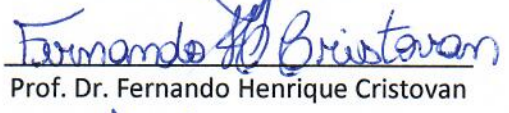
Às oito horas e trinta minutos do dia seis de setembro do ano de dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores João Marcos Madurro, da(o) do Instituto de Química da UFU, Marcos Pivatto, do Instituto de Química da UFU, Mário Godinho Júnior, da Universidade Federal de Goiás, Fernando Henrique Cristovan, da Universidade Federal de Jataí e Antonio Eduardo da Hora Machado, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será MANTIDO.

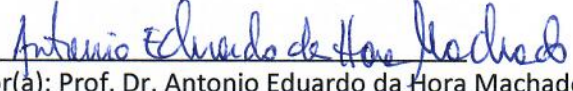
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 14 horas e — minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. João Marcos Madurro

  
Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

  
Prof. Dr. Marcos Pivatto

  
Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan

  
Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

## **DEDICATÓRIA**

Esta tese é dedicada à minha mãe, que de maneira muito especial, foi decisiva em toda minha trajetória, desde a infância até a conclusão dessa etapa acadêmica. À minha esposa, Michelle Nauara e à minha princesa Sofia, em alegrar e iluminar os meus dias, e pelo carinho e companheirismo durante essa jornada em busca de conhecimento.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela orientação sempre impecável e ensinamentos essenciais;

Ao Prof. Dr. Rodrigo de Paula, pela amizade e troca de informações com relação a síntese de metaloflalcianinas;

Ao Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira, pela prontidão em colaborar com a realização de ensaios de geração de oxigênio singleto;

À Profa. Dr. Lidiaine Maria dos Santos, pela grande amizade e apoio durante esse período de crescimento profissional;

Aos colegas Tatiana, Werick, Marcela, Diesly, Fernando, Leonardo, Sinval, Roberta, Cristiane, Bárbara, Valdislaine, Mario, Breno, Leandro e Lucas pela amizade e ajuda durante o doutorado;

À CAPES, CNPq, FAPEMIG, RQ-MG e a Universidade Federal de Uberlândia, pelo apoio financeiro, dos mais diversos modos, viabilizando o desenvolvimento desta Tese.

*“Os problemas nunca vão desaparecer, mesmo na mais bela existência.  
Problemas existem para serem resolvidos, e não para perturbar-nos.”*

*Augusto Cury*

## Resumo

No presente trabalho, é apresentado o desenvolvimento sintético de metaloftalocianinas assimétricas para aplicação como fotossensibilizadores visando melhorar a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio. Neste contexto, foi proposta a síntese da 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) e da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II), e seus isômeros, sendo um novo derivado do tipo ftalocianina de Zinco(II), contendo três grupos amino e um grupo carboxilato em suas posições periféricas. A síntese resultou em uma mistura de isômeros com rendimento de 75%. A caracterização das misturas de ftalocianinas assimétricas de Zinco(II) foi realizada através de medidas espectroscópicas nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis), infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), e medidas espectrométricas por espectrometria de massas e termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA). A semelhança entre esses isômeros e a tendência de agregação apresentada pelas ftalocianinas são um grande desafio para a separação, mesmo utilizando as técnicas modernas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A partir dos cálculos teóricos realizados foi possível observar grande similaridade na polaridade entre os isômeros. A análise por CLAE permitiu observar três dos oito possíveis isômeros. No estudo teórico realizados para a 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) e seus isômeros, foi observado que o orbital LUMO dessas ftalocianinas, está associado à banda Q, apenas um discreto aumento na densidade eletrônica sobre os oxigênios do grupo carboxílico. Este é sensivelmente melhorado quando essas ftalocianinas são ancoradas a um fragmento de anatase, sugerindo, diferença do esperado, apenas um discreto deslocamento da densidade eletrônica para o  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, as energias de excitação singleto-triplete, estimadas a partir de cálculos TDDFT, sugerem uma eficiente população do estado  $T_1$  tanto para essas ftalocianinas em solução, como ancoradas à Anatase, revelando, com base nas energias estimadas, a possibilidade dessas espécies sensitzarem a geração de oxigênio singleto ( $^1\Delta_g$ ), de forma similar às evidências experimentais. Isto abre a possibilidade de aplicação dessas ftalocianinas, associadas ou não a óxidos semicondutores, tanto em processos fotocatalíticos como em terapia fotodinâmica.

**Palavras chave:** Síntese, 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de zinco(II),  $\text{TiO}_2$  - metaloftalocianinas, TDDFT, Oxigênio singleto.

## Abstract

In the present work, we present the synthetic development of asymmetric metallophthalocyanines for application as photosensitizers in order to improve the photocatalytic efficiency of titanium dioxide. In this context, the synthesis of 2-carboxy, 8,15,22-triaminophthalocyanine Zinc(II) and 2-carboxy,9,16,23-triaminophthalocyanine of Zinc(II), and their isomers, have been proposed. phthalocyanine Zinc(II) derivative containing three amino groups and one carboxylate group in their peripheral positions. The synthesis resulted in a mixture of isomers in 75% yield. The characterization of the asymmetric phthalocyanine Zinc(II) mixtures was performed by spectroscopic measurements in the ultraviolet-visible (UV-Vis), infrared (IV) and nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR) spectrometric measurements mass and thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TG/DTA). The similarity between these isomers and the tendency of aggregation presented by phthalocyanines are a great challenge for the separation, even using modern techniques of high performance liquid chromatography (HPLC). From the theoretical calculations realized it was possible to observe great similarity in the polarity between the isomers. Analysis by HPLC allowed observing three of the eight possible isomers. In the theoretical study performed for 2-carboxy,9,16,23-triaminophthalocyanine of Zinc(II) and its isomers, it was observed that the LUMO orbital of these phthalocyanines is associated with the Q band, only a slight increase in the electron density on the oxygen of the carboxyl group. This is appreciably improved when these phthalocyanines are anchored to an anatase fragment, suggesting, unlike expected, only a discrete displacement of the electron density to  $\text{TiO}_2$ . On the other hand, the singlet-triplet excitation energies, estimated from TDDFT calculations, suggest an efficient population of the  $T_1$  state both for these phthalocyanines in solution and anchored to Anatase, revealing, based on the estimated energies, the possibility of these species sensitize the generation of singlet oxygen ( $^1\Delta_g$ ), similar to the experimental evidence. This opens the possibility of applying these phthalocyanines, associated or not to semiconductor oxides, both in photocatalytic processes and in photodynamic therapy.

**Keywords:** Synthesis, 2-carboxy,9,16,23-triaminephthalocyanine zinc(II),  $\text{TiO}_2$  - metallophthalocyanines, TDDFT, Singlet oxygen.

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO <sub>2</sub> . Fonte: (SANTOS et al., 2015).<br>.....                                                                                                                                                         | 21 |
| <b>Figura 2</b> - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor. Fonte: (MACHADO et al., 2012). ....                                                                                                                                                        | 23 |
| <b>Figura 3</b> – Estrutura Doador-ponte-Aceptor (D- $\pi$ -A). Fonte: (AUTOR). ....                                                                                                                                                                                      | 27 |
| <b>Figura 4</b> - Modos possíveis de ligação do grupo ácido carbóxico ao TiO <sub>2</sub> : (a) ligação éster, (b) quelato, (c,d) ponte bidentada, (e,f) interações por pontes de hidrogénio e (g) ligação monodentada através de CO. Fonte: (REYNAL, 2011) .....         | 29 |
| <b>Figura 5</b> - Esquema de funcionamento de um Fotossensibilizador/TiO <sub>2</sub> . ....                                                                                                                                                                              | 34 |
| <b>Figura 6</b> - Estrutura da ftalocianina livre (A) e de uma metaloftalocianina (B). ....                                                                                                                                                                               | 36 |
| <b>Figura 7</b> - Definição dos parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura molecular. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017). ....                                                                                                                                | 37 |
| <b>Figura 8</b> - Ftalocianinas de alumínio, de cloro e hidróxido, respectivamente. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003). ....                                                                                                                                           | 38 |
| <b>Figura 9</b> - Estrutura de vários complexos de fórmula geral FtM <sub>m</sub> X <sub>n</sub> , assumindo M com vários estados de oxidação. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003). ....                                                                                | 39 |
| <b>Figura 10</b> - Espectro UV-Vis de ftalocianina livre (Ft) linha pontilhada e de uma metaloftalocianina (MFt) linha contínua em DMSO. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017). ....                                                                                      | 40 |
| <b>Figura 11</b> - Transição $\pi$ - $\pi^*$ responsável pelas bandas B e Q. ....                                                                                                                                                                                         | 41 |
| <b>Figura 12</b> - Isômeros formados a partir de precursores monosubstituídos. Fonte: (JIANBO et al., 1996). ....                                                                                                                                                         | 42 |
| <b>Figura 13</b> - Ftalocianinas obtidas a partir de precursores dissustituídos simétricos. Fonte: (JIANBO et al., 1996). ....                                                                                                                                            | 43 |
| <b>Figura 14</b> - Rotas sintéticas para a obtenção de ftalocianinas (H <sub>2</sub> Ft) e metaloftalocianinas (MFt e Li <sub>2</sub> Ft). ....                                                                                                                           | 44 |
| <b>Figura 15</b> - Estruturas gerais de ftalocianinas não simétricas. (ARIBAL et al., 2018). ....                                                                                                                                                                         | 46 |
| <b>Figura 16</b> - Representação esquemática de interações tipo empilhamento $\pi$ . ....                                                                                                                                                                                 | 48 |
| <b>Figura 17</b> - (a) Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e (b) Gráfico derivado do espectro de reflectância difusa (Função de Kubelka-Munk), usado na determinação do valor de $E_{gap}$ de uma amostra comercial TiO <sub>2</sub> P25 na forma de pó.. | 58 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 18</b> - Cluster da 2-carbóxi,10,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II) ancorado na anatase. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 61 |
| <b>Figura 19</b> - Esquema de síntese do 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II). ...                                                                                                                                                                                                                                                  | 64 |
| <b>Figura 20</b> - Esquema de síntese do 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                           | 65 |
| <b>Figura 21</b> - Esquema de síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                           | 65 |
| <b>Figura 22</b> - Espectro de infravermelho dos (—) anidrido ftálico, (—) anidrido nitroftálico e (—) aminoftalimida sintetizados. ....                                                                                                                                                                                                     | 68 |
| <b>Figura 23</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do anidrido nitroftálico em $\text{CD}_3\text{CN}$ a 400MHz. ....                                                                                                                                                                                                                            | 70 |
| <b>Figura 24</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3-aminoftalimida em $\text{CD}_3\text{CN}$ a 400MHz. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 71 |
| <b>Figura 25</b> - Espectro de infravermelho do 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                          | 74 |
| <b>Figura 26</b> - Espectro de infravermelho da 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                          | 74 |
| <b>Figura 27</b> - EM-IES-(+) do composto 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II)                                                                                                                                                                                                                                                      | 75 |
| <b>Figura 28</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz. ....                                                                                                                                                                                                                     | 76 |
| <b>Figura 29</b> - Espectro de infravermelho da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—) e 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—). ....                                                                                                                                                                      | 78 |
| <b>Figura 30</b> - EM-IES-(+) do composto 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                          | 78 |
| <b>Figura 31</b> - EM-IES-(+) do composto 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                          | 79 |
| <b>Figura 32</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz. ....                                                                                                                                                                                                               | 80 |
| <b>Figura 33</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz. ....                                                                                                                                                                                                               | 81 |
| <b>Figura 34</b> - Cromatograma obtido por CLAE-DAD (UV-Vis 680) da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II): Coluna Phenomenex Lunna C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 $\mu\text{m}$ ); gradiente (10 min), 70-80% de acetona- $\text{HCOOH}$ 0,1% (fluxo 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , $V_{\text{inj}}$ 20,0 $\mu\text{L}$ . .... | 83 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 35</b> - Espectros de absorção eletrônica do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) e seus isômeros, obtidos por CLAE. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 84 |
| <b>Figura 36</b> - Análise termogravimétrica da mistura de isômeros formada na síntese do composto (8) 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 85 |
| <b>Figura 37</b> - Análise termogravimétrica do composto (4) 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) e seus isômeros. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 85 |
| <b>Figura 38</b> - Espectro de absorção eletrônica das metalofteralocianinas em DMSO: Fteralocianina de Zinco(II) (—); 1,8,15,22-tetranitrofteralocianina de Zinco(II) (—); 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) (—); 2-carbóxi,8,15,22-trinitrofteralocianina de Zinco(II) (—); 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—) e 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 88 |
| <b>Figura 39</b> - Representação das oito formas isoméricas possíveis para o 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 89 |
| <b>Figura 40</b> - Espectro de absorção eletrônica dos compostos fteralocianina de Zinco(II) (—) ( $\lambda^Q_{\text{max}} = 671,5 \text{ nm}$ (1,8464 eV), $\lambda^B_{\text{max}} = 346,5 \text{ nm}$ (3,5782 eV)) e da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (---) e seus isômeros ( $\lambda^Q_{\text{max}} = 681,5 \text{ nm}$ (1,8074 eV), $\lambda^Q_{\text{max}} = 701,5 \text{ nm}$ (1,7674 eV), $\lambda^B_{\text{max}} = 353,0 \text{ nm}$ (3,5123 eV)), em DMSO, na concentração de $6,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . Inserção: Espectro de absorção eletrônica da mistura de fteralocianinas substituídas na concentração de $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , detalhando a banda Q, na faixa entre 550 e 800 nm. .... | 91 |
| <b>Figura 41</b> - (a) Espectro de absorção eletrônica teórico para a FtZn em DMSO, calculado usando o funcional DFT CAM-B3LYP em combinação com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH ( $\lambda_{\text{max}} = 636,5 \text{ nm}$ (1,948 eV); $f = 0,671$ ); (b) Representação dos orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições $S_0 \rightarrow S_1$ ( $Q_x$ ) e $S_0 \rightarrow S_2$ ( $Q_y$ ) na FtZn: $Q_x$ : $S_0 \rightarrow S_1$ (96% HOMO $\rightarrow$ LUMO e 4% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1); $Q_y$ : $S_0 \rightarrow S_2$ (4% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO e 96% HOMO $\rightarrow$ LUMO+1). ....                                                                                                                      | 93 |
| <b>Figura 42</b> - Espectro eletrônico teórico do composto (111): 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO. Neste são detalhadas as linhas de excitação das transições $Q_x$ e $Q_y$ , e as correspondentes à banda B. A descrição foi feita mediante cálculo TDDFT usando o funcional híbrido CAM-B3LYP em combinação com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH. Os espectros teóricos calculados para os demais derivados encontram-se no Anexo II. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 94 |
| <b>Figura 43</b> - (a) Deconvolução do espectro de eletrônico experimental da (FtZn) <sub>A</sub> no intervalo entre 550 e 800 nm, atribuído aos agregados de fteralocianina e à banda Q. (b) Segunda derivada do espectro. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 95 |
| <b>Figura 44</b> - Espectro eletrônico teórico da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) sobreposto ao espectro experimental da mistura de isômeros, ambos em DMSO. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 96 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 45</b> - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições $S_0 \rightarrow S_1$ ( $Q_x$ ) e $S_0 \rightarrow S_2$ ( $Q_y$ ) no isômero 111 (2-carbóxi,9,16,23-triaminofthalocianina de Zinco(II)).                                                   | 103 |
| <b>Figura 46</b> - Representação dos principais OM nas configurações responsáveis pelas transições eletrônicas associadas à banda Q (HOMO, LUMO e LUMO+1) no isômero 111, ancorada em um fragmento de anatase.                                                                              | 105 |
| <b>Figura 47</b> - Representação dos OM HOMO, LUMO e LUMO+1 (OM majoritários nas configurações responsáveis pela banda Q), de uma Ftalocianina de Rutênio(II) assimétrica ancorada a um fragmento de Anatase.                                                                               | 106 |
| <b>Figura 48</b> - (a) Espectro de excitação eletrônica teórico para a $(FtZn)_A$ -111 ancorada a um fragmento de Anatase, em DMSO. (b) Espectros de reflectância difusa experimental ( $F(R)$ ) para o $TiO_2(P25)$ e compósitos $TiO_2(FtZn)_A$ , com 1,0, 2,5 e 5,0% m/m de $(FtZn)_A$ . | 107 |
| <b>Figura 49</b> - Orbitais moleculares relacionados aos estados $S_1$ e $T_2$ para a 2-carbóxi,9,17,23-triaminofthalocianina de Zinco(II).                                                                                                                                                 | 111 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1</b> - Estrutura dos corantes com as melhores eficiências em DSSCs. ....                                                                                                                                                                                                                          | 30  |
| <b>Tabela 2</b> - Valores de parâmetros geométricos definidos para a ftalocianina não substituídas da Figura 7. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017). ....                                                                                                                                                  | 36  |
| <b>Tabela 3</b> - Transições entre orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ ocupados e vazios de ftalocianinas em DMSO. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003). ....                                                                                                                                      | 41  |
| <b>Tabela 4</b> - Solventes utilizados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 56  |
| <b>Tabela 5</b> - Bandas no espectro eletrônico das metaloftalocianinas em DMSO. ....                                                                                                                                                                                                                        | 87  |
| <b>Tabela 6</b> - Parâmetros espectroscópicos e configurações do MO envolvidos nas transições $S_0 \rightarrow S_1$ ( $Q_x$ ) e $S_0 \rightarrow S_2$ ( $Q_y$ ), calculados para os isômeros (FtZn) <sub>A</sub> . ....                                                                                      | 98  |
| <b>Tabela 7</b> - Participação do orbital atômico $3d_{yz}$ Zn(II), dos grupos carbóxilato e macrociclo e da Anatase, na população do LUMO, na transição $\pi, \pi^*$ , para as ftalocianinas assimétricas sintetizadas, ftalocianina de Zinco(II), e para o complexo (FtZn) <sub>A</sub> -111-Anatase. .... | 104 |
| <b>Tabela 8</b> - Diferenças de energia entre $S_1$ e $T_2$ e energia do $T_1$ calculadas para as ftalocianinas assimétricas, usando CAM-B3LYP e B2PLYP. ....                                                                                                                                                | 112 |

## **Lista de abreviações e símbolos**

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

B3LYP - Becke 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr

CAM-B3LYP - Método de atenuação Coulombiana (Coulomb-attenuating method-B3LYP)

CPCM - Polarizable Conductor Calculation Model

CSSCs - Células Solares Sensibilizadas por Corante

DDQ - 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona

DFT - Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory)

DMSO - dimetil sulfóxido

DSSCs – Células solares sensibilizadas por corante

DZ - duplo zeta

D- $\pi$ -A – Doador – ponte – Aceptor

FtRu(II) - Ftalocianina de Rutênio (II)

FtZn - Ftalocianina de Zinco (II)

(FtZn)<sub>A</sub> - Ftalocianinas assimétricas de Zinco (II)

GGA - Aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation)

GP - Gaussianas primitivas

GTO, Orbitais do Tipo Gaussiana (Gaussian Type Orbitals)

HF - Hartree-Fock

HK - teorema Hohenberg-Kohn

HOMO - highest occupied molecular orbital

HPLC - High performance liquid chromatography

IEFPCM - integral equation formalism variant

IQ-UFU - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

ISC - Cruzamento entre sistemas (Intersystem Crossing)

LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais

LDA - Aproximação de densidade local (Local density approximation)

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital

LYP - funcional para a correlação e troca de Lee-Yang-Parr

OA - orbitais atômicos

POA – Processos Oxidativos Avançados

QZ - quádruplo zeta

RG - teorema Runge-Gross

RMN  $^1\text{H}$  - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

SOMO - singly occupied molecular orbital

STO - orbitais tipo Slater

TCFI - transferência de carga fotoinduzida

TDDFT - Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo (Time-Dependent Density Functional Theory)

TG/DTA - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

TZ - triplo zeta

UV-Vis – Ultravioleta Visível

$e^-$  – Elétron transferido para a banda de condução

$h^+$  – Vacância produzida na banda de valência, com a transferência de elétron para a banda de condução;

$^1\Delta_g$  - geração de oxigênio singleto

$\Phi_\Delta$  - rendimento quântico

## SUMÁRIO

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Resumo .....                                                                  | 6  |
| Abstract.....                                                                 | 7  |
| Lista de Figuras .....                                                        | 8  |
| Lista de Tabelas .....                                                        | 12 |
| Lista de abreviações e símbolos .....                                         | 13 |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                                            | 17 |
| 1.1 Importância ambiental .....                                               | 17 |
| 1.2 Catalisadores.....                                                        | 20 |
| 1.3 Oxigênio singleto.....                                                    | 24 |
| 1.4 Sensibilizadores - Estrutura Doador-ponte-Aceptor .....                   | 27 |
| 1.5 Ftalocianinas.....                                                        | 34 |
| 1.5.1 Ftalocianinas: aplicações e o fenômeno de agregação .....               | 47 |
| 1.6 Aspectos Químico-Quânticos .....                                          | 49 |
| 1.6.1 Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....                             | 49 |
| 1.6.2 Abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade ..... | 50 |
| 1.6.3 Funcionais híbridos .....                                               | 51 |
| 1.6.4 Funções de base .....                                                   | 52 |
| 2 OBJETIVOS.....                                                              | 55 |
| 2.1 Objetivo geral .....                                                      | 55 |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                                | 55 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                    | 56 |
| 3.1 Reagentes.....                                                            | 56 |
| 3.2 Instrumentação.....                                                       | 57 |
| 3.2.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) .....                   | 57 |
| 3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho - FT-IR .....                 | 59 |
| 3.2.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN <sup>1</sup> H .....  | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) .....                                                                                                                                                                                          | 59  |
| 3.2.5 A análise por espectrometria de massa - CL/QTOF/IES.....                                                                                                                                                                                       | 60  |
| 3.2.6. Análise termogravimétrica (TG/DTA) .....                                                                                                                                                                                                      | 60  |
| 3.3 Cálculos teóricos .....                                                                                                                                                                                                                          | 60  |
| 3.4 Síntese do anidrido nitroftálico.....                                                                                                                                                                                                            | 62  |
| 3.5 Síntese do aminoftalimida .....                                                                                                                                                                                                                  | 62  |
| 3.6 Síntese do 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II).....                                                                                                                                                                                    | 63  |
| 3.7 Síntese do 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) .....                                                                                                                                                                             | 64  |
| 3.8 Síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) .....                                                                                                                                                                             | 65  |
| 3.9 Síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)/TiO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                            | 66  |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                                                                                                                                                                       | 67  |
| 4.1 Modificação estrutural do anidrido ftálico .....                                                                                                                                                                                                 | 67  |
| 4.2 Obtenção da 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II).....                                                                                                                                                                                   | 72  |
| 4.3 Obtenções de metaloftalocianinas <i>push-pull</i> assimétricas.....                                                                                                                                                                              | 77  |
| 4.4 Identificação dos isômeros por CLAE .....                                                                                                                                                                                                        | 82  |
| 4.5 Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica (TG/DTG).....                                                                                                                                                                         | 84  |
| 4.6 UV-Vis das metaloftalocianinas sintetizadas .....                                                                                                                                                                                                | 86  |
| 4.7 Análise espectroscópica da formação de agregados.....                                                                                                                                                                                            | 90  |
| 4.8 Análise mecânico-quântica dos espectros de absorção eletrônica das metaloftalocianinas estudadas, estados, e evidência da possibilidade de ocorrência de transferência de carga fotoinduzida (TCFI) das (FtZn) <sub>A</sub> para a Anatase ..... | 92  |
| 4.8.1 Ftalocianina de Zinco(II) .....                                                                                                                                                                                                                | 92  |
| 4.8.2 Ftalocianinas de Zinco(II) assimétricas ((FtZn) <sub>A</sub> ) e seus isômeros.....                                                                                                                                                            | 94  |
| 4.8.3 Espectros de excitação eletrônica para complexos (FtZn) <sub>A</sub> -Anatase .....                                                                                                                                                            | 107 |
| 4.9 Geração de oxigênio singleto .....                                                                                                                                                                                                               | 109 |
| 5 CONCLUSÕES .....                                                                                                                                                                                                                                   | 113 |
| 6 Propostas para trabalhos futuros.....                                                                                                                                                                                                              | 115 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                                                                                                                                                                                    | 116 |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Importância ambiental

A demanda mundial por energia tem seguido um perfil preocupante de crescimento, com evidências de que essa demanda deverá aumentar em média 48% nos próximos 20 anos, o que, se nada for feito, pode levar o planeta a um colapso energético. Isso tem criado um cenário propício à pesquisa e desenvolvimento de novas matrizes energéticas renováveis e minimamente poluentes. A motivação é a geração de energia suficiente para suprir toda a demanda mundial, juntamente com reduções significativas nas emissões de gases de efeito estufa (CONTI et al., 2016).

O desenvolvimento de novas tecnologias para o aproveitamento de energia renovável a partir de fontes livres de hidrocarbonetos é um dos maiores desafios científicos deste século. A conversão da radiação solar em eletricidade é vista como uma das alternativas mais viáveis, por ser uma fonte de energia limpa e de baixo impacto ambiental. Embora tenham sido desenvolvidas tecnologias eficientes para o aproveitamento da energia solar, estas ainda não são consideradas economicamente viáveis em comparação com os combustíveis fósseis. No entanto, os combustíveis fósseis além de serem poluentes, são fontes esgotáveis de energia. Dentre as alternativas de geração e utilização de energia, a que se baseia no gás hidrogênio é bastante promissora pelo alto poder calorífico do  $H_2$ , o que vem impulsionando o mercado de combustíveis em expansão e que movimenta bilhões de dólares anuais (CONTI et al., 2016).

Atualmente, a produção de hidrogênio é dominada pelos EUA, Japão e União Europeia, que apresentam políticas de investimento voltadas para esse setor. Os EUA têm focado na produção de gás hidrogênio a partir do gás natural, enquanto o Japão e União Europeia utilizam um combinado de fontes fósseis, como o gás natural, e eletrólise da água (SMITH, SHANTHA, 2007). Contudo, mesmo sendo o hidrogênio uma fonte de energia de baixo impacto ambiental, apenas 5% da produção mundial de hidrogênio é efetivamente obtida de forma independente dos combustíveis fósseis e por processos ambientalmente seguros (CONTI et al., 2016).

Grande parte dos esforços para uso do hidrogênio como fonte de energia renovável é baseada no desenvolvimento da tecnologia das células a combustível. Volumes consideráveis de gás hidrogênio já vêm sendo produzidos em iniciativas

financiadas pela União Europeia e pelos EUA. Em alguns casos, o aproveitamento desse hidrogênio em larga escala, para a geração de energia elétrica vem sendo feito em escala piloto. Diversas outras iniciativas, como por exemplo, o Projeto Hydrosol ([www.hydrosol-project.org](http://www.hydrosol-project.org)), têm conseguido ampliar significativamente a escala de produção de  $H_{2(g)}$ , no entanto, a durabilidade e estabilidade dos eletrodos empregados, são pontos crítico dessas tecnologias (CONTI et al., 2016).

Por outro lado, o mundo também vem enfrentando um significativo conjunto de problemas ambientais devido à contaminação de águas. Os níveis crescentes de efluentes residuais não tratados, ou mesmo parcialmente tratados em estações de esgoto, são problemas ambientais cada vez mais preocupantes (SANTOS et al., 2015; FRANÇA et al., 2016). Em geral, os efluentes contendo corantes e pigmentos derivados de compostos aromáticos, causam sérios danos à biota aquática e a saúde humana (OLIVEIRA et al., 2012; CHEQUER et al., 2013). Assim, esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver novas tecnologias destinadas ao tratamento de substâncias persistentes no meio ambiente. Assim a fotocatalise heterogênea tem merecido posição de destaque (IBHADON, FITZPATRICK, 2013; FRANÇA et al., 2016).

A grande emissão de substâncias tóxicas na atmosfera e nos corpos hídricos tais como pesticidas, hormônios, fármacos, corantes, gorduras e surfactantes, dentre outras, tem ocasionado inúmeros problemas à sustentabilidade dos ecossistemas, sendo esses alguns exemplos relacionados à poluição gerada pela ocupação antropogênica (TORRES, COSTA, 2006). Vale ressaltar que, de forma geral, boa parte desses problemas é fruto do descarte *in natura* desses resíduos na água (esgotos, rios, oceano). Em algumas cidades, a emissão de corantes provenientes das indústrias de alimentos e têxteis ocorre principalmente nos rios, durante a noite, na tentativa de burlar as legislações vigentes (NOGUEIRA, 1995).

O tratamento das águas é um dos principais exemplos do complexo problema que vai desde o uso, até o descarte e recuperação da água. As novas políticas de utilização dos recursos hídricos e os efeitos da pressão exercida sobre o aumento na demanda do consumo de água e sua efetiva disponibilidade para esse fim, fazem com que novos e diferenciados processos de tratamento sejam buscados, planejados e aplicados, visando a sua reutilização (HERRMANN et al., 2002).

Novas abordagens para aprimorar o tratamento de efluentes são necessárias juntamente com ações coordenadas que visam minimizar a produção de resíduos orgânicos, principalmente os biorecalcitrantes. Com isso, o desenvolvimento e o

emprego de novas tecnologias capazes de responder à demanda por processos ambientalmente seguros, ou seja, capazes de promover a oxidação total desses compostos (mineralização) é fundamental para assegurar o desenvolvimento econômico seguro e responsável (MACHADO et al., 2003; SATTLER et al., 2004; WOJNÁROVITS et al., 2007; MACHADO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2012).

Segundo o Programa Hidrológico Internacional da Organização das Nações Unidas (ANNAN, 2005), o incentivo a novas condutas ambientais, através de medidas econômicas e programas educacionais, é necessário para que sejam minimizados os impactos gerados pelo elevado consumo de água doce. Ações voltadas para a economia no consumo tanto nos domicílio como na atividade agrícola poderiam representar uma efetiva diminuição na demanda de consumo das atuais reservas de água tão escassas (CONTI et al., 2016).

Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes, baseadas nos Processos Oxidativos Avançados (POA), tem contribuído de forma significativa para o tratamento de efluentes industriais e águas residuárias, especialmente aquelas contaminadas com substâncias biorecalcitrantes (HOFFMANN, et al., 1995; SATTLER et al., 2004).

A conversão de energia solar por via fotocatalítica chama a atenção devido a possibilidade de produzir, de forma sustentável, combustíveis e outros produtos químicos valiosos, bem como ser aplicada para remediação ambiental (SANTOS et al., 2015; MOHAMED et al., 2016). Diferentes óxidos semicondutores têm mostrado eficiência fotocatalítica (MARINHO et al., 2015; VALIZADEH et al., 2016), destacando os materiais à base de  $\text{TiO}_2$  (MACHADO et al., 2012; TAN et al., 2015; FRANÇA et al., 2016), desde a descoberta feita por Fujishima e Honda (1972). Neste contexto, materiais mesoporosos tendem a favorecer as aplicações catalíticas destes materiais (MACHADO et al., 2015).

## 1.2 Catalisadores

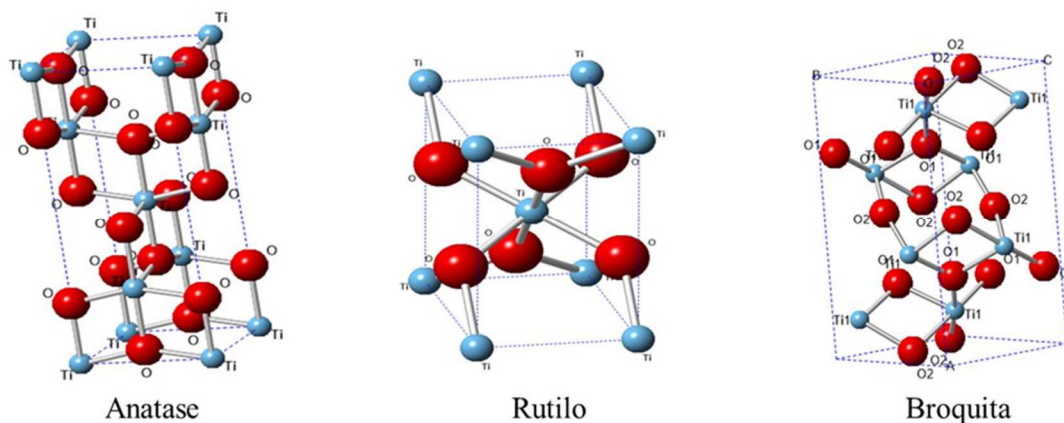
Materiais em escala nanométrica têm sido cada vez mais pesquisados tendo em vista suas inúmeras aplicações, graças às suas propriedades ópticas, elétricas e foto-eletrônicas, distintas das propriedades dos materiais produzidos em escala convencional (DARBANDI, DICKERSON, 2016). Esses materiais possuem como vantagem alta área superficial, com maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície, intensificando, por exemplo, a atividade catalítica (ZAKI et al., 2011).

Um dos materiais mais promissores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), tem atraído muita atenção devido às suas características físicas e químicas e a possibilidade de aplicação em diferentes áreas, incluindo catálise (RIYAPAN et al., 2016), fotocatalise ambiental (MACHADO et al., 2012; SANTOS et al., 2015), fotoluminescência (JIN et al., 2015), produção fotocatalítica de hidrogênio (MACHADO et al., 2013; TAY et al., 2013; PATROCINIO et al., 2015), em células solares sensibilizadas por corante (PAULA et al., 2014; BENETTI et al., 2016; PASTORE et al., 2016), sensores químicos para gases (ALEV et al., 2015), revestimentos em aplicações biomédicas (WU et al., 2014), dentre outras.

As propriedades físicas e químicas do  $\text{TiO}_2$  dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial e grau de cristalinidade. Quando o  $\text{TiO}_2$  se encontra em escala nanométrica, o movimento dos elétrons e buracos é regido principalmente por confinamento quântico, e as propriedades de transporte relacionadas aos fônons e fótons são grandemente afetadas pelo tamanho e geometria do composto (TAN et al., 2015).

Na natureza, o  $\text{TiO}_2$  é encontrado principalmente sob a forma do mineral *Ilmenita* (WU et al., 2010), que pode ser transformado industrialmente por duas diferentes rotas (XIONG et al., 2013). O  $\text{TiO}_2$  apresenta-se na natureza sob a forma de três polimorfos cristalinos (Figura 1): anatase (tetragonal; grupo espacial  $I4_1/amd$ ; densidade  $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$ ), rutilo (tetragonal; grupo espacial  $P4_2/mnm$ ; densidade  $4,25 \text{ g.cm}^{-3}$ ) e broquita (ortorrômbica; grupo espacial  $Pbca$ ; densidade  $4,12 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Além disso, são conhecidos cinco polimorfos sintéticos:  $\text{TiO}_2\text{-B}$  ( $C2/m$ ),  $\text{TiO}_2\text{-R}$  ( $Pbnm$ ),  $\text{TiO}_2\text{-H}$  ( $I4/m$ ),  $\text{TiO}_2\text{-II}$  ( $Pbcn$ ), e  $\text{TiO}_2\text{-III}$  ( $P2_1/c$ ) (ZHAO et al., 2009).

**Figura 1** - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO<sub>2</sub>. Fonte: (SANTOS et al., 2015).



Dentre os polimorfos naturais, a fase rutilo é a forma termodinamicamente estável, ao passo que a anatase e a broquita são metaestáveis, sendo transformadas por aquecimento em rutilo (MUTUMA et al., 2015).

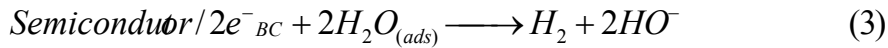
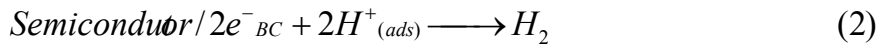
O TiO<sub>2</sub> é um semicondutor do tipo n, com energia de *band gap* na região do ultravioleta, em aproximadamente 3,20, 3,02 e 3,14 eV, para fases anatase, rutilo e broquita, respectivamente (GRÄTZEL, ROTZINGER, 1985). Os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para a banda de condução (BC) do TiO<sub>2</sub>, enquanto que os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio estão predominantemente associados à banda de valência (BV) (KHAN et al., 2014). Quando exposto a radiação com energia igual ou superior à energia de *band gap*, o elétron da BV é excitado para a BC gerando uma região com alta densidade eletrônica (e<sup>-</sup>), enquanto que na BV ficam as vacâncias (buracos, h<sup>+</sup>) (BANERJEE et al., 2006; MACHADO et al., 2012).

A anatase é considerada o polimorfo mais ativo para aplicações fotocatalíticas porque sua estrutura contém mais defeitos, podendo ocorrer então zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centros de Ti<sup>III</sup>, as quais atuam como armadilhas de elétrons, aprisionando-os. No rutilo, a maior recombinação do par elétron-buraco ocorre porque os buracos estão muito perto da superfície e são transferidos facilmente ocorrendo a recombinação, diminuindo a resposta fotocatalítica desta fase cristalina (RIEGEL, BOLTON, 1995; GUPTA, TRIPATHI, 2011). A atividade fotocatalítica da broquita é atribuída à posição das bandas eletrônicas, que são mais catódicas quando comparadas às da anatase, o que resulta em otimização dos processos fotocatalíticos (KANDIEL et al., 2010).

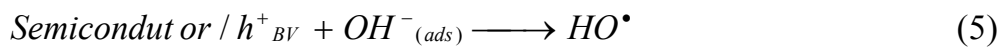
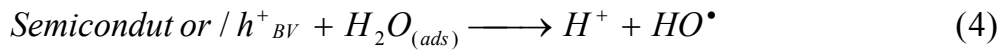
A fotocatalise heterogênea é baseada na excitação eletrônica de certos óxidos semicondutores, quando um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um buraco ( $h^+$ ) na BV (Equação 1) (MACHADO et al., 2012), e envolve em geral a mineralização de contaminantes orgânicos, ou seja, é possível decompor certos resíduos orgânicos em gás carbônico ( $CO_2$ ), sais inorgânicos e água (OLIVEIRA et al., 2012; SANTOS et al., 2015; FRANÇA et al., 2016).



Os elétrons transferidos para BC são responsáveis por reações de redução (Figura 2), que podem intermediar a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes (Equação 2 e 3):

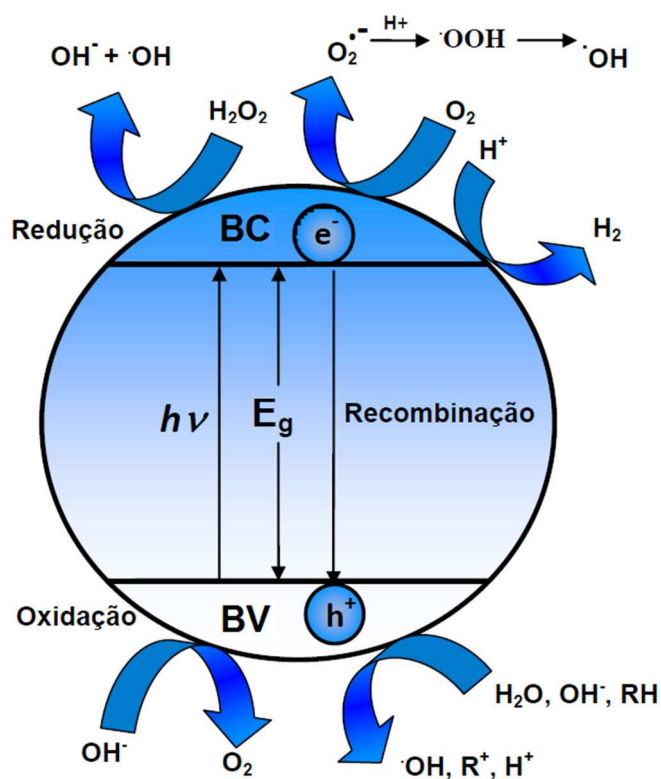


Já os buracos, formados na BV, mostram potenciais positivos, na faixa de +1,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (OLIVEIRA et al., 2012). Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $HO^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 4-5, Figura 2), permitindo a oxidação de um grande número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas (MACHADO et al., 2008; MACHADO et al., 2012).



De forma esquemática, a fotoativação de um fotocatalisador semicondutor, por exemplo, o  $TiO_2$ , pode ser apresentada como na Figura 2.

**Figura 2** - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor. Fonte: (MACHADO et al., 2012).



No entanto, o  $TiO_2$  como fotocatalisador apresenta algumas desvantagens que precisam ser superadas, se o objetivo é sua aplicação comercial em fotocatalise heterogênea. As principais são as elevadas energias de *band gap* e velocidade de recombinação dos portadores de carga, o que diminui consideravelmente o rendimento quântico do processo fotocatalítico (KUMAR, DEVI, 2011; FENG et al., 2012; JAISWAL et al., 2015; FRANÇA et al., 2016).

A associação de óxidos semicondutores pode permitir o deslocamento dos elétrons de um semicondutor para outro, levando a uma separação elétron-buraco (excíton) mais eficiente, retardando a recombinação e potencializando a atividade fotocatalítica (YANG et al., 2013; SHAO et al., 2014). Um exemplo é o  $TiO_2$  P25 produzido pela Degussa®, que apresenta a mistura de fases anatase e rutilo, apresentando como um bom fotocatalisador, entre outros fatores, devido ao efeito de junção, que aumenta a separação do par elétron-buraco, potencializando a atividade fotocatalítica (OHNO, 2001; MUTUMA et al., 2015).

Outra maneira de potencializar o semicondutor é a utilização de um sensibilizador, onde o mesmo promove a transferência de elétrons na interface entre uma espécie fotoativa e a superfície semicondutora (GRÄTZEL, M. 2001; INO, WATANABE, TAKAGI, MATSUMOTO, 2005). Certos compostos fotoativos provaram ser capazes, quando excitados eletronicamente, de injetar elétrons na banda de condução de semicondutores (GRÄTZEL, M. 2001; INO, WATANABE, TAKAGI, MATSUMOTO, 2005), aumentando o desempenho de células solares sensibilizadas por corante. Em particular, a separação de carga ultrarrápida, conduzida por injeção de elétrons a partir de moléculas fotoativas excitadas eletronicamente para uma banda de condução de um óxido de metal de intervalo largo e um bom acoplamento eletrônico entre as moléculas do corante e a superfície do semicondutor, são passos chave para melhorar o desempenho destes materiais (ASBURY et al., 2001).

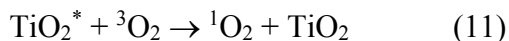
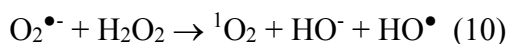
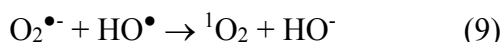
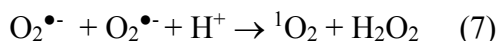
### 1.3 Oxigênio singleto

Diversos estudos têm apontado a formação de oxigênio singleto ( $^1\text{O}_2$ ) durante processos fotocatalíticos heterogêneos (KIM et al., 2012). Esta espécie apresenta um elevado potencial de oxidação (0,65 V; WARDMAN, 1989) na comparação com outras espécies ativas também formadas, além de tempos de vida curtos (2  $\mu\text{s}$  em  $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , NOSAKA et al., 2004). O oxigênio singleto pode induzir eficientemente a degradação de compostos orgânicos e, de acordo com alguns estudos, pode atuar como iniciador em processos fotocatalíticos (DAIMON et al., 2008; GUO et al., 2015; KIM et al., 2012; ZHANG et al., 2009). Esta espécie possui papel fundamental na terapia fotodinâmica (SILVA et al., 2018).

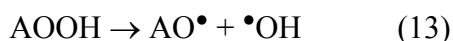
O oxigênio molecular no seu estado fundamental é tripleto ( $^3\text{O}_2$ ), ou seja, possui os elétrons desemparelhados em dois orbitais  $\pi^*$ . Existem duas formas de oxigênio singleto, a primeira onde os elétrons estão no mesmo orbital ( $^1\Delta_g$ ) e a segunda forma onde os elétrons estão em orbitais diferentes ( $^1\Sigma_g^+$ ), esta última é a menos estável, desta forma, quando se trata de oxigênio singleto admite-se a espécie  $^1\Delta_g$  (SCHWEITZER, SCHMIDT, 2003).

A formação do  $^1\text{O}_2$  no processo de fotocatalise é proposta a partir da interação entre o íon-radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e os buracos (Equação 6), do seu desproporcionamento (Equação 7 e 8), da sua reação com  $\text{HO}^\bullet$  (Equação 9), da sua reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 10), ou a partir da transferência de energia do semicondutor

excitado para o oxigênio molecular no estado fundamental - tripleto (Equação 11), ou ainda da transferência de energia de um substrato excitado, denominado sensibilizador como exemplo certos corantes, como é o caso de muitas metalofalocianinas (DAIMON et al., 2008; FUJISHIMA, ZHANG, TRYK, 2008; GUO et al., 2015; HUANG et al., 2014; SCHWEITZER, SCHMIDT, 2003; ZHANG et al., 2009; FRANÇA et al, 2016).



O oxigênio singleto  ${}^1\Delta_g$  atua como eletrófilo, pois possui um orbital  $\pi^*$  vazio (AKTINS, SHRIVER, 2008), dando origem à formação de peróxidos (Equações 31-35, ZIOLLI, JARDIM, 1998). Ainda, de acordo com Nosaka et al. (2004) o  ${}^1\text{O}_2$  estaria envolvido nas primeiras etapas do processo de fotocatalise. Gligorovski et al. (2015), por sua vez, sugeriram que o  ${}^3\text{O}_2$  pode atuar sequestrando elétrons ressonantes, formados pelo ataque do radical hidroxila, o que leva à estabilização do produto. Considerando os potenciais de redução do  ${}^3\text{O}_2$  e do  ${}^1\text{O}_2$  ( $E({}^3\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$  e  $E({}^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0,65 \text{ V}$ , WARDMAN, 1989), é bastante provável que o  ${}^1\text{O}_2$  atue da mesma forma. Além disto, Hayyan, Hashim e Alnashef (2016) reportaram a reação do  ${}^1\text{O}_2$  com diversas espécies, levando à formação de um cátion e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .



No processo de oxidação, as espécies ativas devem receber um elétron da espécie com a qual estão reagindo. Para que esta via reacional seja viável, o agente oxidante deve ter orbitais não ocupados (LUMO, do inglês: lowest unoccupied molecular orbital) ou semipreenchidos (SOMO, do inglês: singly occupied molecular

orbital) de menor energia em relação ao orbital preenchido da molécula que reage (HOMO, do inglês highest occupied molecular orbital). Nesse sentido, quanto mais reativa a espécie, menor a energia do orbital LUMO ou SOMO adjacente. (BINKLEY, BINKLEY, 2013; CLAYDEN, GEEVES, WARREN, 2012).

Levando-se em consideração os potenciais de redução das espécies ativas de oxigênio, tem-se a seguinte ordem de reatividade:  $\bullet\text{OH} > \text{O}_2^{\bullet-} > {}^1\text{O}_2 > {}^3\text{O}_2$  (KRUMOVA, COSA, 2016).

Primeiramente, o  ${}^3\text{O}_2$  possui dois elétrons distribuídos em dois orbitais antiligantes degenerados, ou seja, dois SOMO, já que devido à sua configuração eletrônica, esta espécie possui restrição de spin, sendo por isto ineficiente na oxidação de moléculas orgânicas, embora possa reagir com outros radicais por transferência de um elétron (KRUMOVA, COSA, 2016). Já o oxigênio singleto  ${}^1\Delta_g$  possui os dois elétrons mais externos emparelhados em um mesmo orbital antiligante  $\pi^*$ , o que elimina a restrição de spin (KRUMOVA, COSA, 2016). Para estarem emparelhados em um mesmo orbital, o orbital  $\pi^*$  ocupado pelos dois elétrons, nesta forma de oxigênio singleto, deve possuir menor energia que o desocupado. Em outras palavras, a degenerescência original observada para esses orbitais no  ${}^3\text{O}_2$  ( ${}^3\Sigma_g$ ) é perdida na formação do oxigênio singleto com simetria  ${}^1\Delta_g$  (SMALL, SUNDSTROM, HEAD-GORDON, 2015). Desta forma, receber um elétron no orbital  $\pi^*$  vazio do  ${}^1\text{O}_2$  ( ${}^1\Delta_g$ ) é um processo favorecido, o que torna essa espécie mais reativa que o  ${}^3\text{O}_2$  ( $E^0({}^3\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = -0,33 \text{ V}$ ,  $E^0({}^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0,65 \text{ V}$ , WARDMAN, 1989). De acordo com Nazmutdinov, Santos e Schmickler (2013), essa diferença no potencial de redução se deve à maior repulsão Coulômbica no  ${}^3\text{O}_2$ , uma vez que elétrons adicionais entram em um orbital semipreenchido. Ainda, de acordo com esses autores, a ligação O-O da molécula de  ${}^1\text{O}_2$  é mais facilmente clivada.

No caso do  $\text{O}_2^{\bullet-}$  o orbital que deve participar da reação é o orbital SOMO. Os orbitais  $\pi^*$  devem ser também não degenerados, como no caso do  ${}^1\text{O}_2$  ( ${}^1\Delta_g$ ). Assim, o SOMO do  $\text{O}_2^{\bullet-}$  deve ter menor energia em relação ao LUMO do  ${}^1\text{O}_2$  e por isso o  $\text{O}_2^{\bullet-}$  possui caráter mais oxidante que  ${}^1\text{O}_2$  ( $E^0 \text{O}_2^{\bullet-}, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,95 \text{ V}$ , WARDMAN, 1989). Por ser uma espécie carregada, o  $\text{O}_2^{\bullet-}$  tem limitada reatividade com espécies ricas em elétron. Por outro lado, pode ser protonado levando à formação de  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , uma espécie muito reativa ( $\text{HO}_2^{\bullet}, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}_2 = 1,4 \text{ V}$ , WARDMAN, 1989) (KRUMOVA, COSA, 2016), devido ao fato de a distribuição eletrônica entre os dois oxigênios ser desigual

(VILLAMENA, 2016). Ainda, diferentemente das demais espécies reativas, o  $O_2^{\bullet-}$  pode reagir também nucleofilicamente, uma vez que possui um elétron desemparelhado em um orbital de energia mais alta.

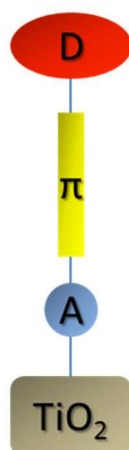
Os orbitais que participam da reação das espécies discutidas até agora são orbitais antiligantes. Já no caso do  $\bullet OH$ , o orbital que recebe o elétron é um orbital SOMO não ligante do oxigênio – assim, está em um nível de energia inferior aos demais. Devido à elevada eletronegatividade do oxigênio os orbitais ligantes dessas espécies são bastante estabilizados, o que explica a grande reatividade desse radical frente a diversos compostos (BUXTON et al., 1988). De acordo com MITROKA et al. (2010), a reatividade do  $\bullet OH$  é controlada pela sua difusibilidade, uma vez que é muito reativo.

#### 1.4 Sensibilizadores - Estrutura Doador-ponte-Aceptor

Os sensibilizadores orgânicos possuem algumas vantagens como estruturas moleculares que podem ser modificadas e sintetizadas, com coeficiente de extinção molar elevado, tornando estes compostos adequados, por exemplo, na aplicação em células solares sensibilizadas com corante (DSSCs) de estado sólido (INO, WATANABE, TAKAGI, MATSUMOTO, 2005).

A estrutura destes cromóforos, ilustrada na Figura 3, engloba três partes: o grupo doador de elétrons (D), a ponte  $\pi$  conjugada e o grupo aceptor de elétrons (A).

**Figura 3** – Estrutura Doador-ponte-Aceptor (D- $\pi$ -A). Fonte: (AUTOR).



A função principal da ponte é a separação física entre o grupo doador e o grupo aceitador, de modo que exista uma distinção bem definida entre a região de carga positiva da molécula e a região onde se localiza a carga negativa durante a transferência

de carga que ocorre durante a absorção de luz e consequente fotoexcitação do sensibilizador.

No estado fundamental a densidade de carga do nível HOMO está localizada no grupo doador, mas com a absorção de radiação eletromagnética, existe transferência de carga do grupo doador para o grupo aceitador, passando a densidade de carga do nível LUMO, a estar localizada neste grupo. Quanto maior a diferenciação entre a região positiva (grupo doador) e a região negativa da molécula (grupo aceitador) mais rápido ocorre a injeção de elétrons na banda de condução do TiO<sub>2</sub>. (MARTSINOVICH, TROISI, 2011)

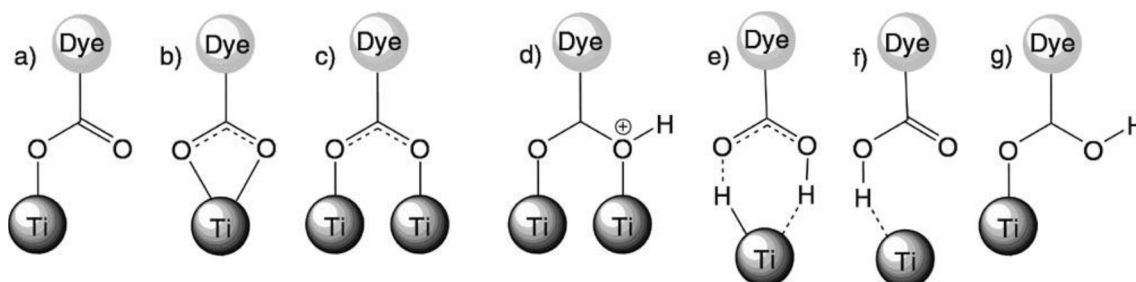
Nessa perspectiva, o *design*, síntese e caracterização fotofísica de corantes para emprego em células solares sensibilizadas tem sofrido um expressivo incremento nos últimos tempos, não só em nível acadêmico, mas também com interesse em aplicações comerciais (GRÄTZEL, 2007; KROON et al., 2007).

No que diz respeito ao *design* e propriedades fotofísicas dos corantes, os requisitos apontados na literatura (GALOPPINI, 2004; ROBERTSON, 2006; MARTINEZ-DIAZ, TORREA, TORRES, 2010; HAGFELDT et al., 2010; REYNAL, 2011) são os seguintes: i) conter um grupo funcional na extremidade de um espaçador, que lhe permita uma ancoragem eficiente ao semicondutor (-COOH; -H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>; -SO<sub>3</sub>H) e evitar fenômenos de recombinação elétron-buraco; ii) incluir na estrutura grupos apolares volumosos, para evitar fenômenos de agregação e aumentar a solubilidade; iii) o corante deve possuir um espectro de absorção em toda a gama do visível e, preferencialmente, também no infravermelho próximo (NIR); iv) o nível de energia do estado excitado do corante deve ser superior à energia da banda de condução do semicondutor selecionado; v) o estado de oxidação do corante deve ser superior ao potencial redox do eletrólito; vi) longos tempos de vida do estado singlete (>1 ns).

Os grupos de ancoragem estabelecem a ligação entre o sensibilizador e o semicondutor. O modo de ligação do grupo de ancoragem do composto orgânico à superfície do semicondutor tem influência sobre a estabilidade e capacidade de injeção do corante, podendo variar com a estrutura molecular do sensibilizador e com o meio de adsorção. O grupo de ancoragem deve reagir com a superfície do semicondutor de forma a estabelecer ligações fortes (covalentes). Com relação ao grupo de ancoragem, está bem estabelecido na literatura que o melhor grupo para ancorar em óxidos de metais são ácidos fosfóricos (GALOPPINI, 2004). No entanto, o grupo ácido carboxílico (-COOH) e seus derivados (ésteres, cloretos de ácido, anidrido acético, sal

de carboxilato e amidas), (KALYANASUNDARAM, GRÄTZEL, 1998; GALOPPINI, 2004) têm sido dos mais utilizados em DSSCs devido à sua relativa estabilidade e facilidade de síntese (HAGFELDT et al., 2010). Está bem estabelecido que corantes contendo grupos carboxilato podem coordenar à superfície do semiconductor de diferentes modos, tal como se apresenta sumarizado na Figura 4 (KALYANASUNDARAM, GRÄTZEL, 1998; GALOPPINI, 2004; TIAN et al., 2008). Os modos de coordenação mais comuns são: ligação éster (Figura 4 (a)), quelato (Figura 4 (b)) e ponte bidentada (Figura 4 (c,d)).

**Figura 4** - Modos possíveis de ligação do grupo ácido carboxílico ao  $\text{TiO}_2$ : (a) ligação éster, (b) quelato, (c,d) ponte bidentada, (e,f) interações por ligações de hidrogênio e (g) ligação monodentada através de CO. Fonte: (REYNAL, 2011)



O modo de ligação depende da estrutura do corante, da forma cristalina do óxido metálico e da morfologia da superfície do semiconductor (REYNAL, 2011; TIAN et al., 2008). A dessorção dos grupos carboxilato pode ocorrer, principalmente, em condições básicas ( $\text{pH} > 9$ ), levando à hidrólise dos ésteres, comprometendo a estabilidade e eficiência da célula solar (GALOPPINI, 2004; REYNAL, 2011).

No caso do modo de ligação bidentado, a eficiência de injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor é superior ao modo monodentado devido à estabilidade da ligação e maior proximidade com a superfície do semiconductor. (HAGFELDT et al., 2010)

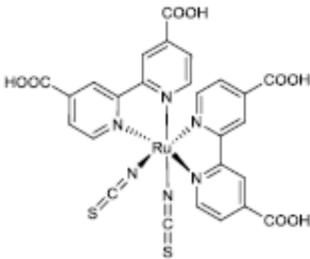
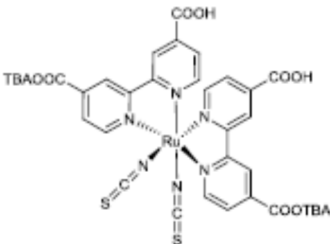
Relativamente à estrutura do grupo funcional, existem evidências de que a presença de cromóforos (MARTINEZ-DIAZ, TORREA, TORRES, 2010; MARTINEZ-DIAZ, INCE, TORRES, 2011) intercalados entre o corante e o grupo funcional permite modular a eficiência de injeção dos elétrons.

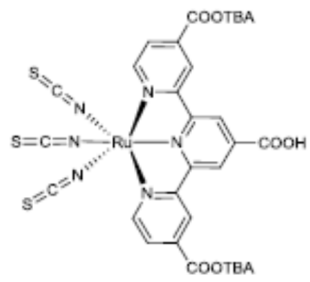
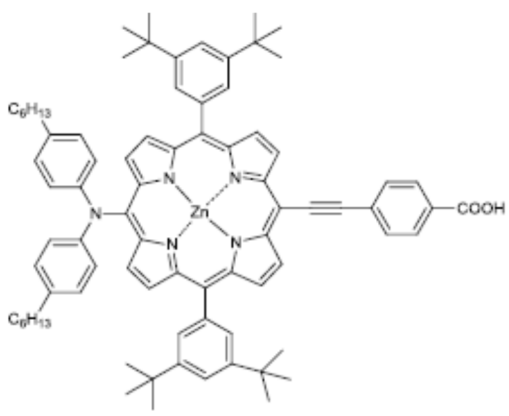
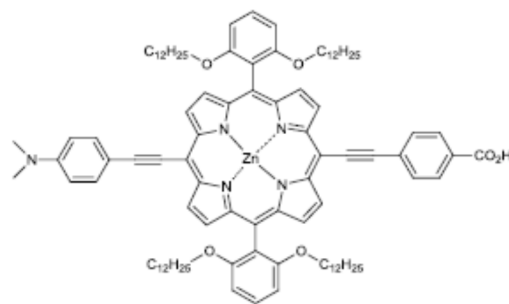
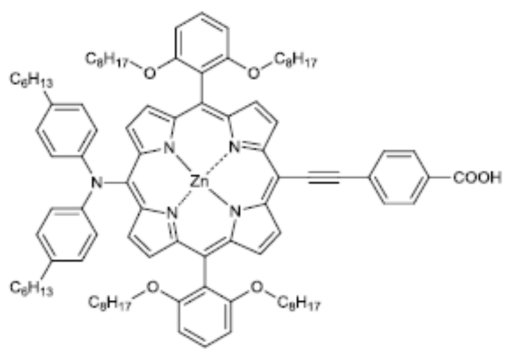
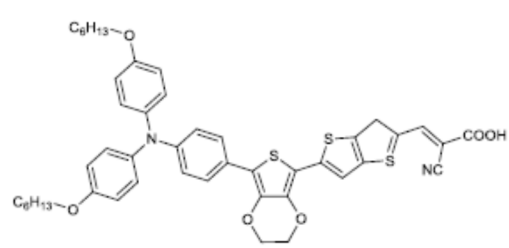
A presença de grupos hidrofóbicos e/ou volumosos na estrutura do corante também foi relatada na literatura (FORNELI et al., 2008) como sendo um aspecto muito relevante, porque, segundo Nazeeruddin, Baranoff, Grätzel (2011) pode criar um ambiente mais hidrofóbico em torno da superfície do semicondutor e contribuir para uma menor velocidade de hidrólise do éster formado entre o grupo carboxilato e a superfície. Nos exemplos que envolvem corantes do tipo porfírina e/ou ftalocianina, os autores sugerem que a presença de grupos do tipo *t*-butilo pode evitar a formação de agregados junto à superfície do TiO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de absorção da luz (MARTINEZ-DIAZ, TORREA, TORRES, 2010).

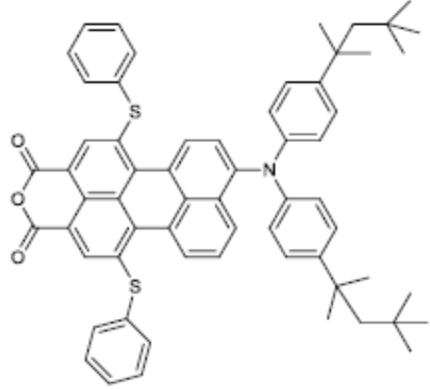
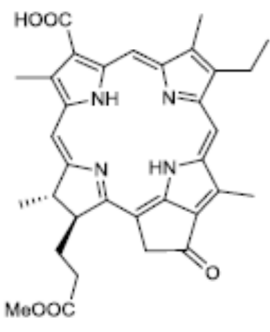
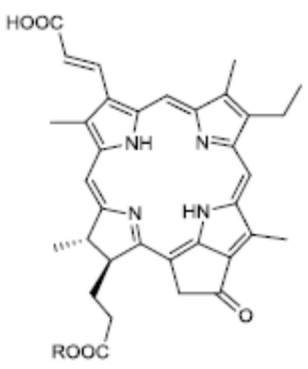
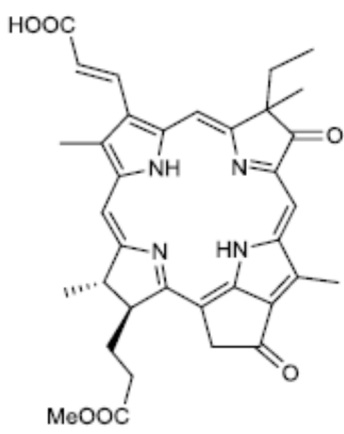
Da análise da Tabela 1 pode-se concluir que das classes de corantes mais estudadas, nomeadamente, complexos de Rutênio-bipiridilo, aminas aromáticas, perilenos, porfirinas, clorinas, bacterioclorinas e ftalocianinas, as porfirinas não-simétricas com substituintes volumosos nas posições *meso*, descritas por Yella et al. (2011) a classe de corantes que originou DSSCs com maior eficiência (12,3%).

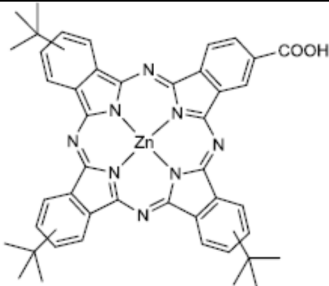
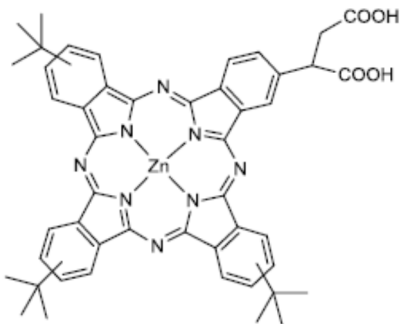
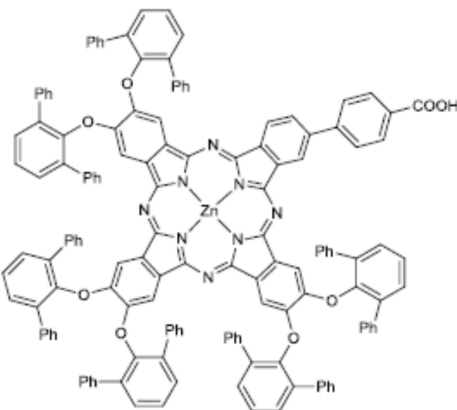
Uma das estratégias que pode possibilitar o aumento no desempenho da absorção de radiação pelo corante está focada na síntese de novos sensibilizadores cuja gama de absorção compreenda a faixa do visível e do infravermelho próximo do espectro eletromagnético (350-940 nm) (KANAPARTHI et al., 2012).

**Tabela 1** - Estrutura dos corantes com as melhores eficiências em DSSCs.

| Classe de corante               | Estrutura                                                                           | Eficiência | Referência               |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------|
| Complexos<br>Rutênio-bipiridilo |  | 11,03%     | Grätzel, 2004            |
|                                 |  | 11,18%     | Nazeeruddin et al., 2005 |

|              |                                                                                      |        |                        |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------|
|              |     | 11,1%  | Chiba et al.,<br>2006  |
| Porfirinas   |    | 11,0%  | Bessho et al.,<br>2010 |
|              |   | 10,17% | Chang et al.,<br>2011  |
|              |  | 12,3%  | Yella et al.,<br>2011  |
| Triarilamina |  | 9,8%   | Zhang et al.,<br>2009  |

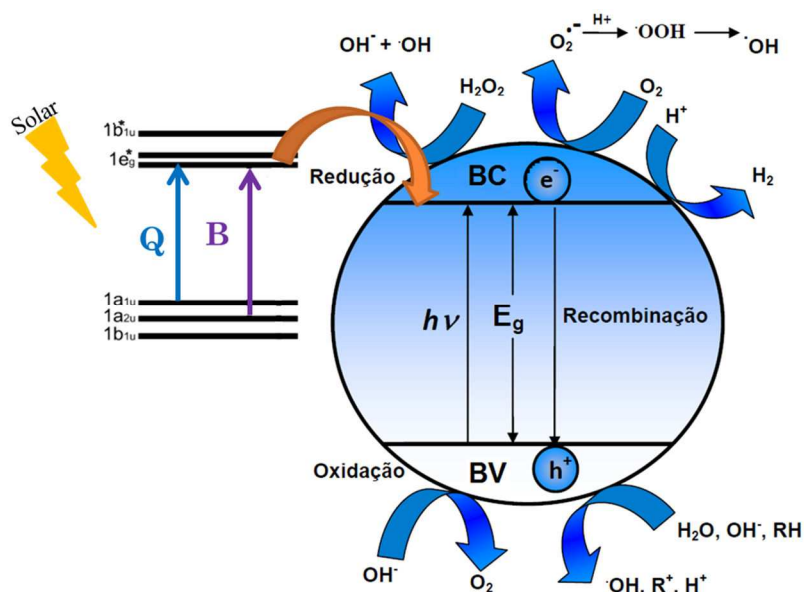
|                  |                                                                                     |                                                                                     |                                         |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Perileno         |    | 6,8%                                                                                | Li et al., 2008                         |
| Clorinas         |    | 3,6%                                                                                | Wang et al., 2009 <sup>a</sup>          |
|                  |   | R = CH <sub>3</sub> :<br>6,5%<br>R =<br>(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> H:<br>8,0% | Wang et al., 2009a<br>Wang et al., 2010 |
| Bacterioclorinas |  | 6,6%                                                                                | Wang et al., 2009b                      |

|               |                                                                                     |       |                       |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------|
| Ftalocianinas |    | 7,7%  | Cid et al.,<br>2007   |
|               |    | 3,05% | Reddy et al.,<br>2007 |
|               |  | 4,6%  | Mori et al.,<br>2010  |

O emprego de compostos macrocíclicos mostra-se uma alternativa promissora na ampliação da atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores. A associação de corantes que agem como fotossensibilizadores, podem ser excitados por fótons de menor energia, possibilitando a transferência de elétrons a partir dessas espécies, para a banda de condução do semicondutor, aumentando assim a concentração de portadores de carga. O elétron, por sua vez, pode ser transferido para reduzir um aceptor que esteja adsorvido na superfície, sem a presença de um par redox (Figura 5). Assim, os fotocatalisadores sensibilizados com corante possuem a atividade fotocatalítica melhorada. A possibilidade de aproveitamento da radiação solar, por terem sua faixa de absorção ampliada, em geral para a região do visível, torna possível alcançar enormes contribuições para a fotocatalise.

Neste trabalho, foi estudado um compósito preparado a partir da adsorção do corante assimétrico de ftalocianina de zinco na superfície do dióxido de titânio (P25), que pode, assim como o TiO<sub>2</sub>P25 ser fotoexcitado para formar sítios elétron-doadores (sítios redutores) e elétron-aceptores (sítios oxidantes), promovendo reações fotoquímicas em grande extensão (Figura 5), tanto com o emprego de radiação artificial como solar (MACHADO et al., 2008).

**Figura 5** - Esquema de funcionamento de um Fotossensibilizador/TiO<sub>2</sub>.



## 1.5 Ftalocianinas

A ftalocianina foi acidentalmente descoberta em 1907 quando uma solução de 2-cianobenzamida foi aquecida, fornecendo um composto escuro e insolúvel ao qual foi dada pouca atenção. Em 1928 uma empresa escocesa chamada Scottish Dye Works, ao preparar ftalimida a partir de uma mistura de anidrido ftálico, percebeu que seu produto era constantemente contaminado por uma substância de cor azul-escuro altamente insolúvel e termicamente estável. Um ano antes um cientista alemão chamado de Diesbach obteve um composto semelhante ao aquecer ftalonitrilo com um sal de cobre. Coube ao químico inglês Sir Patrick Linstead, em 1932, mostrar que tanto o pigmento obtido pela Scottish Dye Works quanto o obtido por de Diesbach eram na verdade complexos de ftalocianinas de ferro e cobre respectivamente. Foi seu trabalho que nos

anos subsequentes possibilitou a produção em escala industrial desse composto (MILGROM, 1998).

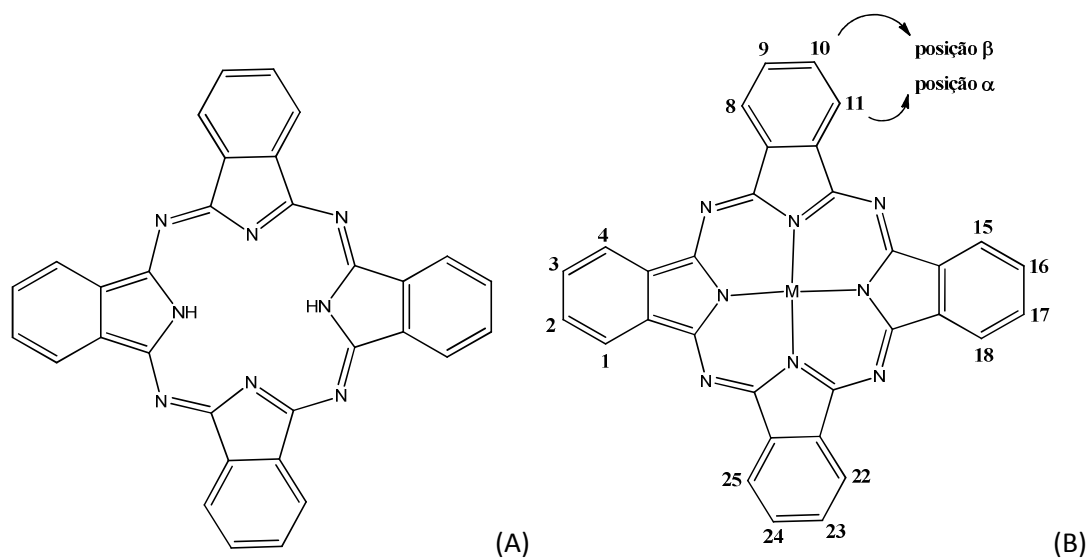
As ftalocianinas (Figura 6) são uma classe de compostos de origem sintética em que o núcleo é constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de nitrogênios em ponte. Esta é uma das únicas maneiras que as moléculas de isoindol podem ligar-se em um sistema altamente conjugado apresentando propriedades eletrônicas únicas, assim como sua cor característica. Possuem características como estabilidade química e térmica, assim como uma grande eficiência na transferência eletrônica. Sua principal utilização, até pouco tempo, era apenas na indústria de tintas e pigmentos. No entanto, devido a essas características, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos no uso desses compostos para a criação de novos materiais com as mais diversas utilidades, desde sensores químicos à criação de dispositivos para emissão de luz e em fotossensibilizadores para a terapia fotodinâmica usados no tratamento do câncer (SAKAMOTO, OKUMURA, 2009).

Portanto, devido a essas propriedades particulares, as ftalocianinas despertaram interesse em outras áreas como também no campo da eletrônica na fabricação de semicondutores, polímeros, sistemas de armazenamento e cristais líquidos. Da mesma forma, as metaloftalocianinas, que são obtidas a partir da substituição dos prótons do interior do macrociclo por um metal, vêm sendo utilizadas como catalisadores (KIM, KWANG, 2002).

De fato, uma das características mais interessantes das ftalocianinas é a possibilidade de complexação com mais de 70 tipos de elementos diferentes dando origem às mais diferentes metal-ftalocianinas (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

As ftalocianinas livres de metais no interior de sua cavidade possuem de maneira geral uma simetria planar. Dependendo do estado de oxidação do metal introduzido no interior do macrociclo a variação no raio atômico pode causar deformações na planaridade da molécula devido aos diferentes comprimentos de ligação entre o nitrogênio e o metal. Esse comprimento pode variar, de acordo com o tamanho e o estado de oxidação do metal, entre 50 e 150 pm (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

**Figura 6** - Estrutura da ftalocianina livre (A) e de uma metaloftalocianina (B).

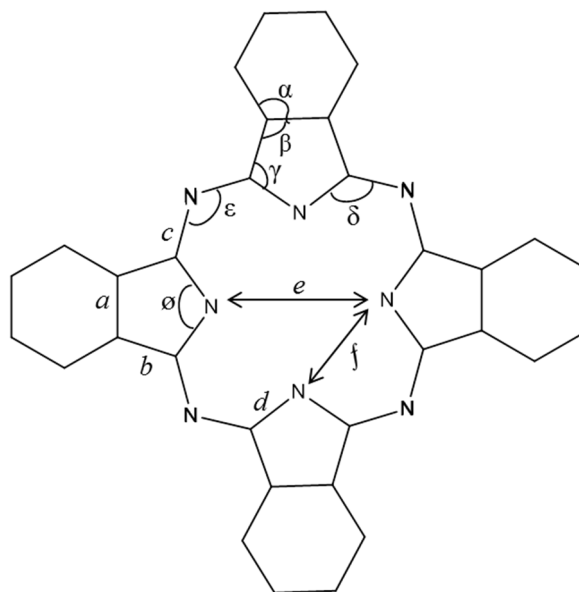


A geometria das ftalocianinas não substituídas já é conhecida com grandes detalhes e foi descrita por diversos autores baseados em análises cristalográficas. A Figura 7 apresenta os parâmetros geométricos para uma ftalocianina não substituída e os valores relativos estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores de parâmetros geométricos definidos para a ftalocianina não substituídas da Figura 7. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

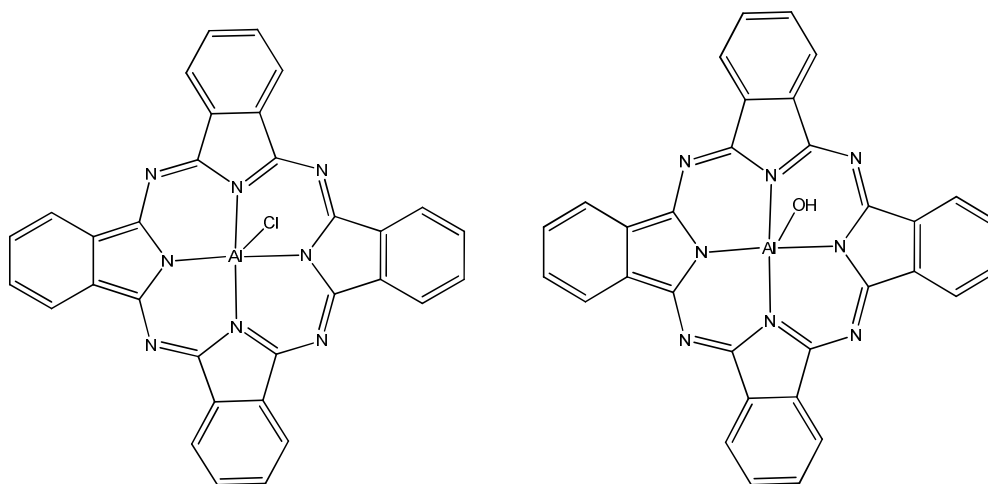
| Parâmetro     | Comprimento (pm) | Ângulo (graus) |
|---------------|------------------|----------------|
| <i>a</i>      | 140              | -              |
| <i>b</i>      | 150              | -              |
| <i>c</i>      | 140              | -              |
| <i>d</i>      | 135              | -              |
| <i>e</i>      | 365-450          | -              |
| <i>f</i>      | 260-285          | -              |
| $\alpha$      | -                | 120            |
| $\beta$       | -                | 105            |
| $\gamma$      | -                | 110            |
| $\delta$      | -                | 120-130        |
| $\varepsilon$ | -                | 115-125        |
| $\varnothing$ | -                | 100-110        |

**Figura 7** - Definição dos parâmetros geométricos que caracterizam a estrutura molecular. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017)



A elevada simetria da estrutura da ftalocianina não substituída permite descrever a geometria do anel ftalocianínico completamente com apenas um pequeno número de parâmetros geométricos. A grande variedade de valência e tamanho que o átomo central proporcionando uma vasta gama de diferentes simetrias para as metaloftalocianinas. Isso implica a coordenação de um átomo bivalente ou um agregado  $MX_n$  quando M possui um estado de oxidação diferente de +2 que é o caso do complexo de ftalocianina de alumínio onde o átomo central pode estar também coordenado a um átomo de cloro (Figura 8). O elemento coordenado ao átomo central pode variar dependendo dos reagentes de partida que deram origem à ftalocianina (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

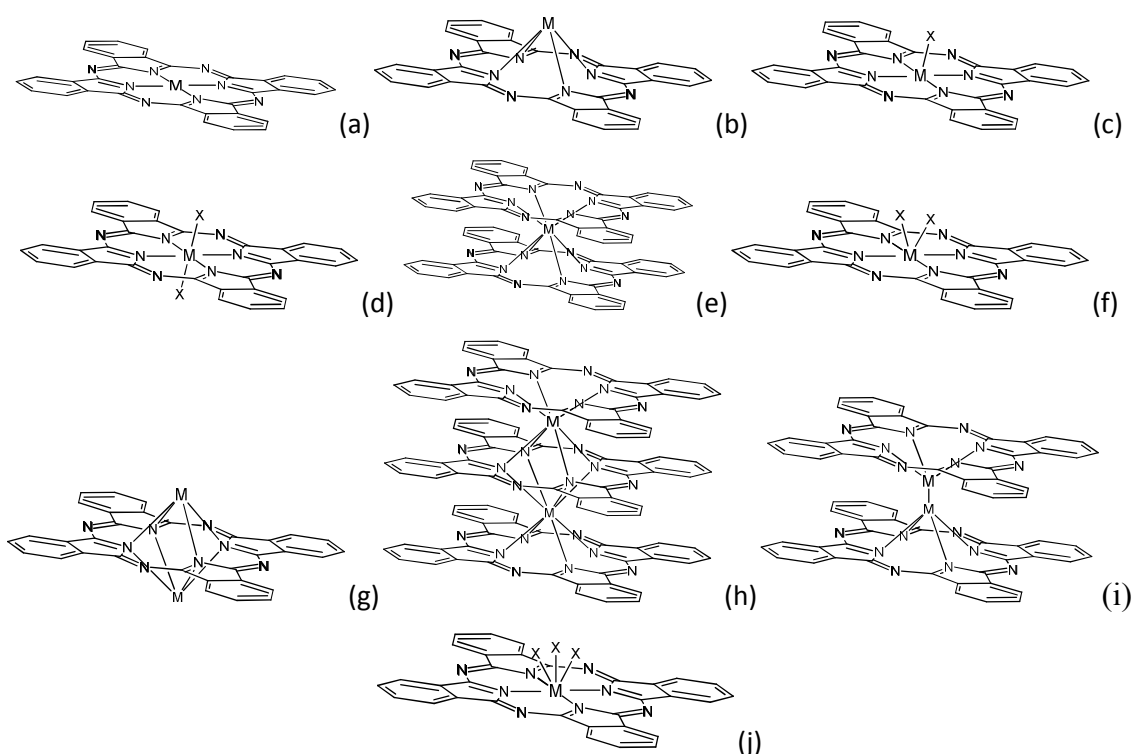
**Figura 8** - Ftalocianinas de alumínio, de cloro e hidróxido, respectivamente. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003).



Para complexos com o átomo central monovalente o anel pode comportar até dois elementos, como é o caso das ftalocianinas de hidrogênio (ftalocianina livre) ou lítio [estrutura (a) da Figura 9 onde  $M = H_2, Li_2$ ], assim como se coordenar em lados opostos do plano do anel central, como o caso da ftalocianina de tálio [estrutura (g) da Figura 9]. Átomos centrais bivalentes podem formar estruturas do tipo (a) ou (b) da Figura 9 dependendo do tamanho do  $M^{2+}$ . Átomos centrais trivalentes normalmente coordenam com o anel ftalocianínico formando uma geometria piramidal, [estrutura (c) da Figura 9], quando um ligante monovalente, X, está ligado a  $M^{3+}$ . Na ausência de ligantes X, estruturas do tipo *sandwich*, [estrutura (h) da Figura 9] são observadas quando o metal central  $M^{3+}$  é suficientemente grande. Com o aumento do estado de oxidação para +4 o número de possíveis estruturas para ftalocianinas do tipo  $FtMmXn$  aumenta. Átomos tetravalentes podem coordenar ao anel central formando estruturas do tipo (c), (d), (e), (f), ou (i) da Figura 9, dependendo da presença ou não de um ligante X. Compostos com a fórmula  $FtM^{4+}X$  onde o X é um ligante divalente possuem a estrutura piramidal (c) da Figura 9. Ftalocianinas dissustituídas do tipo  $FtM^{4+}X_2$  podem ter o elemento X ligado ao metal central tanto nas posições *cis* quanto *trans* consoante ao plano do macrociclo, tal como se observa nas estruturas (d) e (f) da Figura 9 respectivamente. Na ausência de um ligante X a ftalocianina do tipo,  $FtM^{4+}$  pode formar estruturas do tipo *sandwich*, como a estrutura (e) da Figura 9, dando assim um complexo bis-metal-ftalocianato com uma fórmula  $Ft_2M$ , ou na fórmula  $(FtM)_2$  representada na estrutura (i) da Figura 9. Átomos pentavalentes como molibdênio, tungstênio e rênio formam complexos com a fórmula  $FtM^{5+}X$  ou  $FtM^{5+}X_3$  onde o

ligante X é trivalente ou monovalente respectivamente. A geometria das espécies  $\text{FtM}^{5+}\text{X}$  é piramidal, representada na estrutura (c) da Figura 9. As espécies  $\text{FtM}^{5+}\text{X}_3$  possuem uma estrutura bipiramidal [estrutura (j) da Figura 9] onde o  $\text{M}^{5+}$  é o vértice comum de duas pirâmides onde as bordas se tocam e suas bases são constituídas pelo macrociclo da ftalocianina e o plano formado pelos três ligantes monovalentes X (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003).

**Figura 9** - Estrutura de vários complexos de fórmula geral  $\text{FtM}_m\text{X}_n$ , assumindo M com vários estados de oxidação. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003).

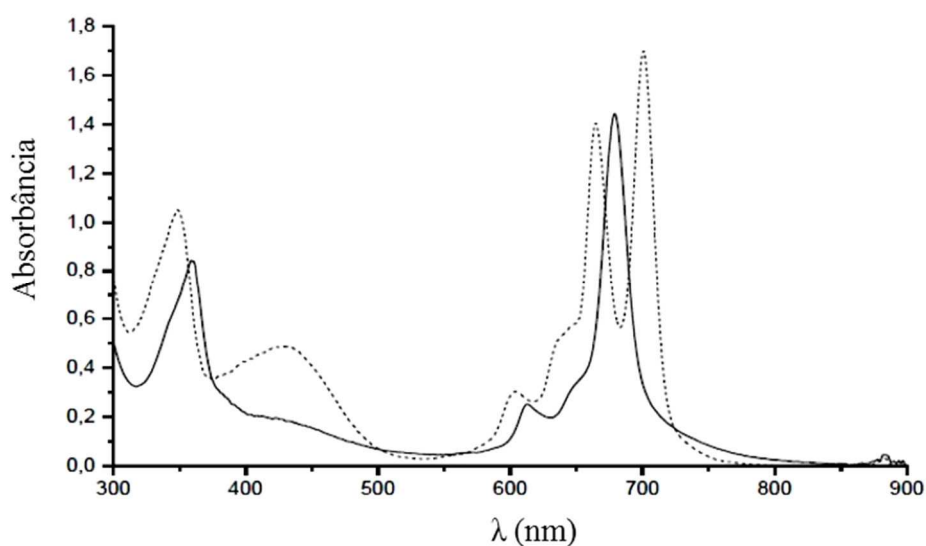


A ftalocianina é um macrociclo planar composto por 18 elétrons  $\pi$  conjugados, que lhe conferem a aromaticidade, pois obedecem à regra de Hückel assim como em outros grupos tetrapirrólicos que possuem alto grau de planaridade (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017). A aromaticidade é a principal responsável pela estabilidade química das ftalocianinas. Entretanto, como são compostos aromáticos podem sofrer reações de substituição aromática eletrofílica ou nucleofílica. No entanto, quando se procede à substituição aromática no macrociclo, na maioria das vezes, são obtidas misturas de compostos com diversos graus de substituição que são de difícil separação tornando

assim os produtos funcionalizados difíceis de serem caracterizados (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

As ftalocianinas possuem uma grande absorção na região do UV-vis do espectro eletromagnético, sendo a região do visível a de maior absorção (Figura 10). Consequentemente, os métodos mais usados na caracterização de compostos orgânicos, nomeadamente infravermelho e a espectroscopia UV-Vis, são apropriados para todas as ftalocianinas. A primeira banda de absorção, que ocorre entre 300 e 400 nm, chamada de banda B, é de grande importância, pois é influenciada tanto pelos substituintes quanto pelo metal ligado ao seu interior. Por outro lado, a análise cristalográfica de difração de raios-X também teve grande importância na elucidação das estruturas das primeiras ftalocianinas (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

**Figura 10** - Espectro UV-Vis de ftalocianina livre (Ft) linha pontilhada e de uma metaloftalocianina (MFt) linha contínua em DMSO. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).



Os orbitais moleculares das ftalocianinas possuem uma simetria  $\pi$ - $\pi$  e não incluem o par isolado de maior energia dos átomos de nitrogênio. As transições eletrônicas descritas na Tabela 3 originam uma série de transições eletrônicas características entre orbitais ligantes ocupados e antiligantes vazios. Essas transições são as formadoras de quatro tipos de absorção que são características de ftalocianinas denominadas de bandas Q, B (conhecidas como bandas Soret em porfirinas), N e L (Figura 11). Todas as transições eletrônicas responsáveis pela geração dessas bandas de

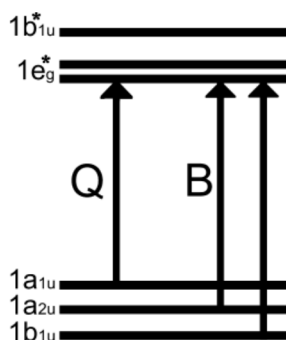
absorção são geradas em sua maioria no interior do macrociclo ftalocianínico (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

**Tabela 3** - Transições entre orbitais moleculares  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocupados e vazios de ftalocianinas em DMSO. Fonte: (KADISH, SMITH, GUILARD, 2003).

| Transição $\pi \rightarrow \pi^*$                | Energia de transição (Ev) | Denominação |
|--------------------------------------------------|---------------------------|-------------|
| $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$             | 3,6                       | Banda Q     |
| $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$             | 5,6                       | Banda B     |
| $b_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$             | 6,9                       | Banda N     |
| $a_{2u}(\pi)/b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ | 10,5                      | Banda L     |

Têm-se como exemplo a banda Q, que é o resultado de transferências eletrônicas envolvendo os grupos pirrólicos e os anéis benzênicos. As variações de densidade eletrônica devido às transições da banda Q não induzem a uma carga pontual, mas ao invés disso se espalham por toda a molécula. Por outro lado, a banda B produz uma redistribuição de densidade eletrônica que provoca um aumento na densidade eletrônica ao redor dos átomos de nitrogênio que ligam os grupos pirrólicos. A natureza da banda N está relacionada com as variações de densidade eletrônica nos átomos de nitrogênio dos grupos pirrólicos que fazem parte do interior do macrociclo. Esses átomos são responsáveis pela coordenação do átomo central que forma o complexo ftalocianínico (JIANBO et al., 1996).

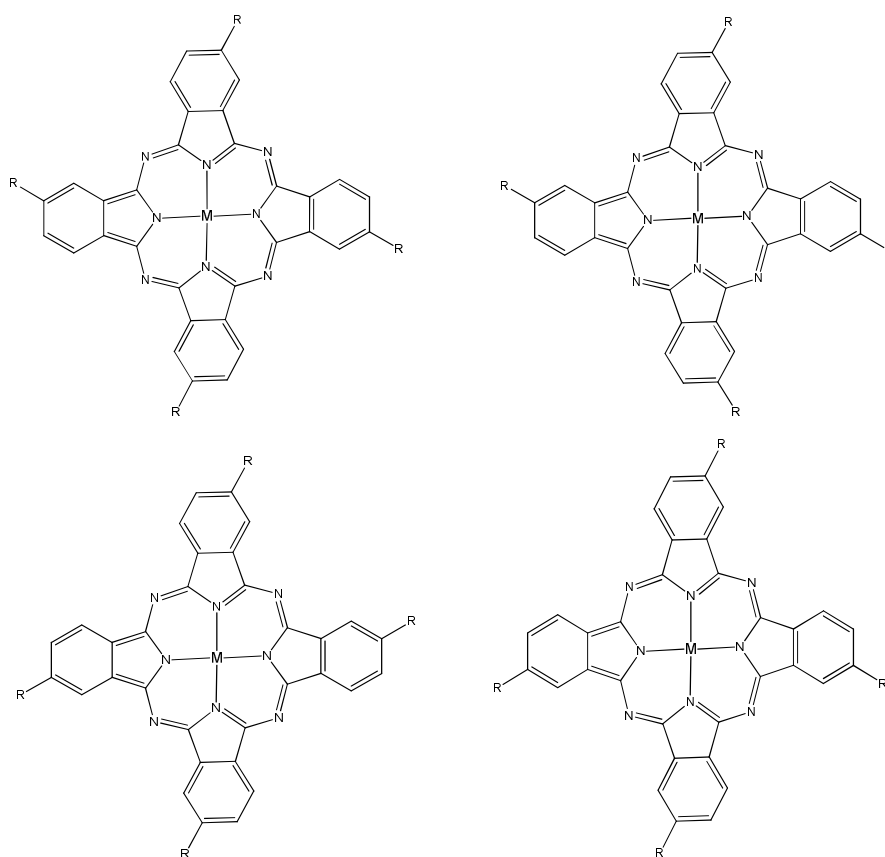
**Figura 11** - Transição  $\pi\text{-}\pi^*$  responsável pelas bandas B e Q.



Uma grande limitação quanto ao uso das ftalocianinas se deve à sua baixa solubilidade na maior parte dos solventes orgânicos. Isso se deve à alta planaridade da molécula que lhe confere uma tendência natural em sofrer empilhamento. Esse fenômeno também é conhecido por “*stacking*”. A maior parte dos metais não causa uma grande distorção no macrociclo, porém para certos elementos como o  $\text{Pb}^{2+}$ , a cavidade da molécula de ftalocianina não é suficientemente grande para acomodar o íon, que deve permanecer acima do plano do macrociclo. A introdução de metais que perturbem a planaridade da estrutura do ciclo aumenta a solubilidade em solventes orgânicos polares, pois diminui as forças intermoleculares entre as ftalocianinas (JIANBO et al., 1996).

Outra maneira muito usada de amenizar o problema da solubilidade é a adição de grupos substituintes à molécula. Essa adição é feita principalmente no reagente precursor usado na síntese. Contudo, isso pode levar à obtenção de vários isômeros (Figura 12).

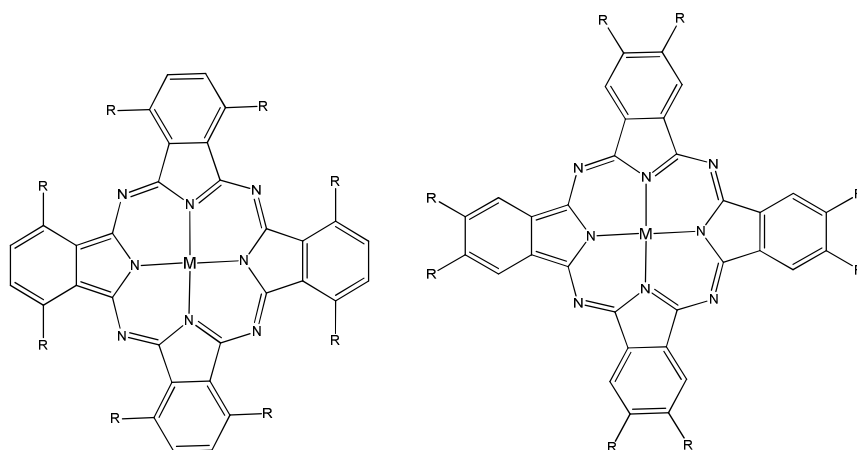
**Figura 12** - Isômeros formados a partir de precursores monosubstituídos. Fonte: (JIANBO et al., 1996).



As ftalocianinas mais estudadas são as tetra e octassubstituídas. As ftalocianinas tetrassubstituídas são mais solúveis que as octassubstituídas (Figura 13). Isso se deve ao fato de que na síntese de ftalocianinas tetrassubstituídas formada uma mistura de isômeros que diminui o grau de ordem tanto em solução quanto nos cristais formados, aumentando sua solubilidade quanto comparado com as ftalocianinas octassubstituídas (JIANBO et al., 1996).

**Figura 13** - Ftalocianinas obtidas a partir de precursores dissustituídos simétricos.

Fonte: (JIANBO et al., 1996).



A baixa solubilidade das ftalocianinas simples, isto é, sem a existência de grupos substituintes em seu macrociclo, é notória. As ftalocianinas quando muito simétricas são muito insolúveis, podem ser solubilizadas com o uso de ácidos minerais fortes como o ácido sulfúrico ou nítrico concentrado. O problema com o uso de ácidos fortes é a criação de espécies protonadas de ftalocianinas que dependendo da concentração que se encontra o ácido, podem ser mono, di-, tri-, ou tetra- protonadas. A protonação das ftalocianinas livres se dá nos átomos de nitrogênio que fazem as pontes *aza* que fazem a ligação entre os grupos pirrólicos do macrociclo sendo que esses átomos agem como o sítio básico da molécula (JIANBO et al., 1996; BEEBY, FITZGERALD, STANLEY, 2001).

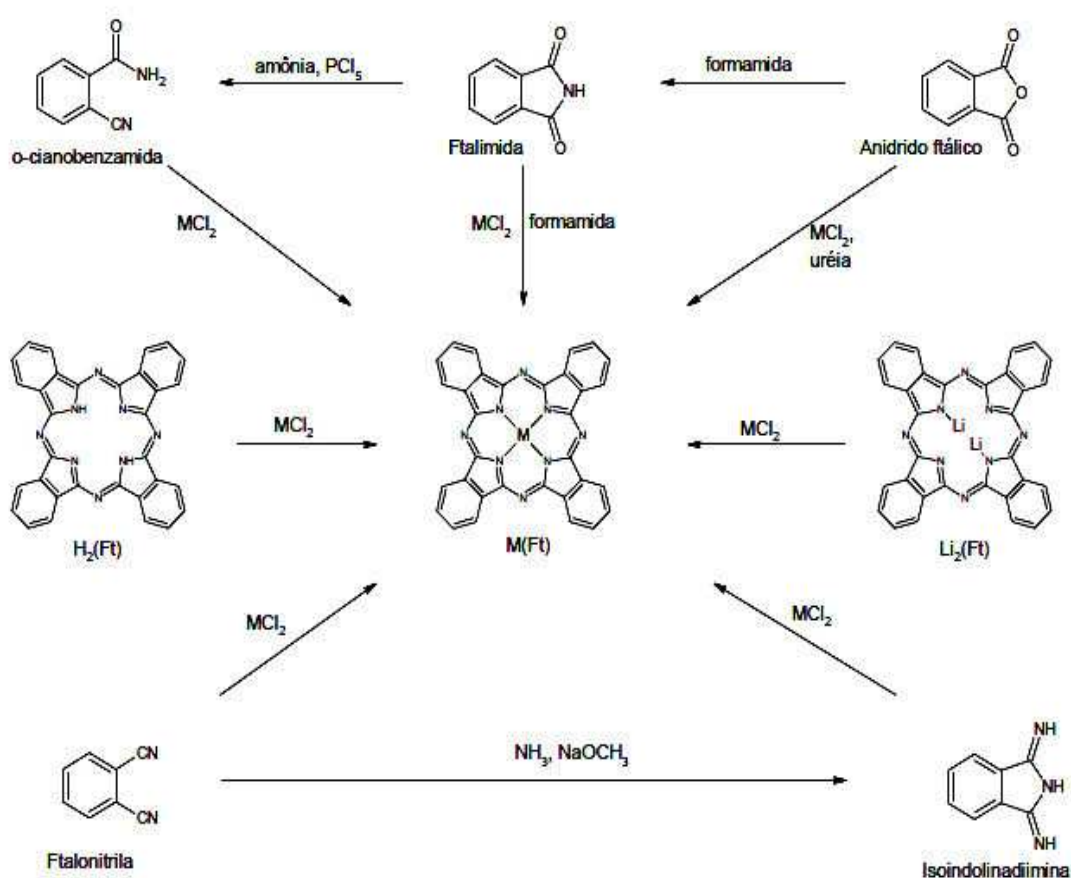
As ftalocianinas, na maioria das vezes, são formadas por precursores via ciclotetramerização usando o metal como *template*. Sendo que a adição de substituintes, de maneira a melhorar algumas de suas propriedades, é muito mais fácil de ser controlada usando os devidos reagentes substituídos do que a sua adição posterior ao macrociclo. As ftalocianinas livres, ou seja, sem um metal ligado no interior de seu macrociclo, são normalmente preparadas via a desmetalização de uma ftalocianina

complexada com um metal alcalino ou um metal alcalino terroso. Estes, por sua vez, são formados através de reações com o ftalonitrilo e um sal metálico ou, outros reagentes formadores do macrociclo (OLIVER, SMITH, 1987).

O mecanismo de formação, apesar de não estar completamente elucidado, vem sendo extensamente examinado e provavelmente envolve uma polimerização dos reagentes precursores, seguida de coordenação do metal central e fechamento do anel no macrociclo. O fechamento do anel acontece não só pelo efeito *template* do metal, e a inerente estabilização que essa coordenação implica, mas também pela estabilização termodinâmica e o elevado número de insaturações conjugadas que envolve a formação do macrociclo (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017; OLIVER, SMITH, 1987).

As ftalocianinas podem ser preparadas através dos derivados de ácidos ortodicarboxílicos e nesses podemos incluir os *o*-cianobenzamidas, ftalamidas, anidridos ftálicos, isoindolinadiimina e ftalonitrilos (Figura 14).

**Figura 14** - Rotas sintéticas para a obtenção de ftalocianinas ( $H_2Ft$ ) e metaloftalocianinas ( $MFt$  e  $Li_2Ft$ ).



A substituição na posição *orto* é um pré-requisito. O ácido carboxílico, por exemplo, não pode ser separado do sistema aromático por um átomo saturado ou pela extensão da insaturação. Deve também haver uma ligação dupla entre os átomos formadores dos grupos funcionais, ou deve haver a possibilidade de formação dessa dupla ligação durante a reação de condensação. Portanto compostos como o ácido isoftálico, 1,2-bis(cianometil)benzeno, carboxifenilacetonitrila e 1,2-dicianociclohexano não conseguem completar a reação de condensação. Uma outra maneira de realizar essa síntese seria com compostos como o 1-ciclohexeno que formam tetraciclohexenotetraazoporfirina, que pode então ser desidratada por sublimação a 300-320°C, sob aquecimento com enxofre e posteriormente com paládio em cloronaftaleno ou tratado com 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) para formar ftalocianina. Complementando a lista de derivados de ácidos ftálicos já mencionados podemos mencionar o *o*-halobenzonitrilo e o *o*-dihalobenzeno que também produzem ftalocianinas quando aquecidos na presença de cianeto de cobre, provavelmente devido a geração *in situ* de ftalonitrilo (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

Claramente a natureza e estrutura dos precursores das ftalocianinas são um pouco restritas limitando a modificação do núcleo estrutural das ftalocianinas mesmo quando alguns derivados azo e alguns poucos sistemas não aromáticos foram preparados. Apesar disso, a facilidade com que as ftalocianinas são submetidas à substituição nos quatro anéis aromáticos e as possibilidades envolvidas nas reações de substituintes ao ftalonitrilo e outros precursores das ftalocianinas agregam uma grande flexibilidade estrutural a esses compostos. Apesar dos pré-requisitos restritivos em relação à síntese de ftalocianinas, foi desenvolvido um diversificado ramo na química da preparação de precursores apropriados (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017).

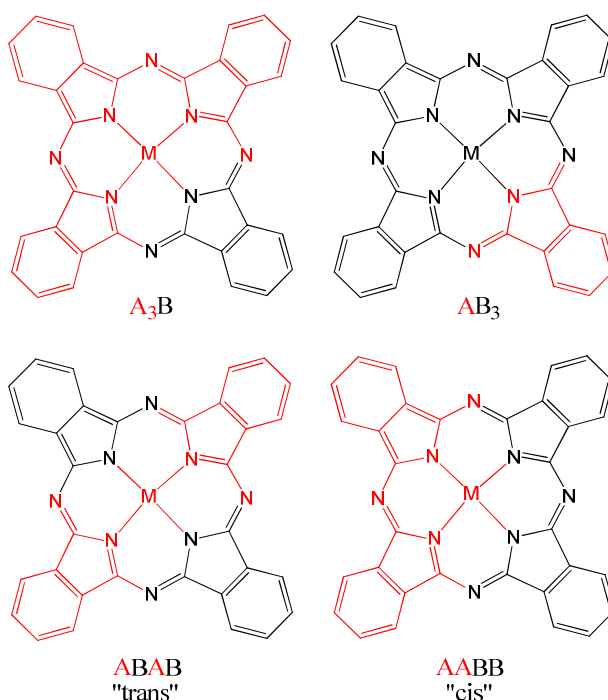
A estratégia sintética foi aplicada para a síntese de uma ftalocianina não simétrica (Figura 15), do tipo A<sub>3</sub>B (ARIBAL et al., 2018).

Compostos apresentando o padrão A<sub>3</sub>B, foram extensamente estudados. Ao longo dos anos, sendo desenvolvidos três métodos principais para sua obtenção: síntese via condensação estatística; síntese via expansão de anéis subftalocianínicos; síntese utilizando matriz polimérica (ARIBAL et al., 2018).

O método de síntese via condensação estatística está entre os mais utilizados (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Consiste,

basicamente, na mistura em proporções convenientes dos monômeros A e B desejados em proporções estequiométricas, seguido de aquecimento na presença de solvente e um sal metálico (PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017). Entretanto, esse método geralmente fornece uma mistura ( $A_4$ ,  $B_4$ ,  $A_2B_2$ ,  $AB_3$  e  $A_3B$ ), cuja separação não seria uma tarefa tão simples (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017).

**Figura 15** - Estruturas gerais de ftalocianinas não simétricas. (ARIBAL et al., 2018)



O método de expansão de anel de uma subftalocianina se mostrou eficiente para a formação de ftalocianinas do tipo  $A_3B$ , quando o anel subftalocianínico foi tratado com um ftalonitrilo ou um derivado de isoindol substituído (WANG, LONG, ZHANG, 2012; SHARMAN, VAN LIER, 2005). Quando comparado ao método de condensação estatística, ele mostrou fornecer melhores rendimentos, maior seletividade e facilidade de purificação (WANG, LONG, ZHANG, 2012).

Contudo, há algumas limitações neste método que não permitem o tornar geral como, por exemplo, a dependência de solubilidade e a natureza dos grupos substituintes. Anéis de subftlocianinas contendo grupos doadores de densidade eletrônica, geralmente levam a formação de misturas de produtos devido ao rompimento deste anel no processo de formação da ftalocianina (ERDEM et al., 2008). Outro aspecto a ser

mencionado é a alta reatividade destes sistemas subftalocianínicos frente à substituições nucleofílicas devido a presença do boro ligado a haletos, o que pode levar a formação de dímeros unidos pelos átomos de boro (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; WANG, LONG, ZHANG, 2012).

Em um método desenvolvido por Leznoff e Hall (1982) para formação seletiva de ftalocianinas do tipo  $A_3B$  foi utilizado uma matriz polimérica hidrofóbica e insolúvel como suporte, ligada covalentemente a um dos ftalonitrilos (LEZNOFF, HALL, 1982). Desta forma este ftalonitrilo é reagido com excesso do outro monômero, sendo obtido o composto do tipo  $A_3B$  (MACK, KOBAYASHI, 2011; WANG, LONG, ZHANG, 2012; LEZNOFF, HALL, 1982). Contudo, mesmo sendo uma boa estratégia, o método não foi muito utilizado, uma vez que apresentava um prolongado tempo de purificação, utilizando Soxhlet para remoção do composto tipo  $A_4$ , sendo que tal remoção, nem sempre era completamente efetiva (WANG, LONG, ZHANG, 2012).

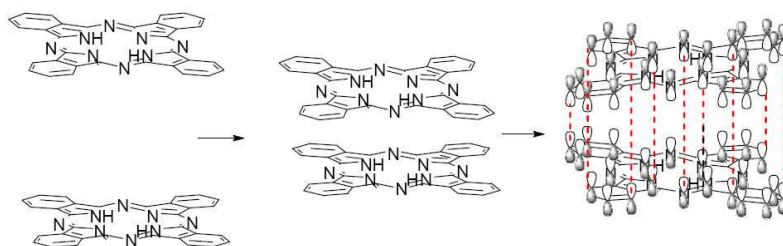
Metodologias sobre síntese de compostos ftalocianínicos não-simétricos foram descritas na literatura (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018), sendo muitas delas adaptadas para determinadas situações (presença de grupos substituintes com características eletrônicas distintas) (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Portanto, a exploração e desenvolvimento de novos métodos sintéticos para obtenção desses compostos são um desafio (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018).

### **1.5.1 Ftalocianinas: aplicações e o fenômeno de agregação**

Devido as suas características notáveis, as ftalocianinas possuem aplicações nas mais diversas áreas. Inicialmente as aplicações se concentraram na indústria têxtil e de tintas devido a sua estabilidade térmica, baixa reatividade e baixa solubilidade, como mencionado anteriormente. Entretanto, mais recentemente demonstram ser aplicáveis em áreas de alta tecnologia como: *displays* ópticos (OLEDs) para construção de telas (MWANZA et al., 2018), materiais semicondutores (AI et al., 2018), sensores de gás (ZOU et al., 2018), células solares (SEVIMA et al., 2018), tecnologias envolvendo cristais líquidos (YATABE et al., 2018), catálise (JIA et al., 2017), terapia fotodinâmica (FLAK et al., 2017), dentre outras (DEMIRBAŞ et al., 2016; ARIBAL et al., 2018).

Estes compostos, quando não substituídos, são insolúveis em praticamente quaisquer solventes orgânicos, afetando suas propriedades ópticas e redox, limitando suas aplicações em algumas áreas de alta tecnologia (ARIBAL et al., 2018). O fenômeno responsável pela baixa solubilidade e modificações de suas propriedades eletrônicas denomina-se agregação (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Normalmente, é caracterizado como uma associação coplanar de compostos cíclicos que possuem conjugação elevada sendo favorecidos por interações  $\pi$ -stacking (Figura 16), progredindo de monômeros para dímeros, trímeros e posteriormente para estruturas de maior ordem (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Tal fenômeno dependerá da concentração, natureza do solvente, natureza dos substituintes, metal complexado e temperatura (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018).

**Figura 16** – Representação esquemática de interações tipo empilhamento  $\pi$ .



No estado agregado, a estrutura eletrônica das ftalocianinas é perturbada, resultando em uma alteração do estado fundamental e excitado da molécula (ARIBAL et al., 2018). Portanto, compostos ftalocianínicos que sofrem agregação, gerando dímeros ou arranjos de maior ordem, possuem menor eficiência como fotossensibilizadores, uma vez que o tempo de vida do estado excitado torna-se menor, provavelmente devido à dissipação de energia do estado excitado por processos não-radiantes (energia térmica, por exemplo) e, conseqüentemente, os rendimentos quânticos dos estados excitados serão inferiores (PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018).

Nos agregados ftalocianínicos, a banda de absorção será deslocada para regiões de comprimento de onda azul (menor comprimento de onda – deslocamento hipsocrômico), quando ocorrer interações empilhamento  $\pi$  cofaciais (conhecidos como agregados tipo H – mais comuns) e, em contrapartida, deslocada para a região do

vermelho (maior comprimento de onda – deslocamento batocrômico) quando as interações empilhamento  $\pi$  ocorrem entre as extremidades benzênicas destas estruturas (conhecimento como agregados tipo J – menos comuns) (BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017).

Para minimizar esse problema, podem ser realizadas algumas modificações estruturais nos compostos ftalocianínicos que geralmente são de 2 tipos (BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017): Modificações dos substituintes nas posições  $\alpha$  e  $\beta$ , como inserções de grupos volumosos, grupos hidrofílicos, entre outros; alterar metal coordenante.

Embora já tenha ftalocianinas com mais de 70 metais coordenantes, essa estratégia possui suas limitações (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017).

As modificações realizadas diretamente no núcleo ftalocianínico, geralmente resultam em misturas complexas de regioisômeros que nem sempre são de fácil separação e, também, ocorrem em baixos rendimentos devido às condições exigidas (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Atualmente, com a ascensão da química de acoplamentos cruzados, esse problema vem sendo contornado (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018).

Outra maneira de conferir modificações estruturais em ftalocianinas é realizar funcionalizações nas subunidades monoméricas (“*building blocks*”) que são utilizadas para se sintetizar estes compostos, por exemplo, a funcionalização de ftalonitrilos (ARIBAL et al., 2018). De uma maneira geral, realizando transformações funcionais adequadas nas posições periféricas ( $\beta$ ) e/ou não periférica ( $\alpha$ ) de ftalocianinas (Figura 6), consegue-se refinar suas propriedades ópticas e redox, ajustando-se de maneira eficaz para as mais variadas aplicações (BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017).

## **1.6 Aspectos Químico-Quânticos**

### **1.6.1 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)**

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn (PARR; YANG, 1989; MORGON, CUSTÓDIO, 1995; ZHAO; TRUHLAR, 2008), que afirmam, essencialmente, que (i) as propriedades do estado fundamental de um sistema molecular podem ser determinadas pela densidade

eletrônica,  $\rho(r)$ ; (ii) a relação (funcional) entre energia e densidade eletrônica existe e é universal. No entanto, ainda não foi encontrada uma representação analítica para a relação entre a densidade e a energia (ADAMO, JACQUEMIN, 2013).

A proposta dos métodos DFT é utilizar a densidade eletrônica ao invés da função de onda monoelétrica. A principal vantagem dessa abordagem consiste na redução da dimensionalidade do problema. Por exemplo, a função de onda para  $n$ -elétrons contém  $3n$  variáveis (três para cada elétron) mais a parte de spin, enquanto que a baseada na densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre  $(n-1)$  coordenadas eletrônicas. Portanto, a densidade eletrônica depende somente de três coordenadas, independentemente do número de elétrons. Dessa forma, enquanto a complexidade da função de onda aumenta com o número de elétrons, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis.

Os métodos DFT mais amplamente utilizados são os baseados nos chamados “funcionais híbridos”, que combinam vários funcionais, dentre os quais se destacam correções do gradiente para a aproximação LDA (Local Density Approximation), através do funcional desenvolvido por Becke (1988), funcional para a correlação e troca de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE, YANG, PARR, 1988), além de alguns parâmetros empíricos. O método híbrido B3LYP é ainda hoje amplamente utilizado para o cálculo de propriedades do estado fundamental, e utiliza parâmetros empíricos ajustados a partir de dados experimentais do conjunto de propriedades moleculares G1 (POPLE et al., 1989).

Considerando a aplicabilidade da DFT na descrição de metalofalocianinas, as aproximações do gradiente generalizado (GGA), meta-GGA, e as “*long-range corrected*”, por exemplo, são as que podem garantir a mais adequada descrição com baixo custo computacional, sobretudo no que concerne aos estados eletronicamente excitados (ADAMO, JACQUEMIN, 2013; JACQUEMIN et al., 2011).

### **1.6.2 Abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade**

A Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) é uma abordagem utilizada para investigar a dinâmica e as propriedades de sistemas de muitos corpos na presença de potenciais dependentes do tempo, tais como campos elétricos ou magnéticos. Os efeitos que tais campos provocam em moléculas ou sólidos podem ser estudados para extrair propriedades como energias de excitação e espectros de absorção (SILVA-JUNIOR et al., 2008; ADAMO, JACQUEMIN, 2013).

Por ser uma extensão da DFT, as bases conceituais e computacionais utilizadas nessa abordagem são análogas. O problema é mais complexo principalmente porque o potencial efetivo dependente do tempo em qualquer instante depende do valor da densidade em todos os momentos anteriores. Por conseguinte, o desenvolvimento de aproximações para implementação da TDDFT é dependente da DFT (ADAMO, JACQUEMIN, 2013).

O formalismo da TDDFT é baseado no teorema de Runge-Gross (RG) (RUNGE, GROSS, 1984). Esse teorema propõe que, para uma dada função de onda inicial, existe um mapeamento único entre o potencial externo dependente do tempo de um sistema e sua densidade eletrônica também dependente do tempo. Isso implica que a função de onda de muitos corpos ( $3N$  variáveis) é equivalente à densidade eletrônica (3 variáveis), e que todas as propriedades de um sistema podem ser determinadas a partir de uma única densidade. Diferente da DFT, não existe um princípio de minimização geral na mecânica quântica dependente do tempo. Consequentemente, o formalismo envolvido no teorema RG é mais complicado do que o teorema HK (SILVA-JUNIOR et al., 2008; ADAMO, JACQUEMIN, 2013).

Dessa maneira, tanto a DFT quanto a TDDFT têm cada vez mais se consolidado no âmbito científico como uma importante ferramenta na predição de propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas reais.

### **1.6.3 Funcionais híbridos**

Alguns funcionais são construídos a partir da combinação dos termos de energia de troca usando a definição de Hartree-Fock (HF), e usando um gradiente de correção. Estes são os chamados funcionais híbridos. Um dos funcionais híbridos mais utilizados é o B3LYP, que é uma combinação do funcional de Becke com inclusão de três parâmetros empíricos de ajuste, mais os funcionais de Lee, Yang e Parr (KIM, JORDAN, 1994; STEPHENS et al., 1994). Apesar da boa aproximação e parametrização utilizadas no funcional B3LYP, este funcional apresenta algumas deficiências em cálculos que envolvem transferência de carga, devido ao comportamento assintótico da energia para grandes distâncias. A fim de corrigir este problema muitos funcionais foram e têm sido propostos com as chamadas correções de longo alcance (YANAI, TEW, HANDY, 2004; VYDROV et al., 2006; VYDROV, SCUSERIA, 2006). Um novo funcional híbrido com diferentes porcentagens de termos

de HF e Becke (troca-correlação), chamado de ‘Coulomb atenuado’ (CAM-B3LYP) foi proposto por Yanai, Tew, Handy (2004). Ele combina as qualidades do B3LYP com a correção de longo alcance proposta por Tawada et al. (2004). As otimizações de energia utilizando o funcional CAM-B3LYP tem resultados de qualidade semelhantes aos do B3LYP, e ao mesmo tempo possui um bom desempenho na descrição de excitações de transferência de carga (YANAI, TEW, HANDY, 2004; ADAMO, JACQUEMIN, 2013), que o B3LYP tende a subestimar enormemente. Os bons resultados obtidos pela aplicação desse funcional advêm do fato de que o CAM-B3LYP envolve de troca de curto alcance com 19% em termos de função de Hartree-Fock (HF), mais 81% em termos de Becke 1988 (B88), além de 65% HF e 35% B88, em longo alcance. A região intermediária é bem descrita pela função de erro padrão com parâmetro 0,33 (YANAI, TEW, HANDY, 2004).

Outro funcional híbrido de correlação-troca promissor é o M06, da classe dos meta-GGA (ZHAO, TRUHLAR, 2008), que fornece uma adequada descrição para os metais de transição e não-metais, sendo aplicado no estudo de organometálicos e de interações não covalentes (ZHAO, TRUHLAR, 2008).

Um outro funcional que merece destaque é o B2PLYP. Proposto por Grimme (GRIMME, 2006; GRIMME, NEESE, 2007; NEESE, SCHWABE, GRIMME, 2007), este é um funcional duplo-híbrido que combina o termo de troca exato de HF com um termo de correlação tipo MP2. O funcional B2PLYP possui como uma abordagem de interpolação entre GGA-DFT puro e MP2, respectivamente. Uma das questões intrigantes sobre esta abordagem é como a parte perturbacional (mas com orbitais KS) se comporta em casos que são conhecidos por serem problemáticos para o padrão MP2. Partes dos conjuntos de testes são selecionadas para fornecer uma resposta conclusiva a essa questão crítica (GRIMME, 2006).

#### **1.6.4 Funções de base**

Através da solução exata da equação de Schrödinger para átomos que possuem apenas um elétron, obtêm-se as chamadas funções hidrogenóides (CAMILETTI, 2009). Essas funções são a primeira escolha de base utilizada em cálculos quânticos. Contudo, do ponto de vista computacional, elas introduzem grandes dificuldades nos cálculos das integrais de energia (CAMILETTI, 2009).

Em 1930, Slater propôs um modelo muito similar às funções hidrogenóides: os orbitais tipo Slater (STO). Esses orbitais se diferenciavam das funções hidrogenóides por uma mudança na parte radial da função e pelo fato de serem ortogonais (LEVINE, 1991). Apesar de fornecerem uma melhor representação para os orbitais atômicos, os STO dificultam o cálculo das integrais de dois elétrons (CAMILETTI, 2009).

Em 1950, Boys introduziu as funções tipo Gaussianas (GTO), que permitem a obtenção de soluções analíticas para as integrais de energia. Contudo, as GTO não oferecem uma boa representação para os orbitais moleculares, de modo que, para uma representação mais precisa, utiliza-se uma combinação linear de várias Gaussianas primitivas (GP). No conjunto 6-31G, os orbitais atômicos das camadas internas são representados por uma função base que é obtida a partir da combinação linear de seis GP e os orbitais atômicos da camada de valência são descritos por duas funções base: uma obtida da combinação linear de três GP e uma Gaussianiana não contraída (CAMILETTI, 2009).

Além da forma a ser adotada para as funções de base, o número total de funções que são empregadas em um cálculo mecânico-quântico deve ser especificado.

Existem conjuntos de bases mais elementares conhecidos como bases mínimas. Conjuntos de bases duplo e triplo zeta ou de valência dividida (split-valence). Há ainda, alguns adicionais em conjuntos de bases como funções de polarização e funções difusas. Adiante, essas classificações são descritas (CAMILETTI, 2009).

As bases mínimas são concebidas com o intuito de acelerar cálculos, no entanto, são pouco empregadas para fins de estudo. São construídas a partir de funções de bases dos orbitais ocupados de cada átomo separadamente que compreendem uma molécula. Se pelo menos um orbital p ou d está ocupado no átomo, então o conjunto completo (3 orbitais p ou 5 d) de funções deve ser incluído no conjunto de bases (CAMILETTI, 2009).

Levando-se em consideração que a energia eletrônica de uma molécula tende a diminuir e se aproximar da exata à medida que o número de funções de bases é aumentado, a tendência usual é a construção de conjuntos de bases que empreguem um maior número de funções do que as bases mínimas.

Os conjuntos de bases duplo zeta (DZ) e triplo zeta (TZ) possuem um maior número de funções, pois são empregadas duas funções (DZ) ou 3 funções (TZ) para cada orbital nos átomos separadamente. Existem, ainda, conjuntos de bases quádruplo zeta (QZ) e superiores. No entanto, um balanço custo computacional *versus* qualidade

de resultados comumente é levado em consideração na escolha de um conjunto de bases (CAMILETTI, 2009).

Como os elétrons do núcleo de um átomo são menos importantes, para algumas propriedades, do que os elétrons de valência, esses geralmente são tratados por conjuntos de bases mínimas, enquanto que os elétrons mais externos são tratados por bases maiores. Os conjuntos de bases que utilizam essa técnica são conhecidos como *split-valence* (DAVIDSON, FELLER, 1986). Conjuntos de bases dessa natureza são empregados, geralmente, para moléculas grandes, porque reduzem significativamente o tempo computacional requerido em um cálculo.

Outra maneira de aumentar o tamanho de um conjunto de bases e se aproximar da energia eletrônica e função de onda exatos é a inclusão de funções de polarização. Uma função de polarização é qualquer momento angular orbital mais elevado usado num conjunto de bases que normalmente não está ocupado no átomo (DAVIDSON, FELLER, 1986). Essas funções são incluídas para melhorar a flexibilidade de um conjunto de bases, particularmente para melhorar a representação da densidade eletrônica das ligações químicas.

As bases difusas são funções de bases extras (normalmente do tipo s ou p) que são adicionadas ao conjunto para melhorar a representação de distribuições eletrônicas mais amplas. Os expoentes dessas funções são muito pequenos. As funções difusas são especialmente importantes para representar a densidade eletrônica em ânions ou em complexos intermoleculares (onde pode haver ligações químicas longas com propagação de densidade eletrônica sobre uma grande região) (CAMILETTI, 2009).

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo (CAMILETTI, 2009).

No presente trabalho algumas metodologias DFT e TDDFT foram empregadas na predição de propriedades geométricas e espectroscópicas dos derivados sintetizados, em solução e adsorvidos quimicamente a um nanocluster de dióxido de titânio. O intuito é contribuir para a compreensão do comportamento fotofísico desses complexos, visando aplicações tecnológicas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia para a síntese de novas metaloftalocianinas, com o intuito de que esses novos compostos possam ser utilizados como sensibilizadores em aplicações tecnológicas e científicas que envolvam transferência de carga e conversão de energia.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Síntese de metaloftalocianinas assimétricas de Zn(II);
- Ancoramento dessas ftalocianinas à superfície do TiO<sub>2</sub>;
- Caracterização dos materiais sintetizados;
- Avaliação da capacidade de geração de oxigênio singleto;
- Simulações computacionais visando complementar as caracterizações.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Neste trabalho, foram empregados reagentes e solventes de diferentes fornecedores, os mesmos foram utilizados sem purificação prévia (Tabela 4).

**Tabela 4** – Solventes utilizados.

| <b>SOLVENTE/REAGENTE</b>                    | <b>PROCEDÊNCIA</b> | <b>PUREZA (%)</b> |
|---------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| <b>Ácido nítrico</b>                        | NEON               | 65,0              |
| <b>Ácido sulfúrico</b>                      | ISO FAR            | 98,0              |
| <b>Etanol</b>                               | VETEC              | 99,8              |
| <b>Acetonitrila</b>                         | VETEC              | 99,8              |
| <b>Dimetilsulfóxido</b>                     | VETEC              | 99,9              |
| <b>N,N-dimetilformamida</b>                 | VETEC              | 99,7              |
| <b>Borohidreto de sódio</b>                 | VETEC              | 95,0              |
| <b>Hidróxido de sódio</b>                   | VETEC              | 99,0              |
| <b>Brometo de potássio</b>                  | ECIBRA             | 99,5              |
| <b>Uréia</b>                                | VETEC              | ≤ 100             |
| <b>Cloreto de ferro III hexahidratado</b>   | VETEC              | 97,0-102,0        |
| <b>Molibdato de amônio</b>                  | VETEC              | 81,0-83,0         |
| <b>Anidrido ftálico</b>                     | VETEC              | 98,0-100,2        |
| <b>Anidrido 1,3,4-tricarboxílicobenzeno</b> | SIGMA-ALDRICH      | 97,0              |
| <b>Anidrido 4-nitroftálico</b>              | SIGMA-ALDRICH      | 92,0              |
| <b>Ftalocianina de Zinco(II)</b>            | SIGMA-ALDRICH      | 90,0              |
| <b>Cloreto de zinco</b>                     | VETEC              | 97,0              |
| <b>Acetato de zinco</b>                     | VETEC              | 98,0-101,0        |
| <b>Cloreto de rutênio III</b>               | SIGMA-ALDRICH      | 92,0              |
| <b>Reactive red 120</b>                     | SIGMA-ALDRICH      | ≥ 50              |
| <b>Ponceau 4R</b>                           | SIGMA-ALDRICH      | 75,0              |
| <b>Dióxido de titânio (P25)</b>             | DEGUSSA            |                   |

## 3.2 Instrumentação

### 3.2.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos macrociclos e precursores foram obtidos na região de 260 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis marca Shimadzu, modelo UV-1650PC. Para o registro dos espectros foram utilizados uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As soluções contendo as ftalocianinas sintetizadas foram preparadas na concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> em Dimetilsulfoxido (DMSO).

Com o objetivo de obter informações sobre a composição das características espectroscópicas do composto em estudo, foi realizado um procedimento de deconvolução em duas etapas no espectro de absorbância. Inicialmente, foi calculada a segunda derivada do espectro de absorbância, obtendo assim o número de sub-transições e suas posições. Isto é possível, uma vez que as características mais relevantes do segundo espectro derivado é apresentar bandas negativas com o mínimo na mesma posição espectral que o máximo da banda de ordem zero. Com esta informação, as deconvoluções espectrais foram realizadas empregando as devidas funções de desconvolução. Vale ressaltar que o tipo de função empregado na deconvolução foi determinado pelo tipo de alargamento espectral presente na transição, determinado pelas características intrínsecas da amostra e sua interação com o ambiente. Tanto a segunda derivada quanto a deconvolução foram realizadas utilizando o software Peak Fit Versão 4.12.

Os espectros de reflectância óptica no intervalo de 200 a 800 nm foram obtidos à temperatura ambiente, com o auxílio de um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu, modelo UV-2501PC, dotado de esfera integradora, utilizando sulfato de bário como referência. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas com o objetivo de analisar a influência do sensibilizador no semiconductor e também estimar o valor da energia do *band gap* ( $E_{gap}$ ) das amostras sintetizadas.

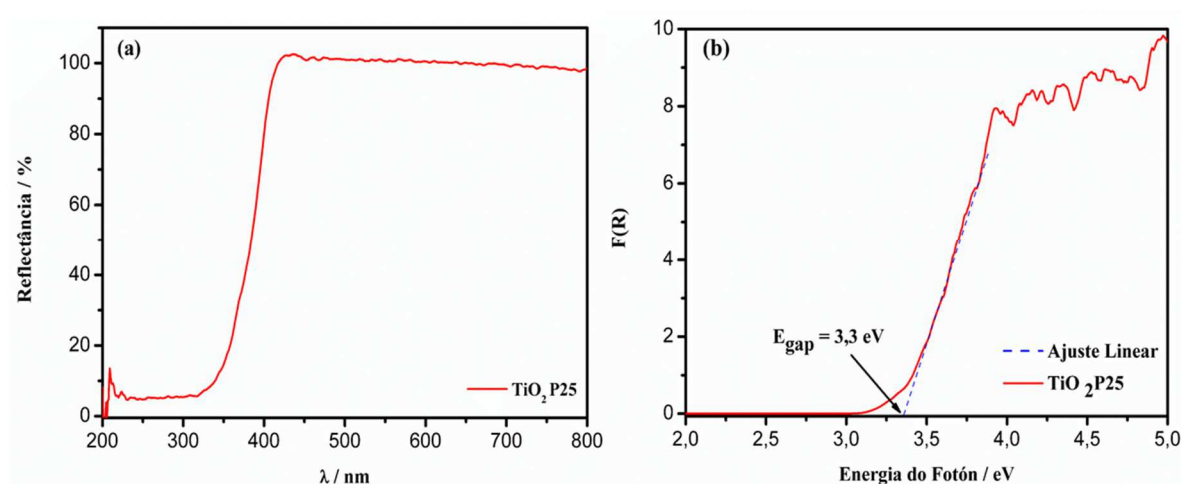
Os espectros obtidos foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk e a energia incidente, Equação 6 (LIU, LI, 2012).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \approx \frac{k}{s} \quad (6)$$

Onde  $R$  é a reflectância difusa absoluta do feixe, e  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk (PATTERSON et al., 1977). Os coeficientes  $k$  e  $s$  são os coeficientes de absorção e de espalhamento da amostra analisada, respectivamente. Como  $s$  varia de forma muito lenta (LIU, LI, 2012),  $F(R)$  fornece uma boa representação do espectro de absorção do material.

Com base em metodologia proposta por (LIU, LI, 2012), foram obtidos gráficos da relação entre  $F(R)$  e a energia dos fótons incidentes, expressa em elétrons-volt (eV). A determinação do valor da  $E_{gap}$  foi realizada aplicando na Equação 6 os dados obtidos no espectro de reflectância da amostra de interesse. A partir da curva obtida no gráfico  $F(R)$  versus energia do fóton ( $h\nu$ ) foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta que tangencia a curva. Desta forma, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) indica o valor de  $E_{gap}$ , como mostra a Figura 17(b).

**Figura 17** - (a) Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e (b) Gráfico derivado do espectro de reflectância difusa (Função de Kubelka-Munk), usado na determinação do valor de  $E_{gap}$  de uma amostra comercial  $\text{TiO}_2$  P25 na forma de pó.



### **3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho - FT-IR**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU, na região compreendida entre 4000 e 220  $\text{cm}^{-1}$ . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante.

### **3.2.3 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio - RMN $^1\text{H}$**

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro da Bruker modelo Ascend 400 com Avance III HD de 9,2 Tesla, operando em frequência de 400 MHz para os núcleos de hidrogênio, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). As amostras foram dissolvidas em solventes deuterados (acetonitrila e dimetilsulfóxido) da marca Sigma-Aldrich.

### **3.2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

Para as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE em inglês: High performance liquid chromatography, HPLC), foi utilizado um cromatógrafo do laboratório multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU), Campus Santa Mônica:

Cromatógrafo líquido de alta eficiência semipreparativo, modelo SHIMADZU LC-6AD com injetor automático modelo SIL-10AF e degaseificador DGU-20A5E, sistema de bomba binário LC-6AD, forno CTO20A, autofracionador FRC-10A, detectores de UV-VIS por arranjo de diodo (DAD, modelo SPD-M20A) e por espalhamento de luz (ELSD - evaporative light scattering detector, modelo ELSD-LTII).

As amostras foram preparadas em DMSO (1,0  $\text{mg.mL}^{-1}$ ) e filtradas em membranas de politetrafluoretileno (PTFE) 0,45  $\mu\text{m}$ . Foi utilizada uma coluna analítica Phenomenex Lunna C18 (250 mm  $\times$  4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) protegida pela respectiva pré-coluna. As análises foram feitas em gradiente de 10 min, iniciando com 30% da fase A

(água deionizada com 0,1% de ácido fórmico) e 70% da fase B (acetona), até chegar a 80% de B, sendo mantido por 10 min. O fluxo utilizado foi de  $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e o volume injetado de  $20,0 \mu\text{L}$ .

### **3.2.5 A análise por espectrometria de massa - CL/QTOF/IES**

Para as análises por infusão direta, as amostras foram solubilizadas em acetonitrila e introduzidas no espectrômetro de massas de alta resolução da marca Agilent® 6520B, modelo QTO (com ionização por eletrospray) utilizando seringa ( $100,0 \mu\text{L}$ ), adaptada a uma bomba de infusão direta com fluxo de  $200,0 \mu\text{L/h}$ . Em ambas as análises, a ionização foi realizada com gás nebulizante a 58 psi, o gás secante aquecido a  $220^\circ\text{C}$  com fluxo de  $8,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  e no capilar foi aplicado 4,5 KV. Os dados foram adquiridos nos modos positivo e negativo.

### **3.2.6. Análise termogravimétrica (TG/DTA)**

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um aquecimento controlado, à medida que ocorrem processos como desidratação, decomposição, dentre outros (IONASHIRO, 2004).

A caracterização térmica das metalofalocianinas foi feita por termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA) empregando o analisador Shimadzu DTG-60H, com precisão de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Todas as medidas foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram adicionadas no forno, em cadinho de alumina, sendo a massa inicial das amostras, de aproximadamente 10 mg. A razão de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . A varredura de temperaturas no forno variou na faixa entre 25 e  $600^\circ\text{C}$ .

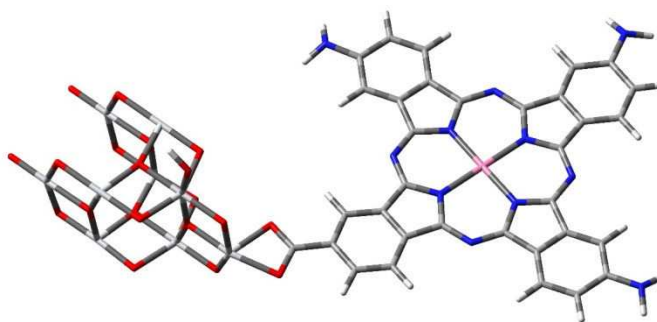
## **3.3 Cálculos teóricos**

As estruturas tiveram suas energias minimizadas (otimização) através do emprego do funcional híbrido de troca-correlação CAM-B3LYP em combinação com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH (JORGE et al., 2009; MARTINS et al., 2016). Adicionalmente, as frequências vibracionais foram calculadas e tomadas como indicador de que o mínimo de energia global dessas espécies foi alcançado. Os

espectros de excitação eletrônica foram obtidos usando a mesma combinação funcional/conjunto de bases atômicas, pela aplicação da abordagem dependente do tempo da Teoria do Funcional de Densidade (TDDFT). O cálculo foi feito considerando-se os primeiros cinquenta (50) estados excitados singlete e cinco tripletos. Isso foi feito para cada. Todos os cálculos foram feitos considerando-se separadamente cada um dos isômeros em dimetilsulfóxido. A ação deste solvente foi simulada empregando o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM (SKYNER et al., 2015).

Nos cálculos envolvendo a associação das metaloftalocianinas à anatase, as ftalocianinas foram “ancoradas” a um cluster de anatase através da ligação do carboxilato a um dos átomos de titânio (Figura 18).

**Figura 18** - Cluster da 2-carbóxi,10,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II) ancorado na anatase.



Essas estruturas foram otimizadas em solução (DMSO) mantendo-se “congelada” a estrutura do cluster de anatase. O cluster de anatase utilizado baseou-se em estrutura otimizada proposta por Jono e colaboradores (JONO et al., 2011). A partir das estruturas otimizadas foram calculados os espectros de excitação eletrônica, empregando os sessenta (60) primeiros estados singlete e as energias dos dez primeiros estados tripleto excitados. Do mesmo modo que para as metaloftalocianinas em solução, todos os cálculos basearam-se na combinação do funcional CAM-B3LYP com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH.

Esses cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09, Revisão E.01 (FRISCH et al., 2013). A análise das estruturas, orbitais moleculares e análises populacionais, foram efetuadas empregando-se os programas GaussView 5.0.8 e Multiwfn version 3.5 (LU, CHEN, 2011; LU, CHEN, 2012).

O software Orca versão 4.0.1 (NEESE, 2012) foi também empregado no cálculo das energias de tripleto das metalofalocianinas usando o funcional duplo híbrido B2PLYP-D3 (GRIMME, EHRLICH, GOERIGK, 2011), para comparação com os valores calculados usando o modelo híbrido CAM-B3LYP. Neste caso, o funcional foi combinado com o conjunto de bases atômicas DKH-def2-TZVP (NEESE, 2012), foi aplicado nestes cálculos. Para solvatação das espécies em DMSO, empregou-se o modelo CPCM (contínuo polarizável tipo condutor) (COSSI, REGA, SCALMANI, 2003).

### **3.4 Síntese do anidrido nitroftálico**

O processo de síntese do anidrido nitroftálico (1) (Figura 19) foi baseado no processo sugerido por Sandler e Karo (1972), onde segundo os autores, a nitração direta do anidrido ftálico produz anidrido 3-nitroftálico juntamente com seu isômero o anidrido 4-nitroftálico. Assim, inicialmente foi preparada uma mistura de 15 mL de  $\text{HNO}_3$  (0,2 mol, Neon 65%) e 17 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,3 mol, Isofar 98%). Em seguida foi adicionado 40,0 g do anidrido ftálico (0,3 mol, Sigma-Aldrich) e o sistema mantido sob refluxo (55-65°C) por 1 h. Na sequência, a solução foi arrefecida até temperatura ambiente, e em seguida foi feita a adição de 10 mL de etanol. Essa solução foi resfriada em banho de gelo, até a formação de um precipitado levemente amarelado que foi atribuído ao anidrido nitroftálico (1). Esse precipitado foi filtrado e o material retido no filtro de placa porosa foi lavado com etanol a uma temperatura de 4-6°C para retirar o excesso dos ácidos. O anidrido nitroftálico foi recristalizado em etanol à temperatura ambiente, e seco em estufa a 70°C, com uma massa obtida de 36,5 g. O rendimento foi de 70%.

### **3.5 Síntese do aminoftalimida**

O processo de síntese do aminoftalimida (2) (Figura 19) foi baseado nas sínteses sugeridos por Kumar et al. (2016), Theis e Ritterb (2012) e Vass et al. (2001).

Para a síntese de uma metalofalocianina funcionalizada com grupos ativantes, parte do anidrido nitroftálico (1) foi submetido a reação de redução do grupo nitro (Figura 19). Assim, foi utilizado 6,8 g (40,0 mmol) do anidrido nitroftálico (1), 2,6 g de borohidreto de sódio (60,0 mmol, Vetec), 0,5 g de cloreto de ferro (III) (2,0 mmol,

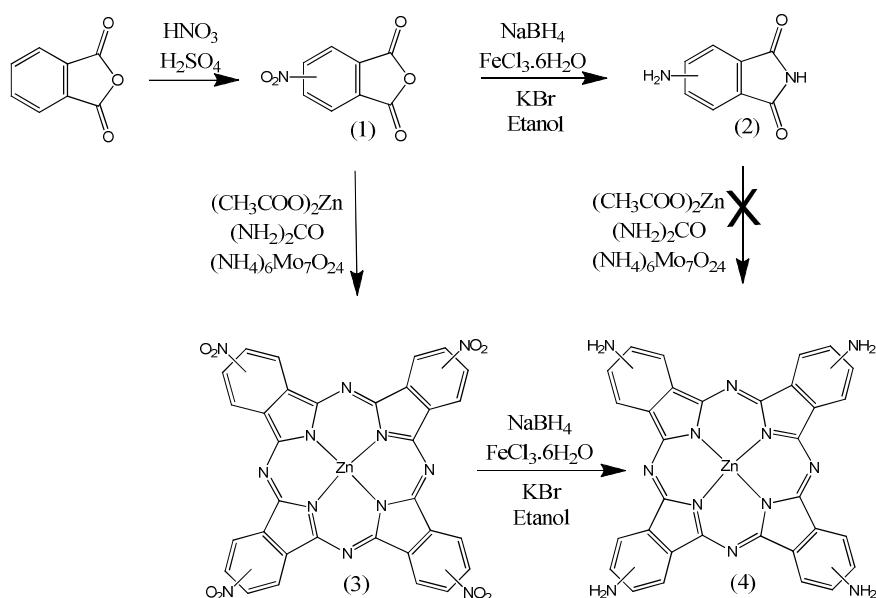
Vetec), 5,3 g de brometo de potássio (40,0 mmol, Ecibra) e 15 mL de etanol (Vetec). O sistema foi mantido em refluxo (50-60°C) e agitação por 2 h. Em seguida a solução foi arrefecida a temperatura ambiente, o que levou a formação de um precipitado amarelo escuro que foi atribuído ao aminoftalimida (2). O material foi filtrado e lavado com 5 mL de etanol para retirar o excesso de borohidreto de sódio, brometo de potássio e do cloreto de ferro(III), além de impurezas. O produto foi seco em estufa a 70°C e ao final foi obtida uma massa de 2,7 g, tendo um rendimento de 44%.

### **3.6 Síntese do 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II)**

A síntese do 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) (4) foi adaptada da síntese realizada por Cong et al. (2005), a partir da 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II) (3) (Figura 19). Assim, tem-se 2,0 g (10,0 mmol) do anidrido nitroftálico (1) sintetizado anteriormente, 0,9 g acetato de zinco (5,0 mmol, Vetec), 4,5 g uréia (70,0 mmol, Vetec) e 0,02 g molibdato de amônio (0,2 mmol, Vetec). A mistura sólida foi macerada em um almofariz e posteriormente transferida para um béquer de 80 mL com temperatura inicial de 28°C e mantida em aquecimento por 20 min chegando a 133°C. O produto obtido transferido para um funil de placa porosa e lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) a temperatura ambiente. O produto sólido de cor azul obtido, que foi atribuído ao 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de zinco(II) (3) foi recristalizado em mistura acetonitrila/etanol (1:1), e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 1,9 g, tendo um rendimento de 95%.

O produto 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II) (3) (1,9 g, 3,0 mmol) foi submetido a uma reação de redução utilizando borohidreto de sódio (0,8 g, 15,0 mmol, Vetec), na presença de brometo de potássio (2,9 g, 20,0 mmol, Ecibra) e cloreto de ferro (III) (0,1 g,  $3,7 \times 10^{-4}$  mol, Vetec) solubilizados em etanol (15 mL, Vetec). O material foi aquecido a 60°C por 5 h, de onde foi obtido o produto 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) (4) de cor verde (Figura 19). O produto obtido foi lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) a temperatura ambiente e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 1,5 g, tendo um rendimento de 89%.

**Figura 19** - Esquema de síntese do 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II).



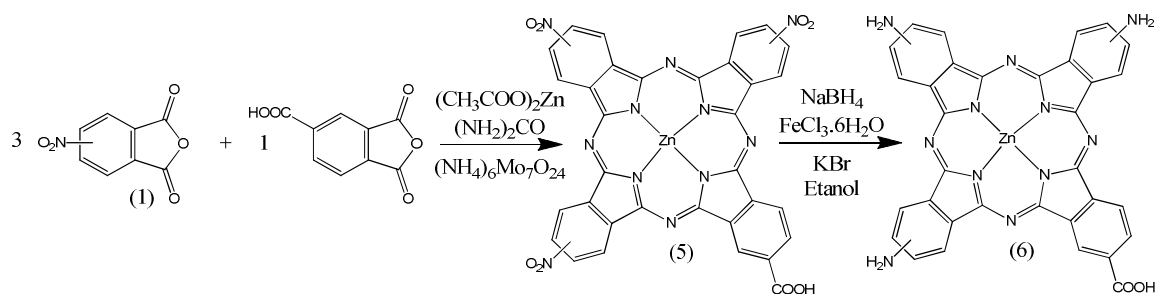
### 3.7 Síntese do 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II)

Para a síntese desta ftalocianina assimétrica (Figura 20), foram usados o anidrido nitroftálico (1,5 g, 8,0 mmol), anidrido 1,2,4-tricarboxílicobenzeno (0,5 g, 3,0 mmol, Sigma-Aldrich), seguindo procedimento similar ao empregado anteriormente com acetato de zinco (0,5 g, 3,0 mmol, Vetec), ureia (2,8 g, 50,0 mmol, Vetec) e molibdato de amônio (0,01 g,  $8,6 \times 10^{-3}$  mmol, Vetec). Os materiais foram macerados, transferidos para um béquer de 80 mL com temperatura inicial de 27°C e mantida em aquecimento por 20 min chegando a 225°C. O sólido de coloração verde obtido foi transferido para um funil de placa porosa e lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) à temperatura ambiente. O produto sólido foi atribuído ao 2-carbóxi,8,15,22-trinitroftalocianina de Zinco(II) (5) (Figura 20). Na sequência, foi recristalizado com acetonitrila/etanol (1:1), e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 1,9 g, tendo um rendimento de 95%.

O 2-carbóxi,8,15,22-trinitroftalocianina de Zinco(II) (5) (1,0 g, 1,0 mmol) foi submetido a uma reação de redução utilizando borohidreto de sódio (0,15 g, 4,0 mmol, Vetec), na presença de brometo de potássio (1,6 g, 10,0 mmol, Ecifra) e cloreto de ferro (III) (0,07 g, 0,3 mmol, Vetec) solubilizados em etanol (10 mL, Vetec). O material foi aquecido a 60°C por 5 h, onde foi obtido o produto 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (6) (Figura 20) de cor verde/preta. O produto obtido

foi lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) a temperatura ambiente e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 0,7 g, tendo um rendimento de 76%.

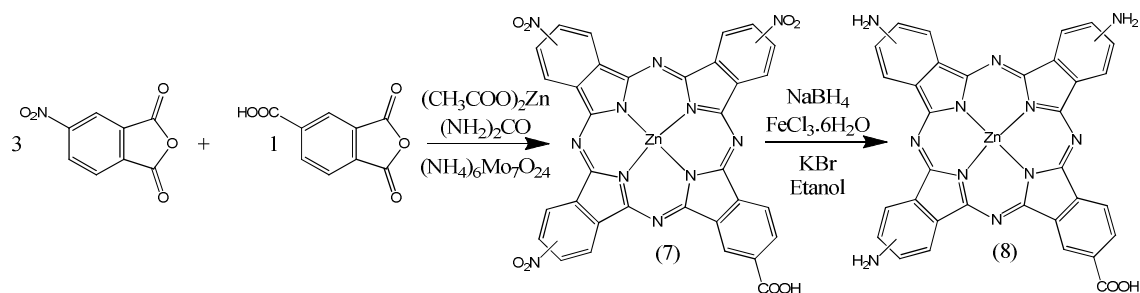
**Figura 20** - Esquema da síntese do 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II).



### 3.8 Síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)

Seguiu-se a mesma metodologia de síntese definida anteriormente, mas empregando o anidrido 4-nitroftálico (1,0 g, 5,0 mmol, Sigma-Aldrich) e anidrido 1,2,4-tricarboxílicobenzeno (0,3 g, 2,0 mmol, Sigma-Aldrich), acetato de zinco (0,4 g, 2,0 mmol, Vetec), ureia (2,3 g, 40,0 mmol, Vetec) e molibdato de amônio (0,01 g,  $8,6 \times 10^{-3}$  mmol, Vetec). Os materiais foram macerados, transferidos para um béquer de 80 mL com temperatura inicial de 28°C e mantida em aquecimento por 20 min chegando a 223°C (Figura 21). O produto obtido 2-carbóxi,9,16,23-trinitroftalocianina de Zinco(II) (Figura 21) também apresentou coloração verde. O material foi lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) a temperatura ambiente. Na sequência recristalizado com acetonitrila/etanol (1:1), e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 1,2 g, tendo um rendimento de 92%.

**Figura 21** - Esquema da síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II).



O produto 2-carbóxi,9,16,23-trinitroftalocianina de Zinco(II) (7) (0,5 g, 0,7 mmol) foi submetido a uma reação de redução (Figura 21) utilizando borohidreto de sódio (0,1 g, 3,0 mmol, Vetec), na presença de brometo de potássio (0,8 g, 7,0 mmol, Ecibra) e cloreto de ferro (III) (0,04 g, 0,1 mmol, Vetec) solubilizados em etanol (10 mL, Vetec). O material foi aquecido a 60°C por 5 h, onde foi obtido o produto 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco (II) (8) também de cor verde/preta (Figura 21). Em seguida a solução foi resfriada à temperatura ambiente. O precipitado foi lavado com água (3×50 mL) a quente e em seguida com água (3×50 mL) a temperatura ambiente. Após a reação, o sólido formado foi lavado com água quente, transferido para 50 mL de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), para remoção do borano formado na etapa de redução dos grupos nitro, sendo mantido sob agitação por 2 h. Posteriormente, a mistura foi neutralizada com NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), sendo então o sólido lavado com água deionizada, e ao final foi seco em estufa a 70°C. A massa obtida foi de 0,3 g, tendo um rendimento de 75%.

### **3.9 Síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)/TiO<sub>2</sub>**

Compósitos formados a partir da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)/TiO<sub>2</sub> e seus isômeros. Para a obtenção desses compósitos foram utilizados três diferentes proporções da metaloftalocianina em relação ao semicondutor de 1,0; 2,5 e 5,0%<sub>m/m</sub>. Assim, para cada uma das proporções, o composto sintetizado 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II), na concentração desejada e o TiO<sub>2</sub> (P25), foram adicionados em um béquer contendo 50 mL de uma mistura etanol/dimetilformamida (3:1) e 0,02 mL de ácido sulfúrico (98%). O ácido sulfúrico foi usado para manter o pH abaixo de 2,5, garantindo assim a solubilidade da ftalocianina. O sistema foi mantido sob temperatura ambiente e agitação por 2 h. A suspensão foi mantida em repouso por 24 h. Em seguida, o sólido obtido foi separado com auxílio de uma centrífuga Beckman Coulter Allegra X-22R, com rotação de 8000 rpm por 10 min a 25°C. Nesse procedimento, material foi lavado duas vezes com uma mistura de etanol/dimetilformamida para remover o corante não ancorado, e ao final foi seco em estufa a 70°C.

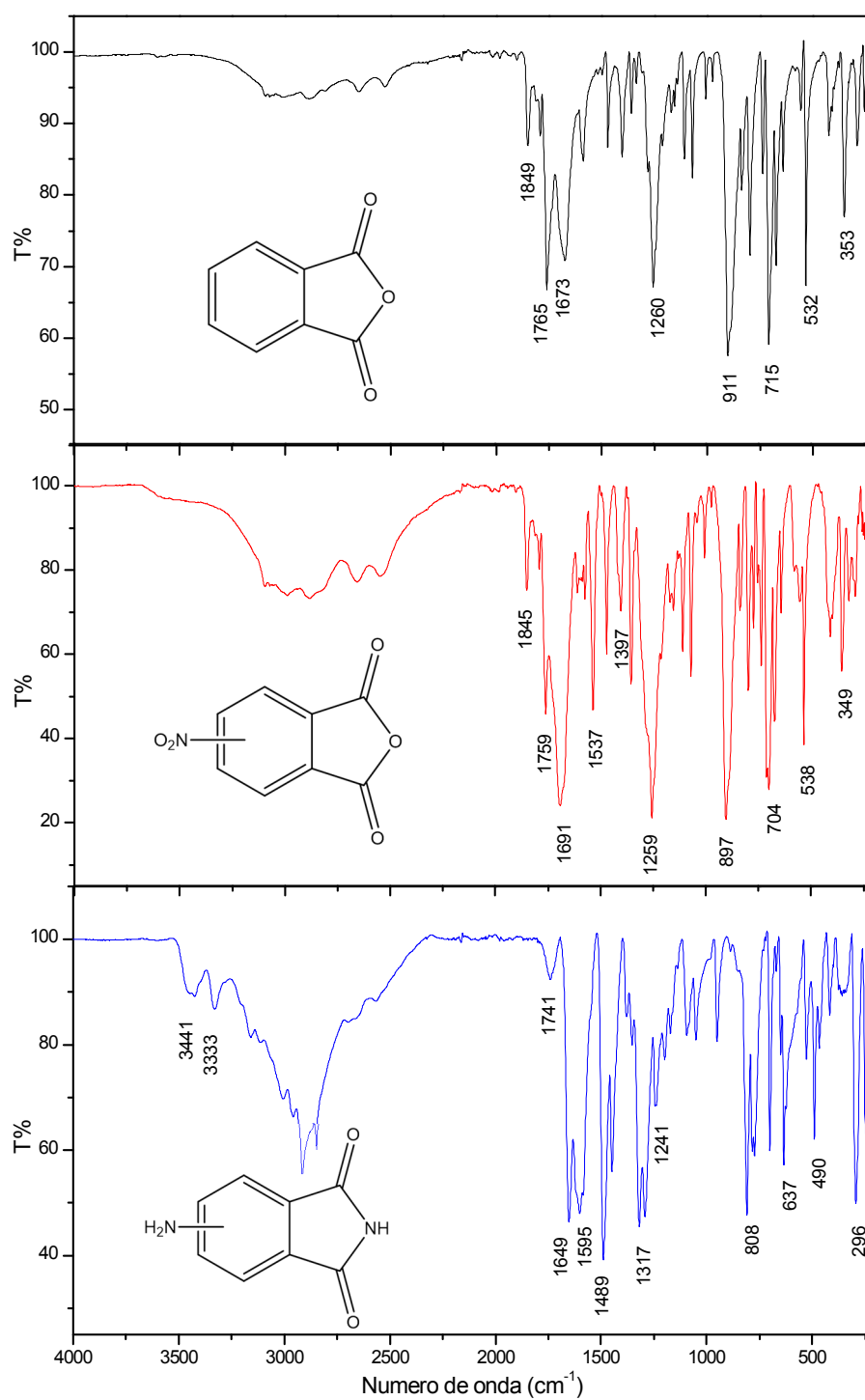
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Modificação estrutural do anidrido ftálico

Para a síntese das metaloftalocianinas assimétricas, a melhor caminho foi via nitração do anidrido ftálico (Sigma-Aldrich). Foi observado pela análise no espectro de infravermelho (Figura 22), a presença dos estiramentos característicos da ligação do grupo nitro, apresentando o estiramento assimétrico em  $1537\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento simétrico em  $1397\text{ cm}^{-1}$ . Foram observados, também, os estiramentos assimétrico em  $1845\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $1759\text{ cm}^{-1}$  da carbonila característicos de anidridos. Ocorre também um alargamento na região entre  $3300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a presença de estiramento característico de bandas  $\nu(\text{OH})$  do grupo carboxílico. Isto ocorre porque na nitração do anidrido ftálico a clivagem do anidrido é favorecida, o que também é confirmado pelo aumento da intensidade do estiramento da carbonila em  $1691\text{ cm}^{-1}$ . Temos assim, a presença do ácido nitroftálico.

Na etapa de redução do grupo nitro a amino, foi observado no infravermelho (Figura 22) o desaparecimento da banda referente ao estiramento simétrico do grupo nitro em  $1397\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico em  $3441$  e  $3333\text{ cm}^{-1}$  e a deformação angular em  $1489\text{ cm}^{-1}$  característicos do grupo amino. Há também o deslocamento do estiramento da carbonila em  $1741\text{ cm}^{-1}$  que é característico de ftalimida (Figura 22).

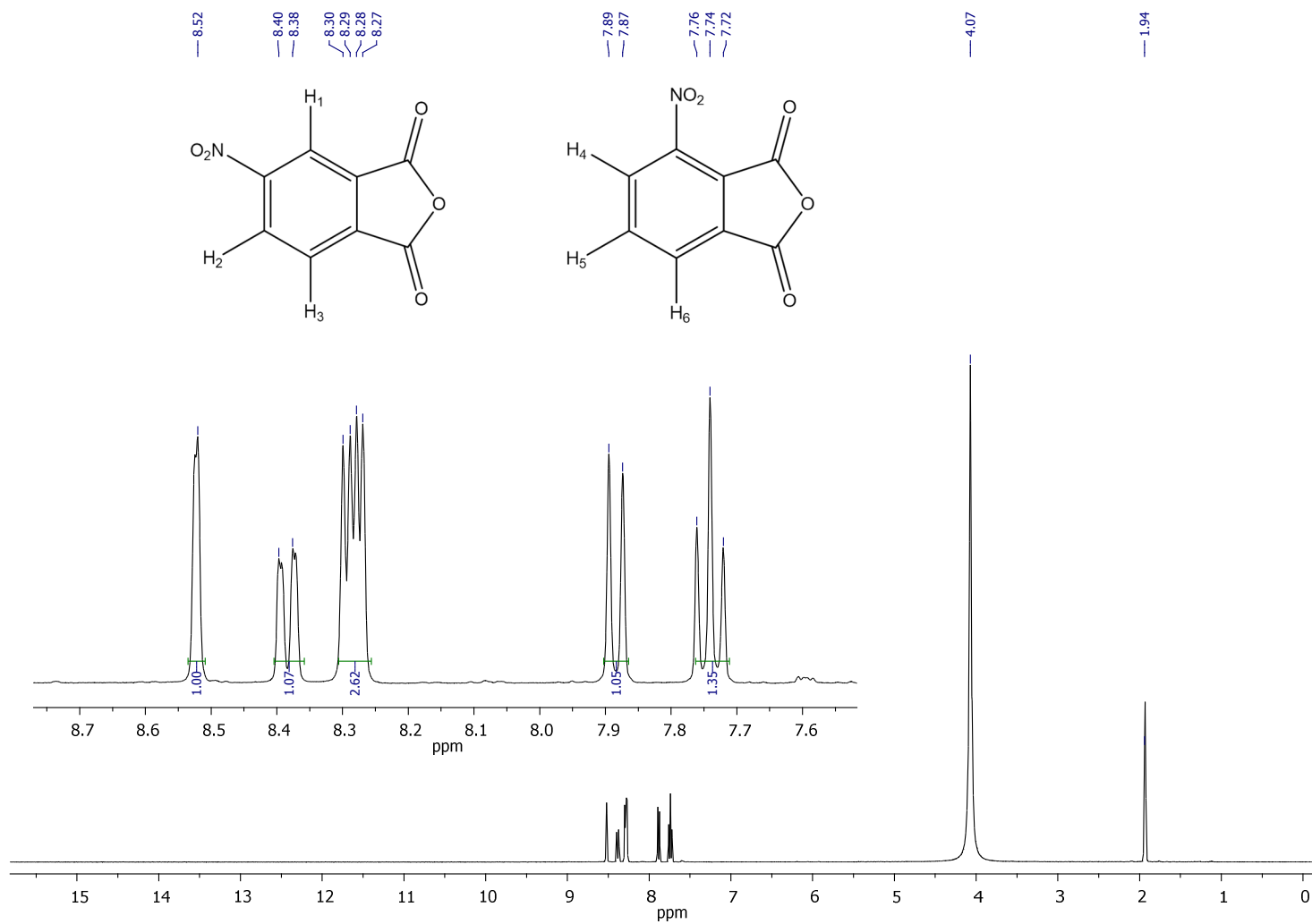
**Figura 22** - Espectro de infravermelho dos (—) anidrido ftálico, (—) anidrido nitroftálico e (—) aminoftalimida sintetizados.



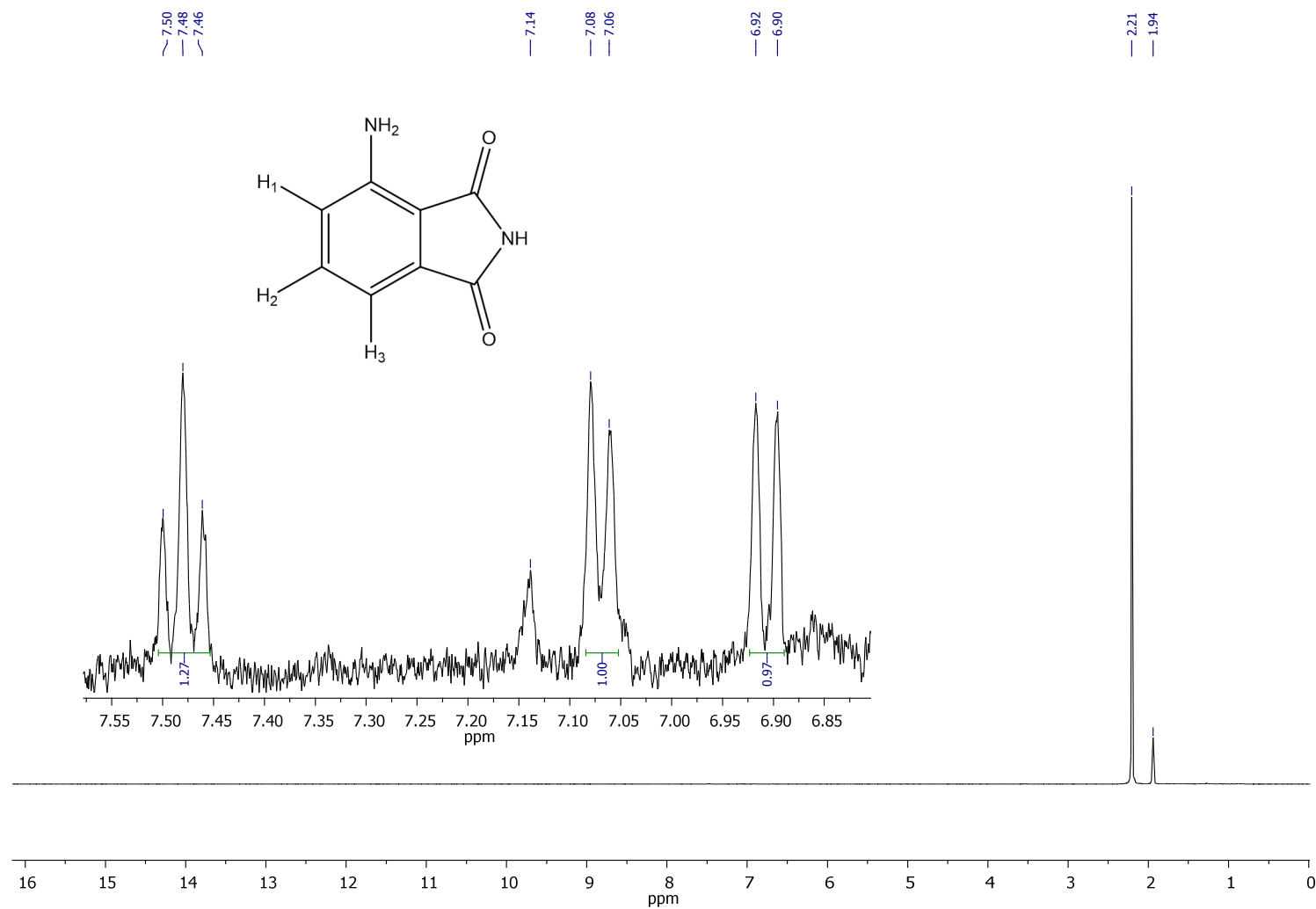
Para uma melhor caracterização estrutural dos precursores anidridos sintetizados foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 23), onde foi possível confirmar a presença do isômero anidrido 4-nitroftálico. Pelo espectro pode ser observado o acoplamento referente ao hidrogênio  $\text{H}_2$  em  $\delta_{\text{H}}$  8,39 (*dd*,  $J=8,2$  Hz) com o hidrogênio  $\text{H}_3$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,88 (*d*,  $J=8,2$  Hz) e um acoplamento em meta com o hidrogênio  $\text{H}_1$  em  $\delta_{\text{H}}$  8,52 (*s*) referentes ao isômero anidrido 4-nitroftálico. Para o isômero anidrido 3-nitroftálico pode ser observado o acoplamento do hidrogênio  $\text{H}_5$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,74 (*dd*,  $J=8,2$  Hz) como o hidrogênio  $\text{H}_4$  em  $\delta_{\text{H}}$  8,29 (*d*,  $J=8,2$  Hz) e o hidrogênio  $\text{H}_6$  em  $\delta_{\text{H}}$  8,28 (*d*,  $J=7,8$  Hz) com o hidrogênio  $\text{H}_5$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,74 (*dd*,  $J=7,8$  Hz). Pelos valores das integrais obtidas para o hidrogênio  $\text{H}_2$  do anidrido 3-nitroftálico e o hidrogênio  $\text{H}_5$  do anidrido 4-nitroftálico, podemos observar que o produto majoritário é o anidrido 3-nitroftálico, com 56,9 %.

A análise por RMN  $^1\text{H}$  do 3-aminofthalimida (Figura 24), se observa a presença apenas do produto anteriormente mencionado, indicando uma possível diferença de solubilidade entre seu isômero (anidrido 4-aminofthalico) em acetonitrila deuterada. Pelo espectro pode ser observado o acoplamento referente ao hidrogênio  $\text{H}_1$  em  $\delta_{\text{H}}$  6,91 (*d*,  $J=8,2$  Hz) com o hidrogênio  $\text{H}_2$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,48 (*dd*,  $J=8,2$  Hz) e o acoplamento do hidrogênio  $\text{H}_3$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,07 (*dd*,  $J=7,7$  Hz) com o hidrogênio  $\text{H}_2$  em  $\delta_{\text{H}}$  7,48 (*dd*,  $J=7,7$  Hz).

**Figura 23** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do anidrido nitroftálico em  $\text{CD}_3\text{CN}$  a 400MHz.



**Figura 24** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3-aminoftalimida em  $\text{CD}_3\text{CN}$  a 400MHz.



## 4.2 Obtenção da 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II)

Como mencionado anteriormente sobre as metaloftalocianinas, na maioria das vezes são formadas por precursores via ciclotetramerização usando o metal, no caso do trabalho o Zinco(II) como *template*. O mecanismo de formação, apesar de não estar completamente elucidado, envolve uma polimerização dos reagentes precursores (anidrido nitroftálico e a aminoftalimida), seguida de coordenação do Zinco(II) central e fechamento do anel no macrociclo. O fechamento do anel acontece não só pelo efeito *template* do metal, e a inerente estabilização que essa coordenação implica, mas também pela estabilização termodinâmica e o alto número de insaturações conjugadas que envolvem a formação do macrociclo (KADISH, SMITH, GUILARD, 2017; OLIVER, SMITH, 1987).

A utilização do precursor aminoftalimida para a obtenção de uma metaloftalocianina contendo grupos doadores, não foi alcançada. Uma das hipóteses é que a aminoftalimida não consegue completar a reação de condensação, provavelmente por causa da influência do grupo doador ( $\text{NH}_2$ ) sobre o anel aromático. Essa deslocalização eletrônica no sentido do grupo imida induz ao seu fortalecimento, o que acaba inviabilizando sua clivagem, como consequência a não polimerização mesmo tendo como *template* o Zinco(II). Já o precursor anidrido nitroftálico apresenta um grupo desativante ( $\text{NO}_2$ ) o que viabilizou a clivagem do grupo anidrido, e sua coordenação com o Zinco(II) findando na obtenção das metaloftalocianinas.

Foi utilizada outro método síntese desenvolvido por Leznoff e Hall (1982), que utiliza uma matriz polimérica hidrofóbica (Triton X-100) e insolúvel como suporte, ligada covalentemente a um dos aminoftalimida para formação da metaloftalocianinas. Mas também não resultou na obtenção da 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II), evidenciando novamente a não clivagem do grupo imida do precursor aminoftalimida.

Assim, para a síntese das metaloftalocianinas, o melhor caminho foi via ciclotetramerização usando o precursor anidrido nitroftálico e o Zinco(II) como *template*. Com posterior redução dos substituintes nitro para obtenção do produto final.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na região entre 4000-220  $\text{cm}^{-1}$ , e sugerem a ocorrência de modificações no macrocíclico para as metaloftalocianinas sintetizadas. A análise foi realizada por meio da comparação dos espectros das metaloftalocianinas simétricas (Figuras 25 e 26), constatando o aparecimento de novos modos vibracionais, ausentes nos precursores, e o

desaparecimento de alguns modos vibracionais, sugerindo a inclusão de substituintes ao macrociclo da metalofteralocianina.

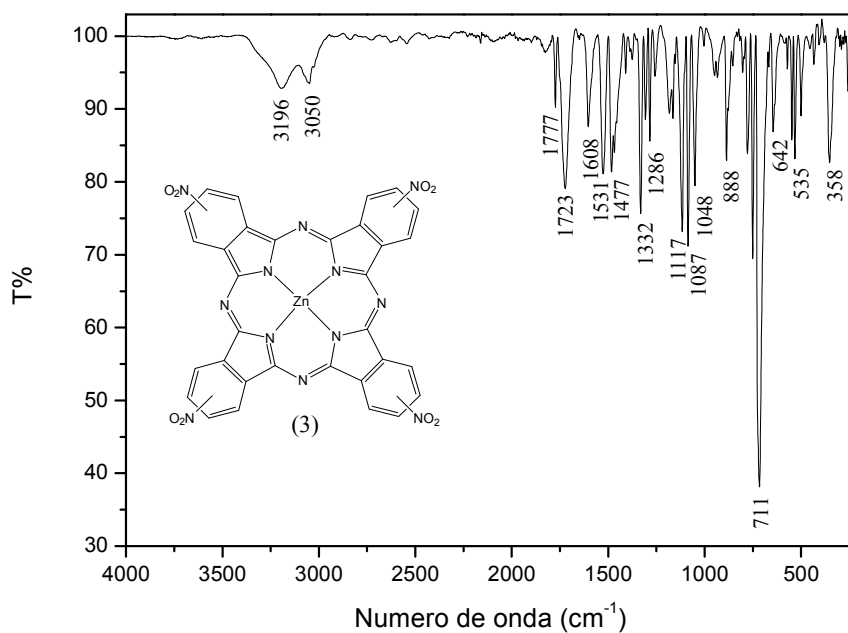
Os principais modos vibracionais referentes ao núcleo base são constituídos por quatro unidades de isoindol ligadas através de ligações de azoto, também presentes no precursor, permaneceram praticamente inalterada na nova metalofteralocianina, já que as fteralocianinas são altamente estáveis eletronicamente (INO, WATANABE, TAKAGI, MATSUMOTO, 2005; DEMIRBAŞ et al., 2016).

No espectro no infravermelho obtido para a 1,8,15,22-tetranitrofteralocianina de Zinco(II) (Figura 25), os principais modos vibracionais referentes ao centro isoindol são decorrentes de estiramentos  $\nu(\text{C-C})$  do anel em aproximadamente 1579, 1090, 1041  $\text{cm}^{-1}$ , e bandas de deformação do anel em cerca de 756  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, este espectro apresenta bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{NO}_2)$  em 1531 e 1332  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as 1,8,15,22-tetraaminofteralocianina de Zinco(II) (Figura 26) foram observadas duas bandas ( $\nu_{\text{as}}$  3434 e  $\nu_{\text{s}}$  3335  $\text{cm}^{-1}$ ) atribuídas ao grupo ( $\text{NH}_2$ ). Quanto aos modos vibracionais referentes ao centro isoindol, decorrentes de estiramentos  $\nu(\text{C-C})$  do anel, foi constatado um pequeno deslocamento das bandas para números de onda menores, consequência da substituição de um grupo retirador de elétrons ( $-\text{NO}_2$ ) por um grupo doador de elétrons ( $-\text{NH}_2$ ).

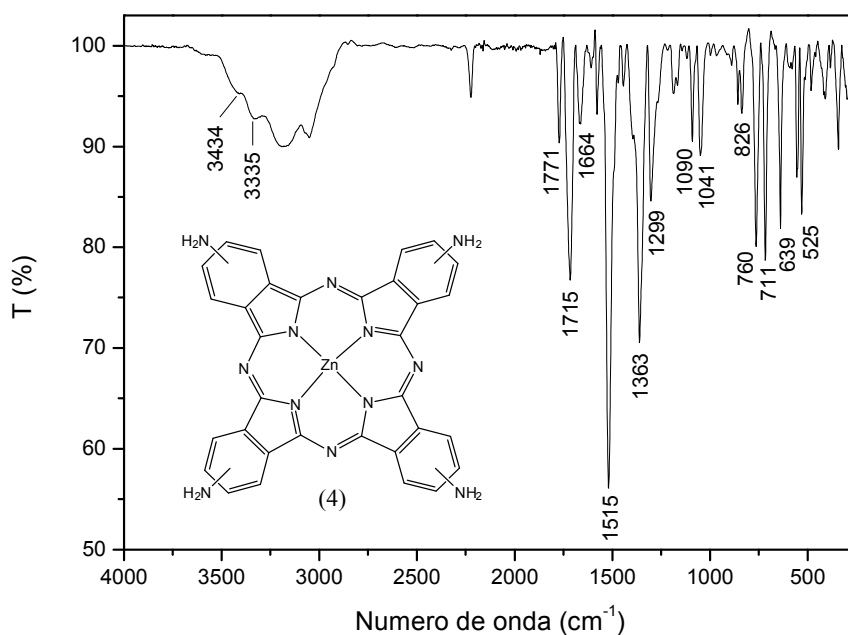
O RMN de  $^1\text{H}$  da metalofteralocianina simétrica 1,8,15,22-tetraaminofteralocianina de Zinco(II) (4) (Figura 28) é caracterizado pela presença de sinais típicos do anel aromático na região entre  $\delta_{\text{H}}$  7,83-9,05. Foram observados dois dupletos em  $\delta_{\text{H}}$  9,05 (*d*,  $J = 8,0$  Hz,  $\text{H}_1$ ) e 8,18 (*d*,  $J = 7,2$  Hz,  $\text{H}_3$ ), além de um duplo duplo em  $\delta_{\text{H}}$  8,02 (*dd*,  $J = 8,0$  e 7,2 Hz,  $\text{H}_2$ ), característico de um sistema aromático 1,2,3-trissubstituído. Os sinais referentes aos hidrogênios do grupo N-H foram observados em  $\delta_{\text{H}}$  7,83 (*s*). Quando comparado com dados da literatura (CONG, et al. 2005), deveria ser observado mais dois sinais, um singleto e outro duplo, sendo eles atribuídos ao isômero 2,9,16,23-tetraaminofteralocianina de Zinco(II) do composto 4, onde o mesmo apresenta o grupo amino na posição 2 na metalofteralocianina. Na Figura 29, só foi observado um sinal em  $\delta_{\text{H}}$  8,28 (*d*) referente ao  $\text{H}_3$  na posição do grupo amino.

**Figura 25** - Espectro de infravermelho do 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II).



**Figura 26** - Espectro de infravermelho da 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II).

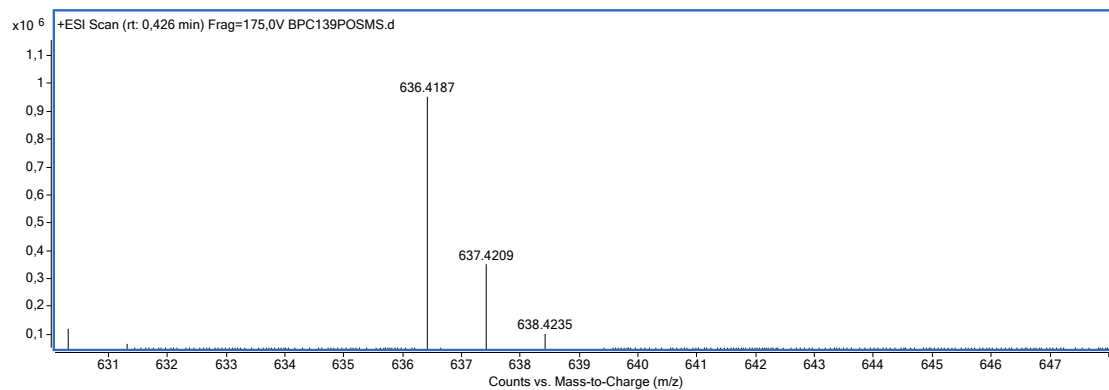
(3)



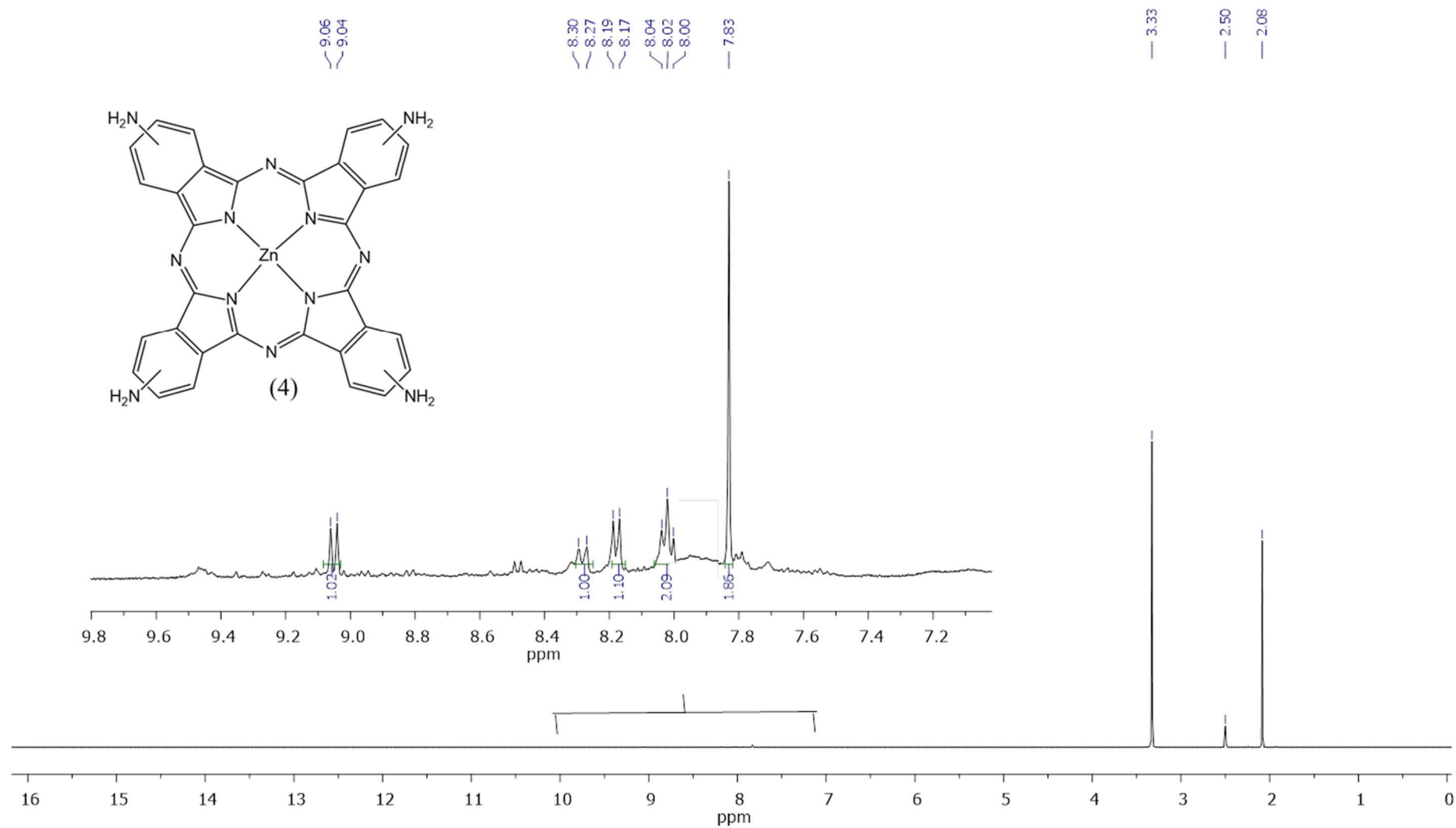
Na análise por EM-IES-(+) do composto 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II), o pico referente a molécula protonada foi observado em  $m/z$  636,4187  $[M+H]^+$  (Figura 27), a partir do qual foi possível estabelecer a fórmula molecular

$C_{32}H_{20}N_{12}Zn$ . Em concordância com o valor calculado teoricamente,  $m/z$  636,1225  $[M+H]^+$

**Figura 27** - EM-IES-(+) do composto 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II).



**Figura 28** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz.

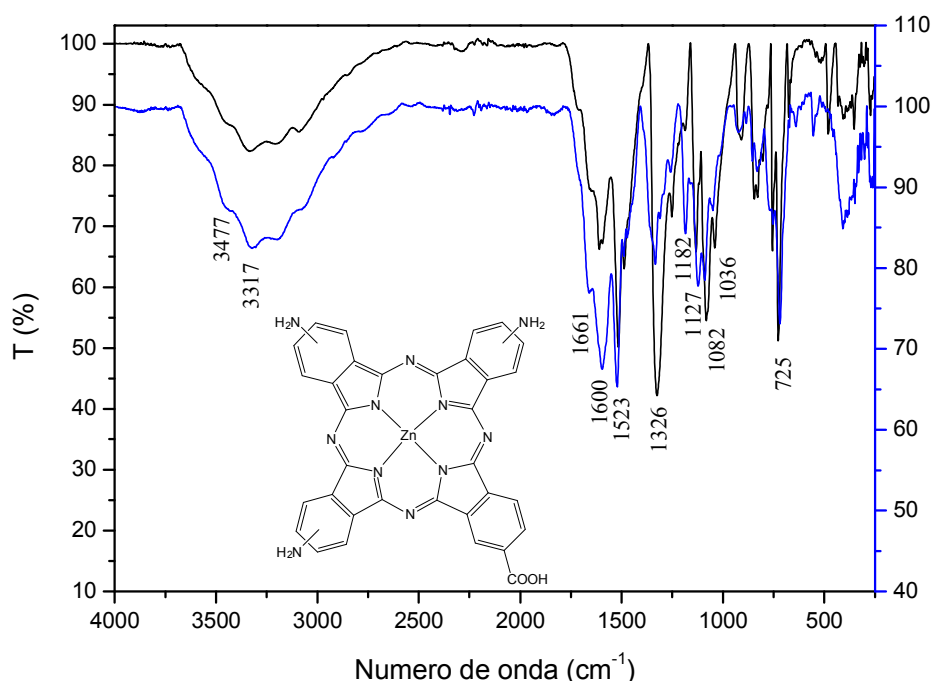


### 4.3 Obtenções de metaloftalocianinas *push-pull* assimétricas

Para as metaloftalocianinas assimétricas (Figura 29) também foram observadas as bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{NH}_2)$  na região de 3440 e 3334  $\text{cm}^{-1}$ , e um alargamento na faixa entre 3500 e 2900  $\text{cm}^{-1}$ , característico de bandas  $\nu(\text{OH})$  do grupo carboxílico. Como os compostos 4 e 6 (Figura 29) ficaram armazenados em estufa até sua análise por infravermelho, este alargamento foi considerado como um indício da presença do grupo carboxílico neste composto. Quanto ao centro isoindol, as bandas típicas de estiramento do anel  $\nu(\text{C-C})$  foram observadas em aproximadamente 1600, 1082, 1036  $\text{cm}^{-1}$ , em concordância com o reportado na literatura (DEMIRBAŞ et al., 2016). Uma banda referente à deformação do anel foi observada em aproximadamente 725  $\text{cm}^{-1}$ .

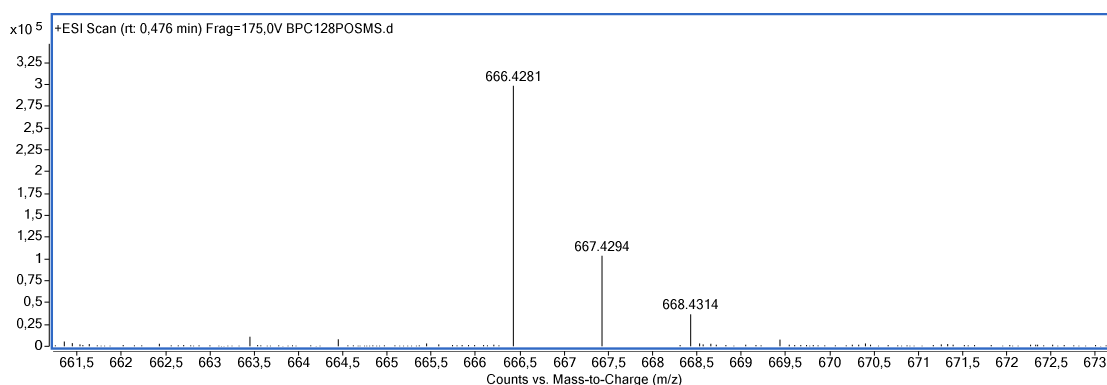
Os compostos 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) e 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (Figura 29) exibiram as duas bandas em 3447 e 3317  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos modos vibracionais característicos do grupo  $\nu(\text{NH}_2)$ , e um alargamento na faixa entre 3500 a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , característico de bandas  $\nu(\text{OH})$  do grupo carboxílico. Assim, atribui-se a esse alargamento como indício da presença do grupo carboxílico na metaloftalocianina assimétrica sintetizada. As bandas características do centro isoindol apresentam poucas variações, já esperado de ftalocianinas pela sua alta estabilidade eletrônica.

**Figura 29** - Espectro de infravermelho da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—) e 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—).



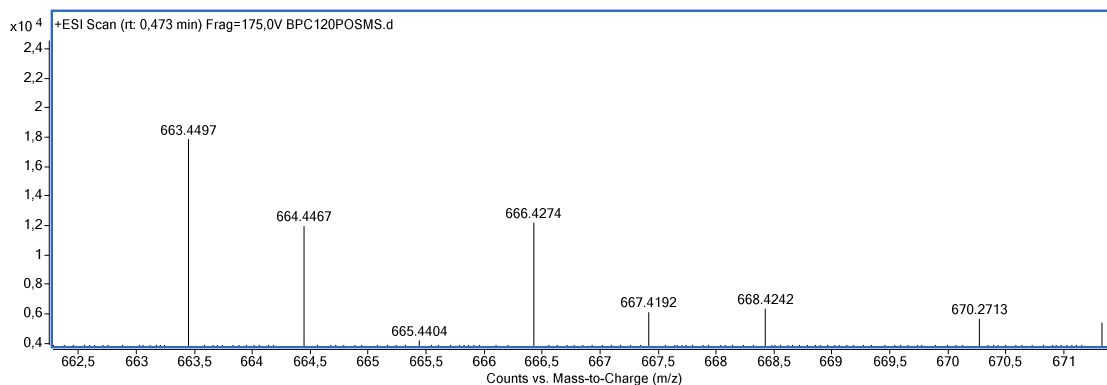
A análise por espectrometria de massas em alta resolução no modo positivo, do composto 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (Figura 30), permitiu estabelecer a fórmula molecular  $C_{33}H_{19}N_{11}O_2Zn$ . O pico referente a molécula protonada foi observado em  $m/z$  666,4281  $[M+H]^+$ , em concordância com o valor calculado teoricamente,  $m/z$  666,1087  $[M+H]^+$ . Além de boa concordância entre a distribuição isotópica encontrada no espectro obtido experimentalmente e a distribuição obtida na simulação teórica.

**Figura 30** - EM-IES-(+) do composto 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II).



Para o composto 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (Figura 31), o pico referente a molécula protonada foi observado em  $m/z$  666,4274  $[M+H]^+$ , a partir do qual foi possível estabelecer a fórmula molecular  $C_{33}H_{19}N_{11}O_2Zn$ .

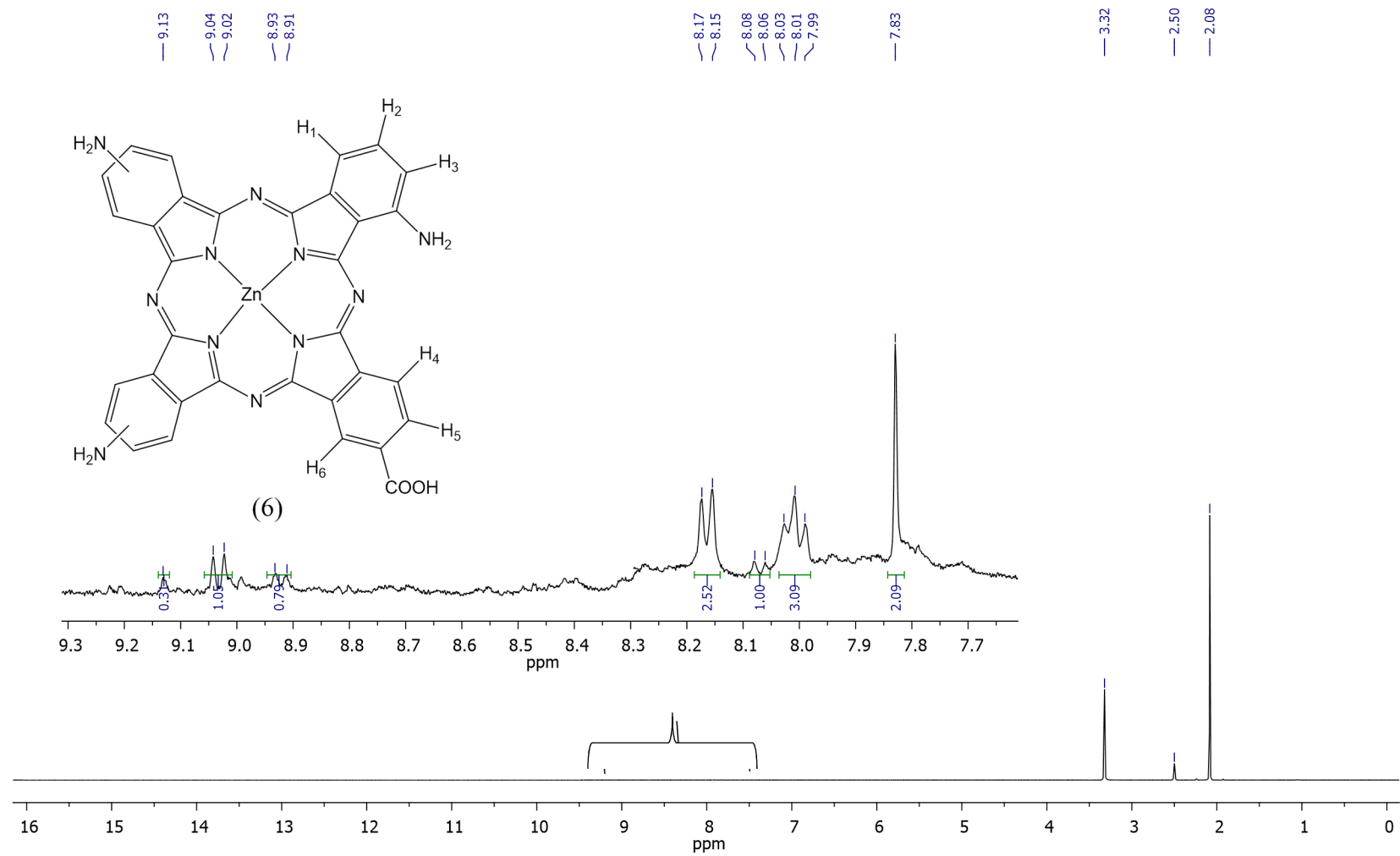
**Figura 31** - EM-IES-(+) do composto 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco (II).



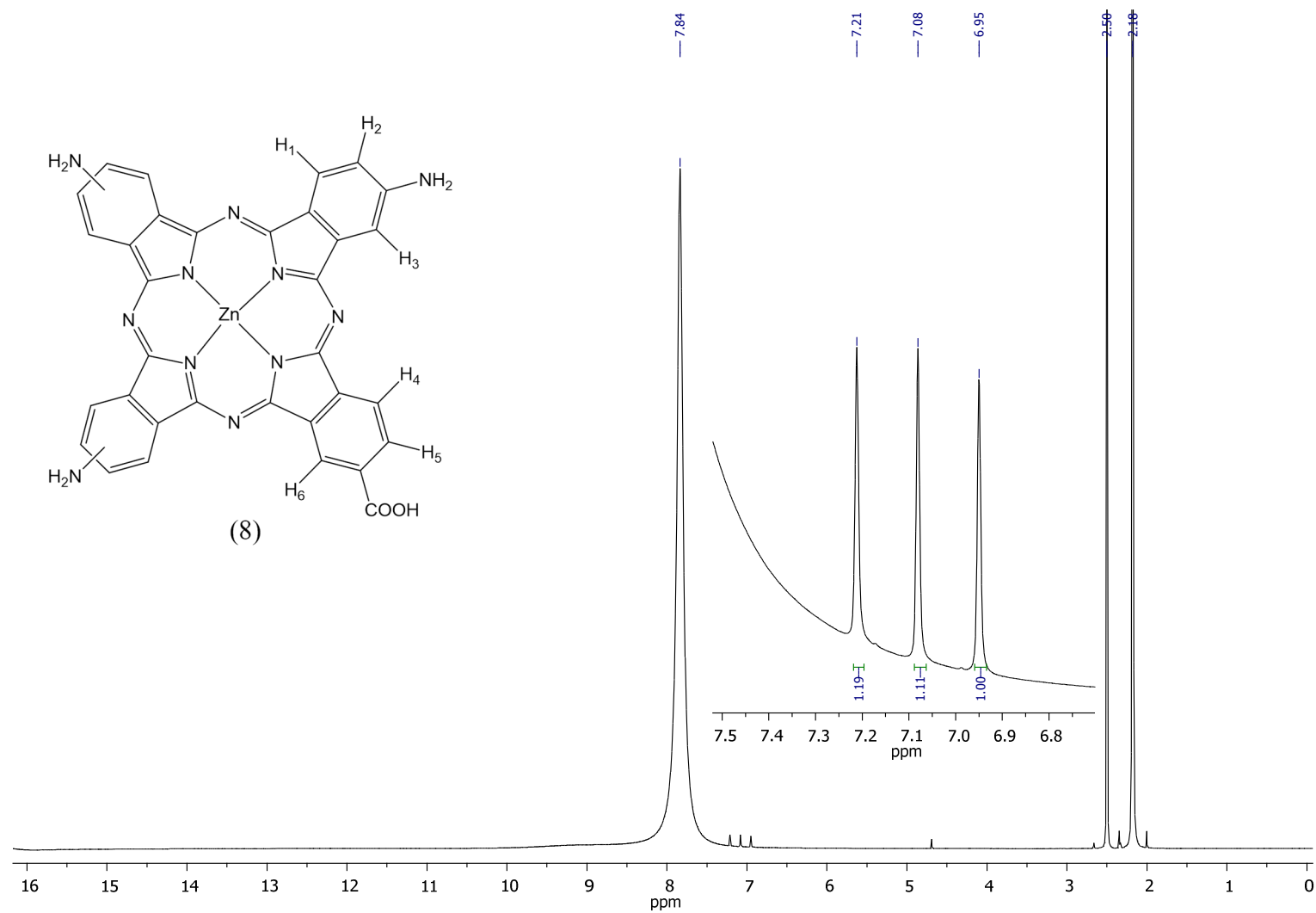
Pelo RMN de  $^1H$  da metaloftalocianina assimétrica 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (6) (Figura 32), apresentou sinais em  $\delta_H$  7,83 (s) referentes ao hidrogênio do grupo N-H,  $\delta_H$  8,01 (dd,  $J = 7,9$  Hz,  $H_2$ ),  $\delta_H$  8,07 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $H_1$ ) e  $\delta_H$  8,16 (d,  $J = 7,9$  Hz,  $H_3$ ). Diferente da metaloftalocianina simétrica (4), a nova metaloftalocianina é um composto assimétrico com a presença do grupo carboxílico em uma das unidades do macrociclo, deslocando os sinais para a região mais desblindada do espectro. Assim, foram observados sinais em  $\delta_H$  8,92 (d,  $J = 7,9$  Hz) e  $\delta_H$  9,03 (d,  $J = 7,9$  Hz) referentes aos hidrogênios  $H_4$  e  $H_5$ , respectivamente e um sinal em  $\delta_H$  9,13 (s) referente ao hidrogênio  $H_6$ .

No RMN de  $^1H$  da metaloftalocianina assimétrica 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8) (Figura 33), foram observados sinais em  $\delta_H$  6,95 (s) referente ao hidrogênio do grupo N-H, em  $\delta_H$  7,84 (s, 1H),  $\delta_H$  7,21 e  $\delta_H$  7,08 (s), referente aos hidrogênios vizinhos ao grupo amino. Foi possível notar que para a 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8), houve um deslocamento dos sinais para regiões mais blindadas do espectro, quando comparado com os sinais observados para a 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II). O mesmo efeito foi observado por Cong e colaboradores e ocorre devido à alteração na posição do grupo amino no macrociclo (CONG et al., 2005).

**Figura 32** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz.



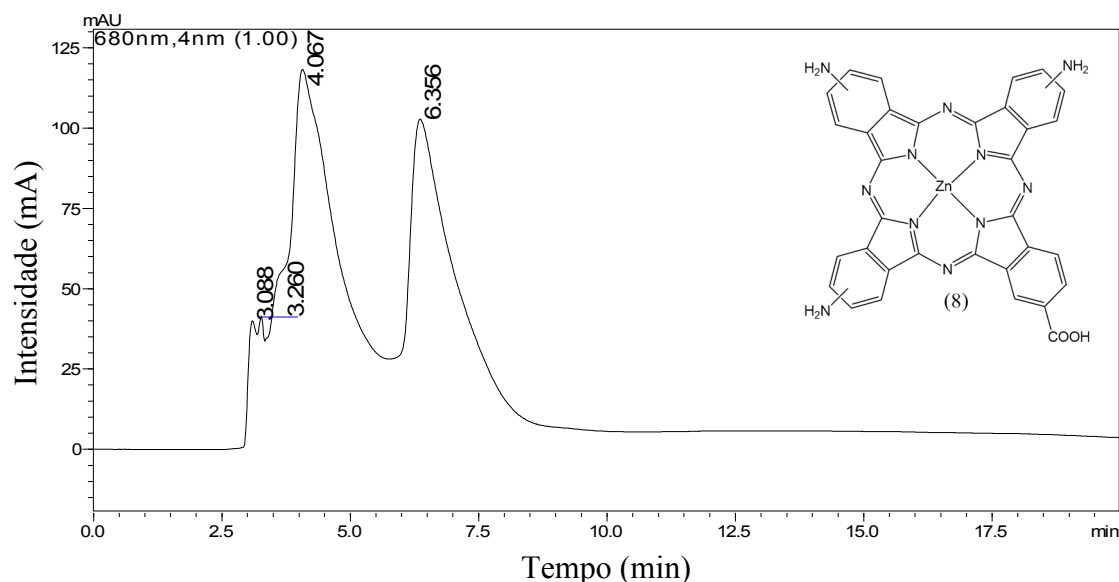
**Figura 33** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO a 400 MHz.



#### 4.4 Identificação dos isômeros por CLAE

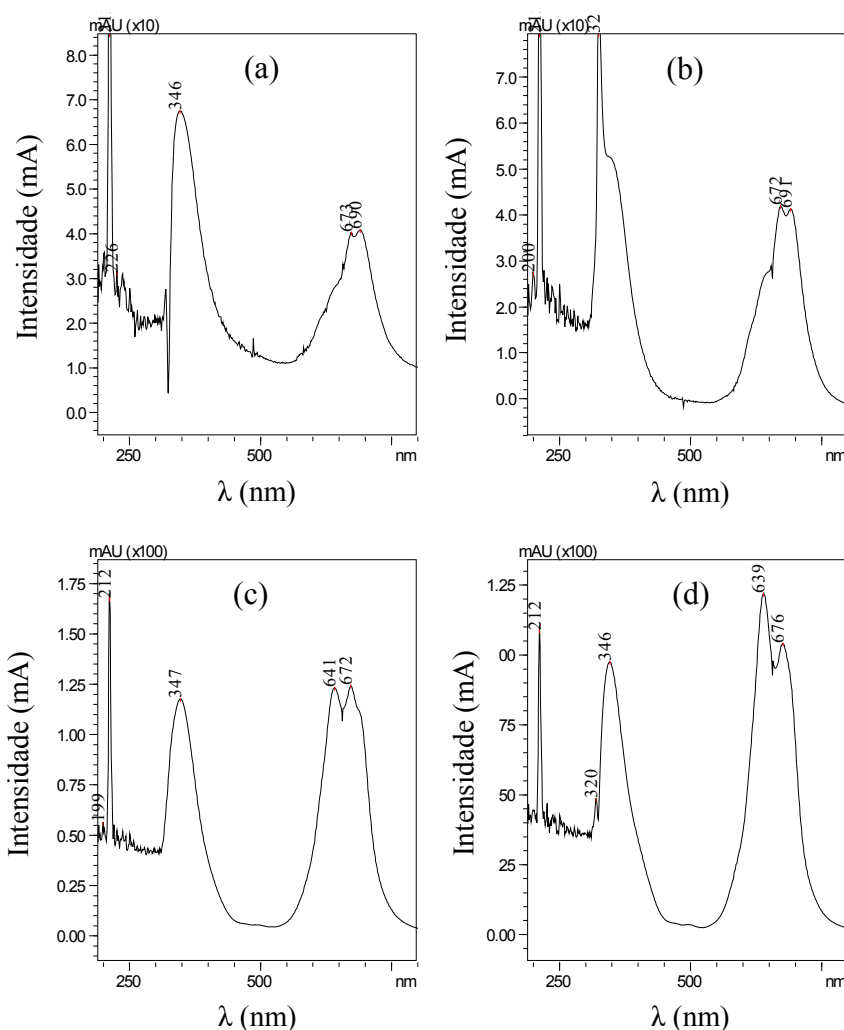
De modo a promover a separação dos isômeros formados durante a síntese das ftalocianinas assimétricas *push-pull*, foi utilizado a técnica por CLAE com coluna C18 e detecção em 680 nm. A eluição usando um sistema de gradiente de solventes, com 30% da fase A (água deionizada com 0,1% de ácido fórmico) e 70% da fase B (acetona). Após 10 min, chegou-se a 80% da fase B, que foi mantida por mais 10 min. Como resultado, houve uma melhora no tempo de retenção dos analitos. Mesmo assim, não foi possível a obtenção de uma separação completa dos isômeros. Considerando que são esperados até oito (08) isômeros, só foi possível a identificação de dois picos referentes às possíveis espécies formadas (Figura 34), sugerindo que as espécies formadas são de difícil eluição. De fato, a separação desses isômeros é uma tarefa difícil, através dos cálculos teóricos realizados para cada isômero (Anexo I) podemos observar a semelhança de polaridade entre eles, o que é coerente com as conclusões de Jiang e colaboradores (JIANG et al., 2013), que reportaram essa dificuldade de separação dos isômeros. A semelhança entre esses isômeros e a tendência de agregação apresentada pelas ftalocianinas são um grande desafio para a separação completa de cada isômero por CLAE. E foi muito difícil separar componentes com o mesmo número de substituinte amino sem perda de isômeros. Assim, a mudança na taxa de distribuição isomérica foi inevitável. Como resultado, a validação independente dos isômeros ou certos constituintes não foi possível em virtude da falta de padrões de referência adequados.

**Figura 34** - Cromatograma obtido por CLAE-DAD (UV-Vis 680) da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II): Coluna Phenomenex Lunna C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 µm); gradiente (10 min), 70-80% de acetona-HCOOH 0,1% (fluxo 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, V<sub>inj</sub> 20,0 µL.



O cromatograma da Figura 34 apresenta picos atribuídos às ftalocianinas sintetizadas, mas não a qual ou quais isômeros. As melhores indicações para os sistemas de ftalocianina são fornecidas pelos seus espectros UV-vis em solução. Assim o cromatograma apresenta a priori pelo menos três dos oito possíveis isômeros obtidos da síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (composto 8, Figura 35). Com os tempos de retenção de 3,08 min (A) e 3,26 min (B), o espectro de absorção eletrônica observado é praticamente o mesmo (Figura 36 A e B), sugerindo que se trata da mesma espécie em ambos os casos, já que nestes dois tempos o mesmo espectro de absorção eletrônica é observado, com a banda Q bipartida, com máximos em 672 e 690 nm. Para o tempo de retenção de 4,06 min (C), são observados dois picos na região da banda Q, um em 641 e o outro em 672 nm, os quais devem corresponder aos picos de maior energia da banda Q de dois isômeros, não estando, no entanto, evidenciados, os máximos relativos à transição Q<sub>x</sub>. O mesmo ocorre no pico a 6,35 min (D), onde se observam máximos em 639 e 676 nm.

**Figura 35** - Espectros de absorção eletrônica do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) e seus isômeros, obtidos por CLAE.



#### 4.5 Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica (TG/DTG)

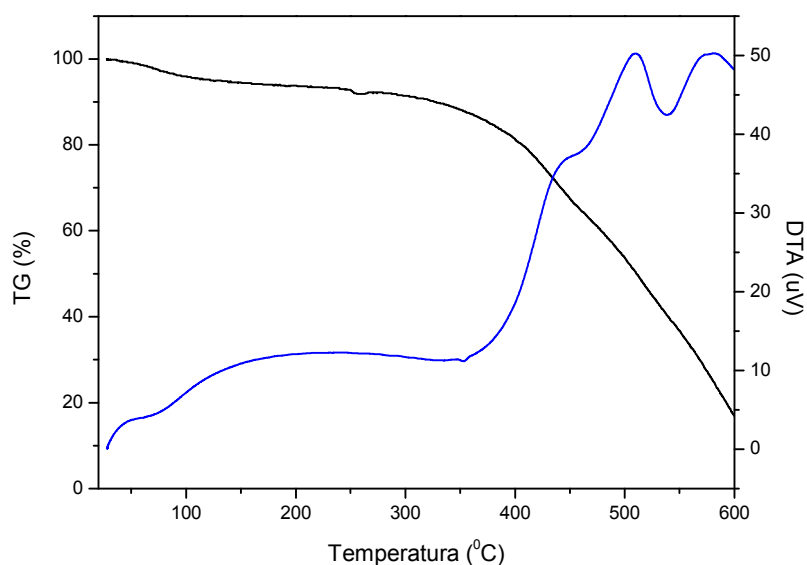
As análises termogravimétricas foram utilizadas com o intuito de caracterizar as metaloftalocianinas que foram sintetizadas. Esta técnica tem sido amplamente usada para caracterização de novos materiais, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura.

Pelas Figuras 36 e 37, tanto para a ftalocianina *push-pull* como para a tetraaminoftalocianina, pode-se observar uma grande perda de massa (cerca de 70%) entre 350°C e 600°C. Essa perda é relatada por Achar et al. (2005), segundo o qual cerca de 90-99% da massa da metaloftalocianina total é decomposta em temperaturas de até 600°C. Por volta de 90% dos produtos de decomposição das ftalocianinas é a ftalamida,

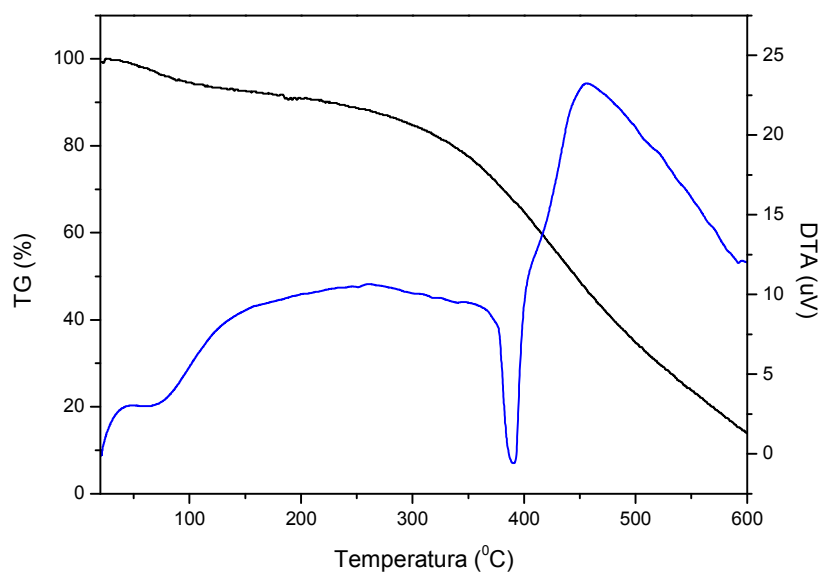
8% refere-se ao ácido dinitrila ftálico, 1% são compostos nitrogenados não cíclicos e 1% está na forma de  $N_2$  (ACHAR et al, 2005; YAGCI, BILGIN, 2013).

Observa-se também uma pequena perda de massa em temperaturas próxima a  $100^{\circ}\text{C}$ , possivelmente devido à perda de água adsorvida fisicamente à ftalocianina.

**Figura 36** - Análise termogravimétrica da mistura de isômeros formada na síntese do composto (8) 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II).



**Figura 37** - Análise termogravimétrica do composto (4) 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) e seus isômeros.



Alterações tanto endotérmicas como exotérmicas foram detectadas na região investigada para as ftalocianinas (YAGCI, BILGIN, 2013). O pico entre 50 e 125°C é atribuído à dessorção de água e álcool durante a preparação ou a dessorção de umidade adsorvida ou gases durante o armazenamento de todos os complexos de ftalocianina. Observa-se uma ampla depressão a 395°C, resultado da decomposição da tetraamino ftalocianina (Figura 37). As curvas de DTA da ftalocianina *push-pull* (Figura 36) não apresentam esse mesmo tipo de tendência. Existe um pico exotérmico significativo indicando a oxidação imediatamente antes do efeito de decomposição para o composto (4), mas este pico exotérmico não é muito significativo no composto (8). O estudo térmico não mostrou nenhum efeito de fluxo de calor durante o segundo aquecimento a 440°C. Na metaloftalocianina (8), a presença do grupo aceptor (-COOH) adicional na estrutura favorece, devido ao efeito indutivo nos grupos doadores (-NH<sub>2</sub>), as interações entre estruturas aromáticas pelas suas extremidades, dando origem a agregados do tipo J e gerando uma maior estabilidade térmica, quando comparado com a metaloftalocianina (4). No geral, as metaloftalocianinas de Zinco apresentaram boa estabilidade térmica, estando isto de acordo com a literatura (YAGCI, BILGIN, 2013).

#### 4.6 UV-Vis das metaloftalocianinas sintetizadas

O espectro eletrônico das metaloftalocianinas, na região do UV-Vis é bem similar ao das metaloftalocianinas, assim como a coloração aparente (AKTAS et al., 2014; DEMIRBAŞ et al., 2016). A banda mais intensa, conhecida como banda Q aparece na região entre 600 a 700 nm, o que caracteriza a coloração azulada desses compostos, refere-se a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A banda Soret ou banda B aparece na região entre 300 a 400 nm, refere-se também a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Nos dois casos, essas bandas são em geral atribuídas a transições no macrociclo (AKTAS et al., 2014; DEMIRBAŞ et al., 2016).

Devido à planaridade destas moléculas e ao elevado grau de conjugação eletrônica, é bastante comum a ocorrência de interações hidrofóbicas entre os anéis, favorecendo a associação molecular em solução e no estado sólido. Esse efeito provoca um deslocamento das bandas Q, com deslocamentos que têm sido interpretados através de um modelo de acoplamento de éxcitons. De modo geral, as espécies monoméricas apresentam bandas Q mais finas, ao passo que as bandas mais largas indicam espécies associadas (AKTAS et al., 2014; DEMIRBAŞ et al., 2016).

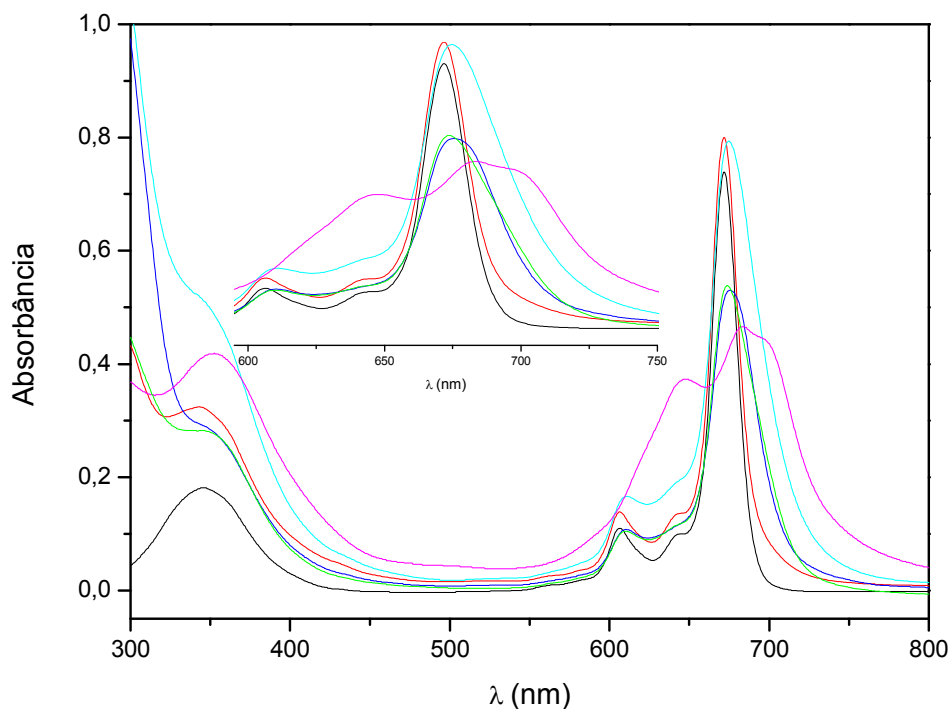
Nos espectros eletrônicos apresentados na Figura 38, obtidos em solução de dimetil-sulfóxido (DMSO), é apresentada a ftalocianina de zinco não substituída, tomada como referencial, que apresenta um máximo de absorção em 671 nm, atribuído à banda Q. Com a introdução de grupos substituintes ao macrociclo observa-se um deslocamento batocrômico desta banda, principalmente quando o grupo substituinte é doador de elétrons (no caso, o NH<sub>2</sub>). Na comparação entre o composto 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de zinco(II) (4) e o 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8), tem-se novamente a interferência mesmo que discreta, quando se altera uma das unidades do macrociclo. Neste último, temos um grupo aceptor de elétrons (-COOH) no macrociclo, provocando um pequeno deslocamento de suas bandas para uma região de menor energia. No composto 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (6), a banda Q apresenta máximo de absorção em 678 nm, enquanto que no 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8), o máximo da banda Q ocorre em 681 nm. Ambos os compostos possuem assimetria em sua estrutura, mas são isômeros de posição. Lembrando que para o composto (8) sua síntese partiu do precursor anidrido 4-nitroftálico, enquanto que a síntese do composto (6) envolveu uma mistura de anidridos isômeros (anidrido 3-nitroftálico e anidrido 4-nitroftálico). Assim, na Figura 39 observa-se um alargamento da banda Q associada ao composto (6), resultante da sobreposição das bandas Q dos isômeros, o que gerou um deslocamento hipsocrômico desta banda na comparação com o composto (8). Em todos os casos, as bandas entre 600 e 615 nm são atribuídas às bandas Q dos agregados formados, Tabela 5.

**Tabela 5** – Bandas típicas no espectro eletrônico de metaloftalocianinas em DMSO.

| Compostos    | $\lambda$ (nm) |                       |     |
|--------------|----------------|-----------------------|-----|
|              | Soret          | Q <sub>agregado</sub> | Q   |
| <b>FtZn*</b> | 345            | 603                   | 671 |
| <b>3</b>     | 343            | 606                   | 672 |
| <b>4</b>     | 346            | 610                   | 675 |
| <b>5</b>     | 344            | 610                   | 674 |
| <b>6</b>     | 345            | 613                   | 678 |
| <b>8</b>     | 334            | 615                   | 681 |

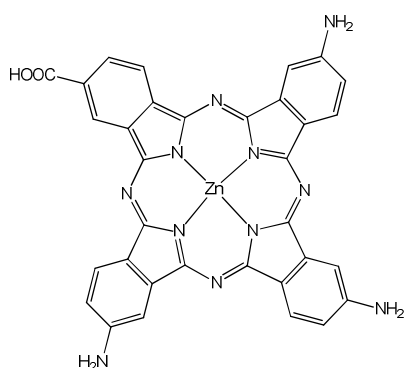
\*Ftalocianina de Zinco(II) Sigma-Aldrich, 90% de pureza.

**Figura 38** - Espectro de absorção eletrônica das metaloftalocianinas em DMSO: Ftalocianina de Zinco(II) (—); 1,8,15,22-tetranitroftalocianina de Zinco(II) (—); 1,8,15,22-tetraaminoftalocianina de Zinco(II) (—); 2-carbóxi,8,15,22-trinitroftalocianina de Zinco(II) (—); 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—) e 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (—).

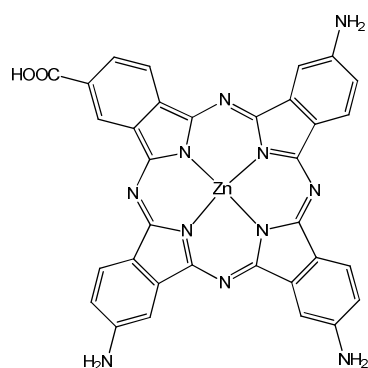


Os compostos assimétricos 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) (6) e 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8) não são isômeros entre si, já que na síntese de ftalocianinas tetrassubstituídas ocorre a formação de uma mistura de isômeros. Esta característica não é perceptível a partir do espectro eletrônico, mas torna-se evidente durante o processo de purificação por cromatografia líquida de alta eficiência. Este fenômeno ocorre devido à elevada barreira rotacional existente entre os hidrogênios b-pirrólicos e o grupo *N*-substituinte do imidazol (DE PAULA, 2009). No caso da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (8), são possíveis, por permutação da posição dos grupos periféricos, oito formas isoméricas, tal como ilustra a Figura 39.

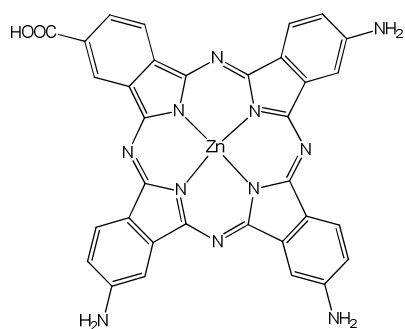
**Figura 39** - Representação das oito formas isoméricas possíveis para o 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II).



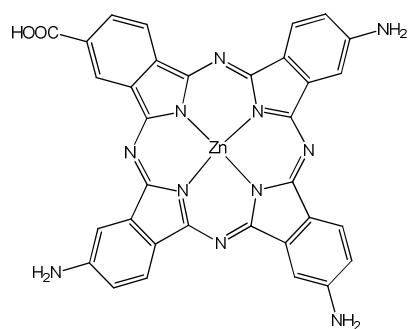
(111): 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)



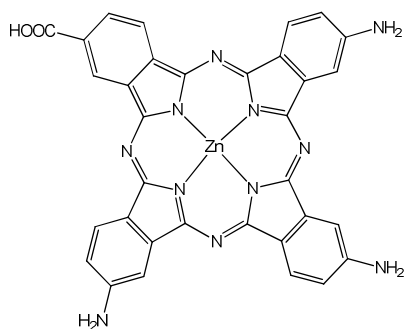
(121): 2-carbóxi,9,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)



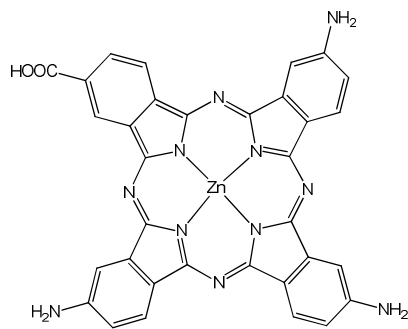
(221): 2-carbóxi,10,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)



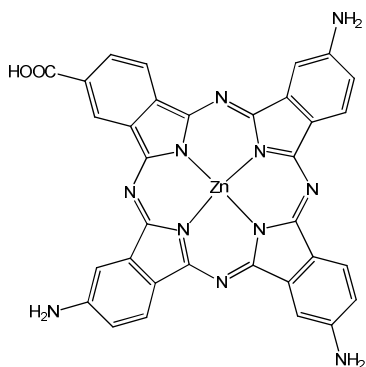
(222): 2-carbóxi,10,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)



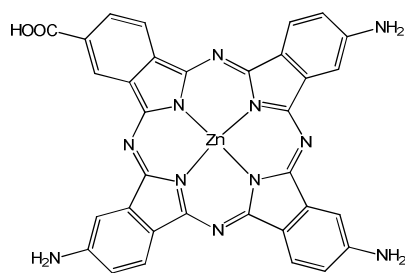
(211): 2-carbóxi,10,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)



(112): 2-carbóxi,9,16,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)



(122): 2-carbóxi,9,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)



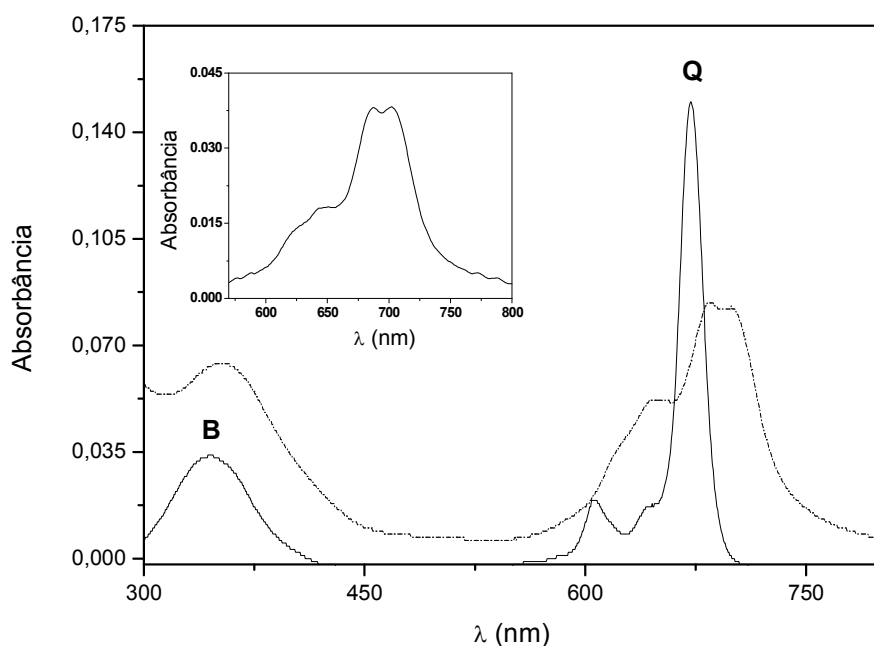
(212): 2-carbóxi,10,16,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)

#### 4.7 Análise espectroscópica da formação de agregados

A Figura 40 apresenta a sobreposição entre o espectros de absorção eletrônica da ftalocianina de Zinco(II) (FtZn) e do conjunto de ftalocianinas assimétricas de Zinco(II) ((FtZn)<sub>A</sub>) estudadas neste trabalho.

Embora as bandas Q e B do conjunto de ftalocianinas assimétricas sintetizadas ((FtZn)<sub>A</sub>), Figura 40, apresentem um comportamento similar ao relatado para outras metaloftalocianinas (AKTAS et al., 2014; KADISH, SMITH, GUILARD, 2017; HOSHI, KOBAYASHI, 2017), a banda Q apresenta uma bipartição como consequência da diferença de energia entre as transições Q<sub>x</sub> e Q<sub>y</sub>. A largura da banda é maior muito provavelmente devido às mudanças espectrais causadas pela absorção eletrônica específica de cada um dos isômeros, como sugerem os cálculos teóricos (TDDFT) apresentados a seguir. A banda Q mostra-se deslocada para o vermelho em comparação com a FtZn (Figura 40) em decorrência do efeito push-pull induzido pelos grupos periféricos. De fato, esse tipo de tendência corroborada pelos cálculos TDDFT apresentados e discutidos neste estudo, tem sido relatada por Abdurrahmanoglu e colaboradores (ABDURRAHMANOGLU et al., 2017).

**Figura 40** - Espectro de absorção eletrônica dos compostos ftalocianina de Zinco(II) (—) ( $\lambda^Q_{\text{max}} = 671,5 \text{ nm}$  (1,8464 eV),  $\lambda^B_{\text{max}} = 346,5 \text{ nm}$  (3,5782 eV)) e da 2-carbóxi,9,16,23- triaminoftalocianina de Zinco(II) (----) e seus isômeros ( $\lambda^Q_{\text{max}} = 681,5 \text{ nm}$  (1,8074 eV),  $\lambda^Q_{\text{max}} = 701,5 \text{ nm}$  (1,7674 eV),  $\lambda^B_{\text{max}} = 353,0 \text{ nm}$  (3,5123 eV)), em DMSO, na concentração de  $6,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . Inserção: Espectro de absorção eletrônica da mistura de ftalocianinas substituídas na concentração de  $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , detalhando a banda Q, na faixa entre 550 e 800 nm.



A inserção de grupos pequenos como os grupos amino na periferia destes compostos (posições  $\beta$ ) não foi suficiente para evitar a formação de agregados no intervalo de concentrações estudado. A agregação normalmente é descrita como uma associação coplanar de anéis, progredindo de monômeros para dímeros ou complexos de maior ordem. Este fenômeno no estado sólido é fundamental para determinadas propriedades das metaloftalocianinas. No entanto, em solução, ele atua diminuindo a eficiência quântica do fotossensibilizador, por exemplo, na produção de oxigênio singleto (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018).

Como pode ser observado pelos espectros da região do visível apresentados na Figura 40, pode ser demonstrada a ocorrência de agregação entre as ftalocianinas sintetizadas. O deslocamento batocrômico da banda característica dos agregados pode

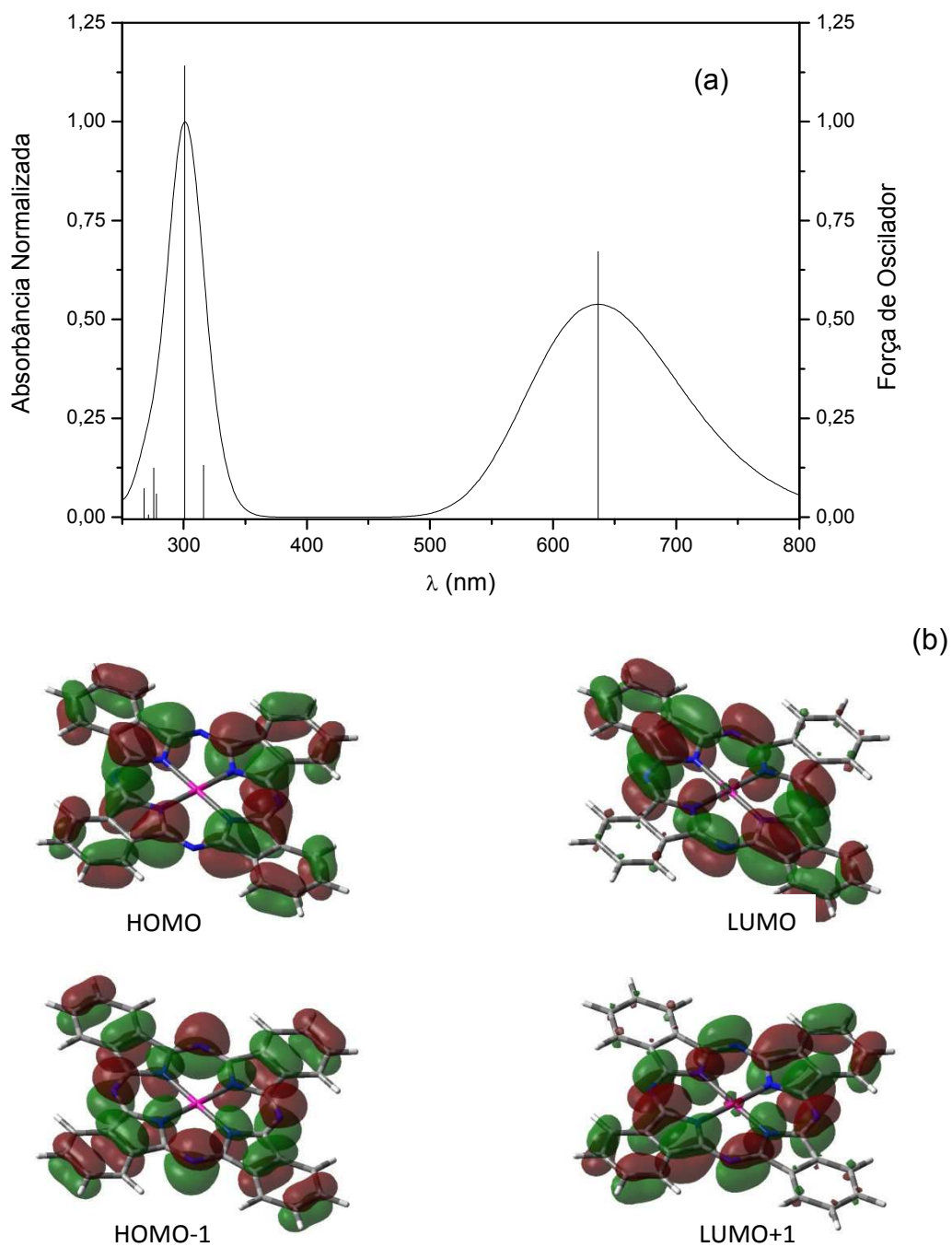
ser observado, sendo caracterizado por um “ombro” intenso e alargado é observado entre 560 e 660 nm, com máximo em torno de 646 nm, o que caracteriza a ocorrência de interações entre estruturas aromáticas pelas suas extremidades (agregado do tipo J) (BECHTOLD et al., 2012; PATON et al., 2012; ABDURRAHMANOGLU et al., 2017; ARIBAL et al., 2018). Este tipo de agregação deve ser preferencial para estas ftalocianinas, já que os átomos de nitrogênio das aminas primárias situadas nas posições periféricas do macrociclo tendem a se coordenar com os Zn(II) de moléculas vizinhas (AKTAS et al., 2014; KADISH, SMITH, GUILARD, 2017; HOSHI, KOBAYASHI, 2017).

#### **4.8 Análise mecânico-quântica dos espectros de absorção eletrônica das metaloftalocianinas estudadas, estados, e evidência da possibilidade de ocorrência de transferência de carga fotoinduzida (TCFI) das (FtZn)<sub>A</sub> para a Anatase**

##### **4.8.1 Ftalocianina de Zinco(II)**

Está bem estabelecido que os máximos de absorção eletrônica das bandas Q e B estão relacionados a transições  $\pi, \pi^*$  de alta probabilidade (UENO et al., 2012; KADISH, SMITH, GUILARD, 2017; HOSHI, KOBAYASHI, 2017). De fato, para a banda Q da FtZn, sua intensidade, estimada em termos de força do oscilador ( $f = 0,671$ ), é compatível com transições de alta probabilidade (HARRIS, BERTOLUCCI, 1989). Cálculos TDDFT sugerem que esta banda é constituída por duas transições eletrônicas  $\pi, \pi^*$  duplamente degeneradas ( $E(Q_x) = E(Q_y) = 1,948 \text{ eV} (187,95 \text{ kJ.mol}^{-1})$ ), Figura 41, com máximo em 636,5 nm. Tais informações estão em bom acordo com o fato experimental, com uma discrepância de 5,6%. A degenerescência é consequência da elevada simetria deste composto (CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; OGUNSIPE, MAREE, NYOKONG, 2003).

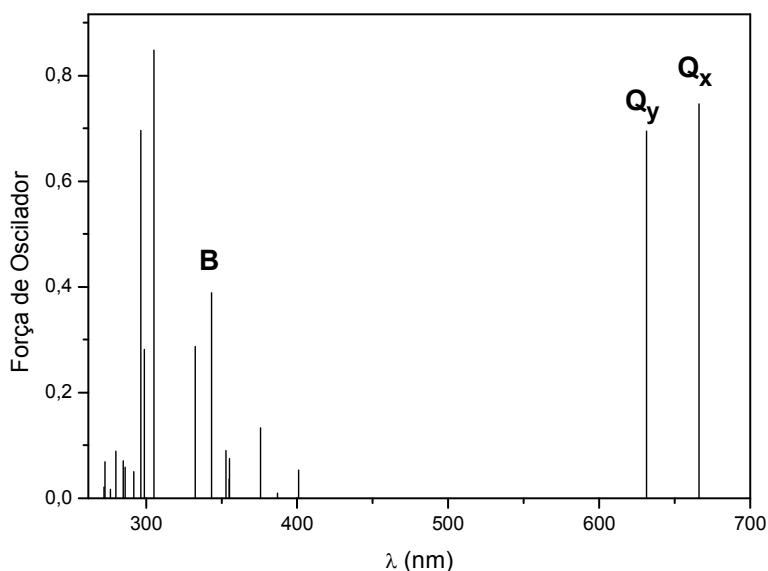
**Figura 41** - (a) Espectro de absorção eletrônica teórico para a FtZn em DMSO, calculado usando o funcional DFT CAM-B3LYP em combinação com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH ( $\lambda_{\text{max}} = 636,5 \text{ nm}$  ( $1,948 \text{ eV}$ );  $f = 0,671$ ); (b) Representação dos orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) na FtZn:  $Q_x$ :  $S_0 \rightarrow S_1$  (96% HOMO $\rightarrow$ LUMO e 4% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1);  $Q_y$ :  $S_0 \rightarrow S_2$  (4% HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO e 96% HOMO $\rightarrow$ LUMO+1).



#### 4.8.2 Ftalocianinas de Zinco(II) assimétricas ((FtZn)<sub>A</sub>) e seus isômeros

A análise dos espectros teóricos de excitação eletrônica dos isômeros de (FtZn)<sub>A</sub> sugere a bipartição da banda Q ( $E(Q_x) \neq E(Q_y)$ ), Figura 42, Tabela 6 e Anexo I, em conformidade com o observado experimentalmente (Figura 41). A divisão entre  $Q_x$  e  $Q_y$ , Tabela 6, é consequência da perda de simetria devido à introdução dos grupos periféricos (HOSHI, KOBAYASHI, 2017; CLAESSENS, HAHN, TORRES, 2008; OGUNSIPE, MAREE, NYOKONG, 2003).

**Figura 42** - Espectro eletrônico teórico do composto (111): 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) em DMSO. Neste são detalhadas as linhas de excitação das transições  $Q_x$  e  $Q_y$ , e as correspondentes à banda B. A descrição foi feita mediante cálculo TDDFT usando o funcional híbrido CAM-B3LYP em combinação com o conjunto de bases atômicas DZP-DKH. Os espectros teóricos calculados para os demais derivados encontram-se no Anexo II.

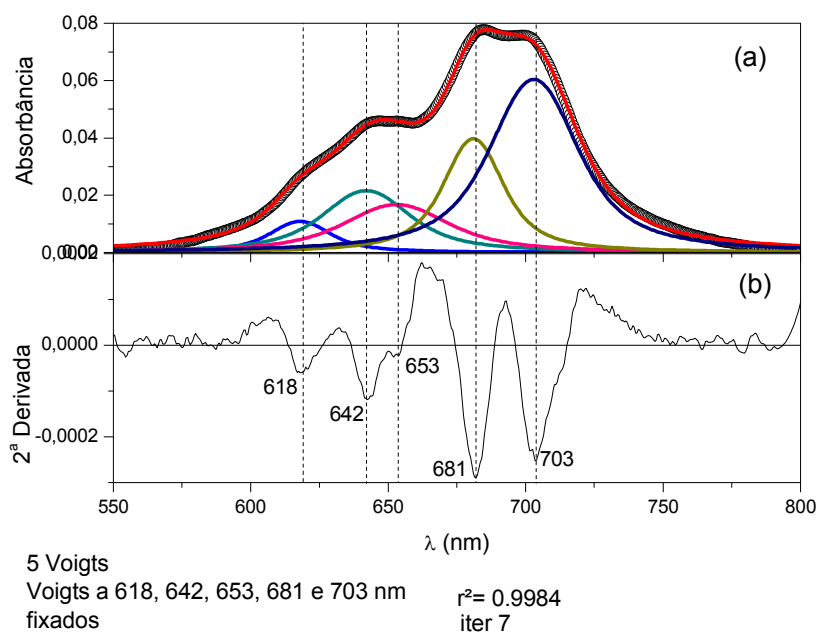


Adicionalmente, os dados teóricos corroboram com a observação experimental quanto ao deslocamento da absorção da banda Q para o vermelho em virtude do efeito *push-pull* induzido pelos substituintes. Isto pode ser constatado comparando a energia e comprimento de onda associados à transição  $Q_x$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) de cada um dos isômeros com esses mesmos parâmetros, calculados para a transição de maior intensidade da banda Q da FtZn ( $\lambda_{\text{max}} = 636,5 \text{ nm}$  (1,948 eV);  $f = 0,671$ ).

O deslocamento para o vermelho da transição  $Q_x$  é mais expressivo para os derivados 121, 211 e 221 (as formas isoméricas e seus nomes estão detalhados na Tabela 6), com o maior deslocamento para este último, sendo os menos expressivos observados para os derivados 112 e 122.

Para todos os isômeros, a transição  $Q_x$  mostra-se mais intensa que  $Q_y$ . É muito provável que esta diferença de intensidades esteja relacionada à indução do efeito *push-pull*, que neste caso ocorre especificamente sobre o eixo X do plano do macrociclo, o que resulta em um caminho preferencial para o deslocamento da densidade eletrônica, o que favorece a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Esse comportamento é coerente com as bandas obtidas a partir da deconvolução do espectro experimental no intervalo entre 550 e 800 nm, Figura 43.

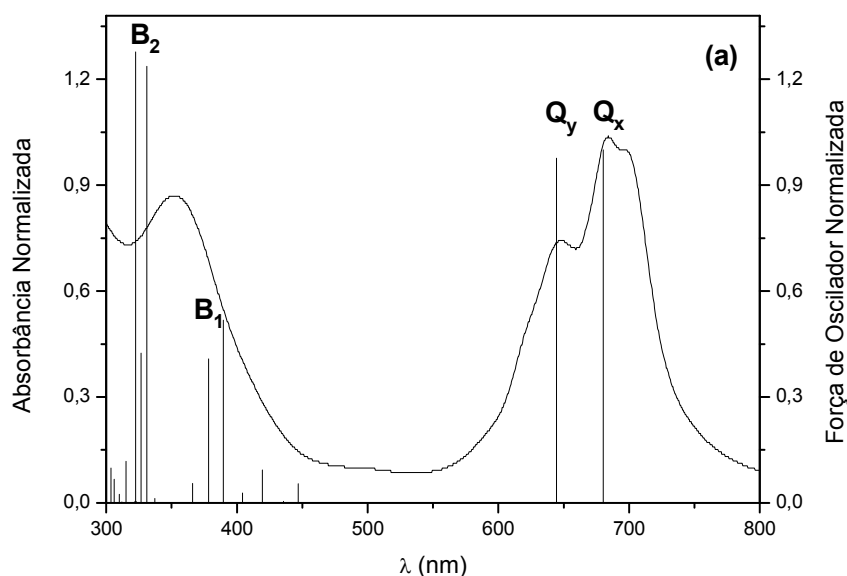
**Figura 43** - (a) Deconvolução do espectro de eletrônico experimental da  $(FtZn)_A$  no intervalo entre 550 e 800 nm, atribuído aos agregados de ftalocianina e à banda Q. (b) Segunda derivada do espectro.



A Figura 44 apresenta o espectro eletrônico teórico da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) sobreposto ao espectro experimental da mistura de isômeros, ambos em DMSO. Ressalta-se, no espectro experimental, uma pequena banda e um ombro na região entre 600 e 650 nm, atribuídos à absorção eletrônica por estruturas agregadas, formadas em solução (ÖZÇEŞMECI, TEKIN, GÜL, 2014). O espectro teórico é obtido para uma única molécula submetida a um contínuo com as

características dielétricas do solvente. A descrição teórica do espectro eletrônico de estruturas agregadas é possível, mas envolve um esforço computacional considerável. Simulações neste sentido não foram feitas considerando-se que esse tipo de informação está fora do escopo deste estudo.

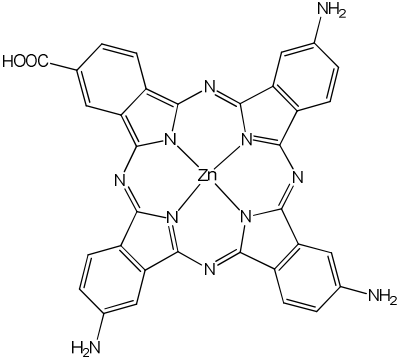
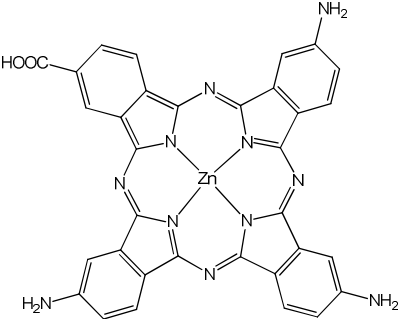
**Figura 44** - Espectro eletrônico teórico da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) sobreposto ao espectro experimental da mistura de isômeros, ambos em DMSO.

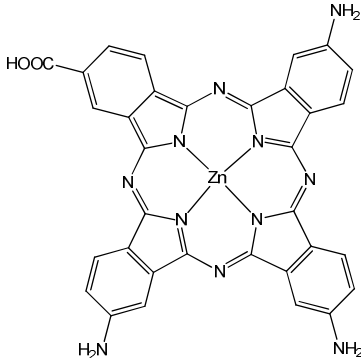
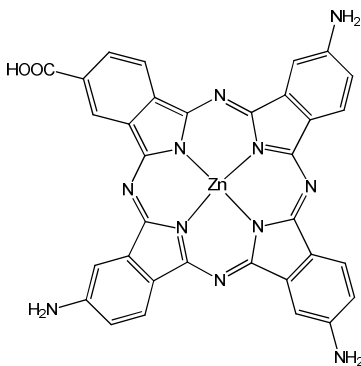


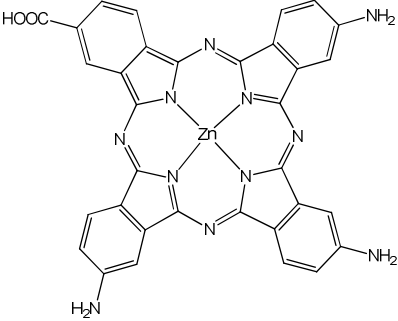
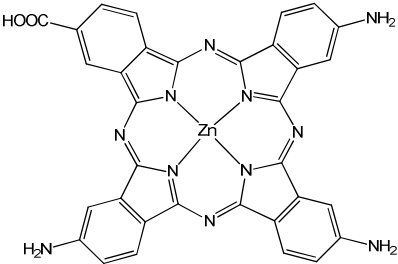
Constata-se, no espectro teórico, que as linhas correspondentes às transições eletrônicas estão adequadamente distribuídas, na comparação com o espectro experimental, na região analisada. As transições  $S_0 \rightarrow S_1$  (preponderantemente HOMO, LUMO) e  $S_0 \rightarrow S_2$  (preponderantemente HOMO, LUMO+1), associadas respectivamente às transições  $Q_x$  e  $Q_y$ , são, como esperado (UENO et al., 2012), duplamente degeneradas. As bandas a seguir são caracterizadas por combinações lineares de maior complexidade, envolvendo um número bem maior de configurações: a sub banda identificada como  $B_1$ , por exemplo, envolve duas transições duplamente degeneradas de estados de mais alta energia:  $S_0 \rightarrow S_9$  (sendo as configurações principais HOMO-9  $\rightarrow$  LUMO e HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO, com maior participação da segunda configuração) e  $S_0 \rightarrow S_{10}$  (sendo as configurações principais HOMO-9  $\rightarrow$  LUMO+1 e HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO+1, com maior participação da segunda configuração). A sub banda  $B_2$  envolve, também, duas transições duplamente degeneradas:  $S_0 \rightarrow S_{12}$  (sendo as

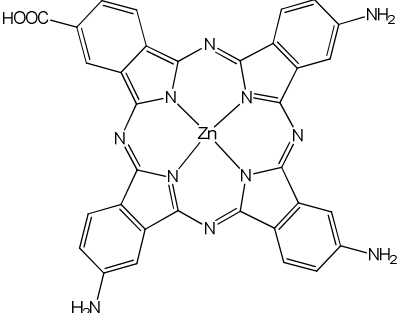
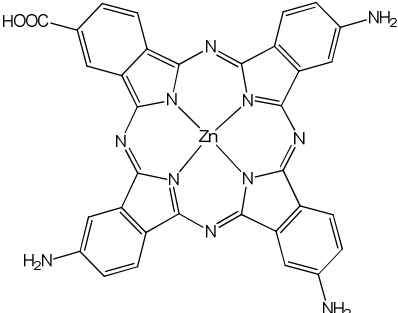
configurações principais HOMO-9→LUMO; HOMO-3→LUMO; HOMO→LUMO+1; e HOMO→LUMO+1, com maior participação desta última configuração), e  $S_0 \rightarrow S_{13}$  (sendo as configurações principais HOMO-9→LUMO+1; HOMO-3→LUMO+1; HOMO→LUMO; e HOMO-2→LUMO com maior participação desta última configuração). As transições  $S_0 \rightarrow S_3$  a  $S_0 \rightarrow S_9$  e  $S_0 \rightarrow S_{11}$  possuem força de oscilador nula, sendo, portanto, proibidas (HARRIS, BERTOLUCCI, 1989). Todas as configurações associadas às transições permitidas estão associadas a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , conforme reportado na literatura (SOUZA, 2018; ÖZÇEŞMECI, TEKIN, GÜL, 2014).

**Tabela 6** - Parâmetros espectroscópicos e configurações do MO envolvidos nas transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ), calculados para os isômeros (FtZn)<sub>A</sub>.

| Compostos                                                                                                                                            | $E(Q_x)/\text{eV}$<br>( $\lambda_x/\text{nm}$ ) | $E(Q_y)/\text{eV}$<br>( $\lambda_y/\text{nm}$ ) | $\Delta E^1/\text{eV}$ | $f_x$ | $f_y$ | Configuração (peso)                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>(111): 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)</p>  | 1,862<br>(666)                                  | 1,964<br>(631)                                  | 0,102                  | 0,746 | 0,695 | $Q_x: S_0 \rightarrow S_1$<br>HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1 (5,3%)<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO (94,7%) |
|                                                                                                                                                      |                                                 |                                                 |                        |       |       | $Q_y: S_0 \rightarrow S_2$<br>HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (3,2%)<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (96,8%) |
|  <p>(112): 2-carbóxi,9,16,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)</p> | 1,923<br>(645)                                  | 1,987<br>(624)                                  | 0,064                  | 0,736 | 0,663 | $Q_x: S_0 \rightarrow S_1$<br>HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1 (2,3%)<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO (97,7%) |
|                                                                                                                                                      |                                                 |                                                 |                        |       |       | $Q_y: S_0 \rightarrow S_2$<br>HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (3,3%)<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (96,7%) |

|                                                                                                                                                      |                |                |       |       |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>(121): 2-carbóxi,9,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)</p>  | 1,834<br>(676) | 1,976<br>(627) | 0,142 | 0,708 | 0.707 | <p><b>Q<sub>x</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO+1 (2,8%)</p> <p>HOMO→LUMO (97,2%)</p> <hr/> <p><b>Q<sub>y</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO (3,2%)</p> <p>HOMO→LUMO+1 (96,8%)</p>                                                   |
|  <p>(122): 2-carbóxi,9,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II)</p> | 1,907<br>(650) | 1,998<br>(620) | 0,091 | 0,714 | 0,683 | <p><b>Q<sub>x</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO+1 (2,3%)</p> <p>HOMO→LUMO (94,4%)</p> <p>HOMO→LUMO+1 (3,3%)</p> <hr/> <p><b>Q<sub>y</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO (3,1%)</p> <p>HOMO→LUMO (3,4%)</p> <p>HOMO→LUMO+1 (93,5%)</p> |

|                                                                                                                                                       |                        |                        |              |              |              |                                                                                                                                                                                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>(211): 2-carbóxi,10,16,23-triaminofталocianina de Zinco(II)</p>  | <p>1,826<br/>(679)</p> | <p>1,929<br/>(643)</p> | <p>0,103</p> | <p>0,744</p> | <p>0,686</p> | <p><b>Q<sub>x</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO+1 (3,1%)</p> <p>HOMO→LUMO (96,9%)</p> <hr/> <p><b>Q<sub>y</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO (3,3%)</p> <p>HOMO→LUMO+1 (96,7%)</p> |
|  <p>(212): 2-carbóxi,10,16,24-triaminofталocianina de Zinco(II)</p> | <p>1,854<br/>(669)</p> | <p>1,956<br/>(634)</p> | <p>0,102</p> | <p>0,730</p> | <p>0,683</p> | <p><b>Q<sub>x</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO+1 (2,8%)</p> <p>HOMO→LUMO (97,2%)</p> <hr/> <p><b>Q<sub>y</sub>:</b> S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub></p> <p>HOMO-4→LUMO (3,2%)</p> <p>HOMO→LUMO+1 (96,8%)</p> |

|                                                                                                                                                      |                |                |       |       |       |                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|-------|-------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>(211): 2-carbóxi,10,16,23-triaminofталocianina de Zinco(II)</p> | 1,816<br>(683) | 1,934<br>(641) | 0,118 | 0,731 | 0,696 | <b>Q<sub>x</sub>:</b> S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub><br>HOMO-4→LUMO+1 (3,1%)<br>HOMO→LUMO (96,9%) |
|                                                                                                                                                      |                |                |       |       |       | <b>Q<sub>y</sub>:</b> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub><br>HOMO-8→LUMO (3,3%)<br>HOMO→LUMO+1 (96,7%) |
|  <p>(222): 2-carbóxi,10,17,24-triaminofталocianina de Zinco(II)</p> | 1,862<br>(666) | 1,951<br>(635) | 0,089 | 0,749 | 0,682 | <b>Q<sub>x</sub>:</b> S <sub>0</sub> →S <sub>1</sub><br>HOMO-4→LUMO+1 (2,6%)<br>HOMO→LUMO (97,4%) |
|                                                                                                                                                      |                |                |       |       |       | <b>Q<sub>y</sub>:</b> S <sub>0</sub> →S <sub>2</sub><br>HOMO-4→LUMO (3,2%)<br>HOMO→LUMO+1 (96,8%) |

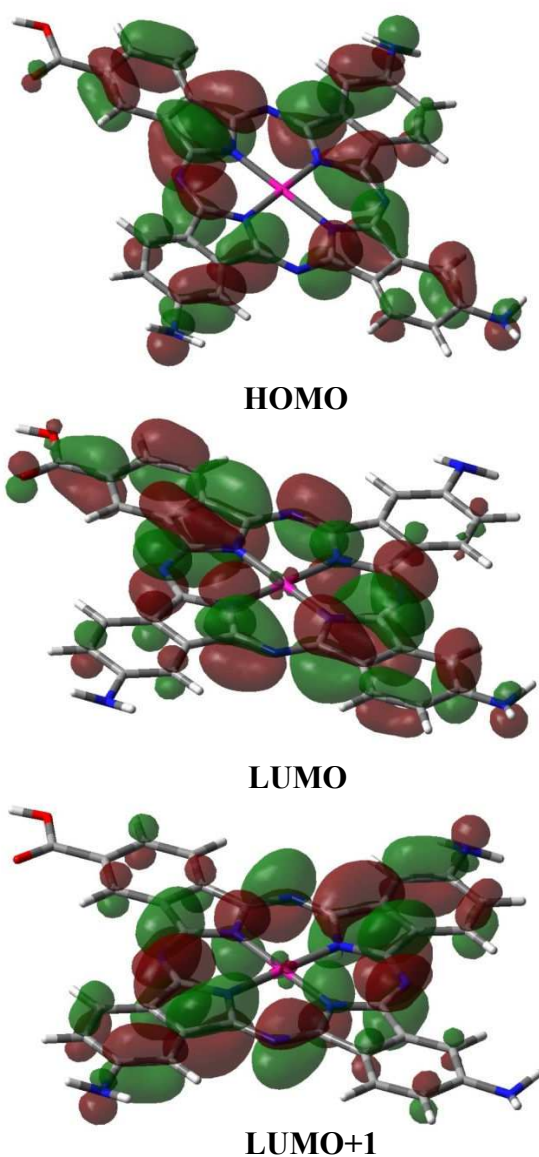
$$^1\Delta E = E(Q_y) - E(Q_x)$$

Diferente dos demais, o isômero 2-carbóxi,9,17,24-triaminoftalocianina de Zinco(II) (122) apresenta uma composição de três configurações tanto para  $Q_x$  como para  $Q_y$ . Neste, há uma pequena contribuição da configuração HOMO→LUMO+1 no estado  $S_1$  (3,3%) e HOMO→LUMO no  $S_2$  (3,4%), com uma sensível redução do peso da configuração HOMO→LUMO no  $S_1$ , e da HOMO→LUMO+1 no  $S_2$ . Isto, pelo visto, não resulta em nenhuma alteração espectroscópica importante com relação aos demais isômeros, já que o deslocamento dessas transições para o azul é também observado no isômero 2-carbóxi,9,16,24-triaminoftalocianina de Zinco(II) (112), que possui configurações for  $Q_x$  e  $Q_y$  similares aos demais.

Acerca da diferença de energia entre  $Q_x$  e  $Q_y$ , Tabela 6, calculada para cada isômero, os valores mais altos, resultando em maior alargamento da banda Q são constatados nos compostos 2-carbóxi,9,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (121) e 2-carbóxi,10,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II) (221). Essa diferença de energia é dependente da posição relativa entre os grupos amino e o carboxilato. Também, em todos os derivados a transição  $Q_x$  está relacionada ao deslocamento da densidade eletrônica sobre o eixo que contém o grupo carboxilato (eixo x da molécula). Aparentemente, os substituintes “extremos” são os que definem o maior ou menor deslocamento da nuvem eletrônica, sendo que a sequência 2X1, sendo X igual à posição 1 ou 2 do substituinte periférico, é a que apresenta o maior deslocamento, enquanto a sequência 1X2 apresenta deslocamento para o azul. As sequências 1X1 e 2X2 são as que apresentam deslocamentos batocrômicos com valores intermediários.

Para os compostos em estudo, as configurações majoritárias nas transições  $Q_x$  e  $Q_y$  são respectivamente HOMO→LUMO e HOMO→LUMO+1, ambas com pesos superiores a 94% (Tabela 7). Os orbitais correspondentes para o isômero 111 (2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)) estão representados a seguir. Os orbitais moleculares dos demais isômeros, associados a estas transições, estão representados na Figura 45.

**Figura 45** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 111 (2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)).



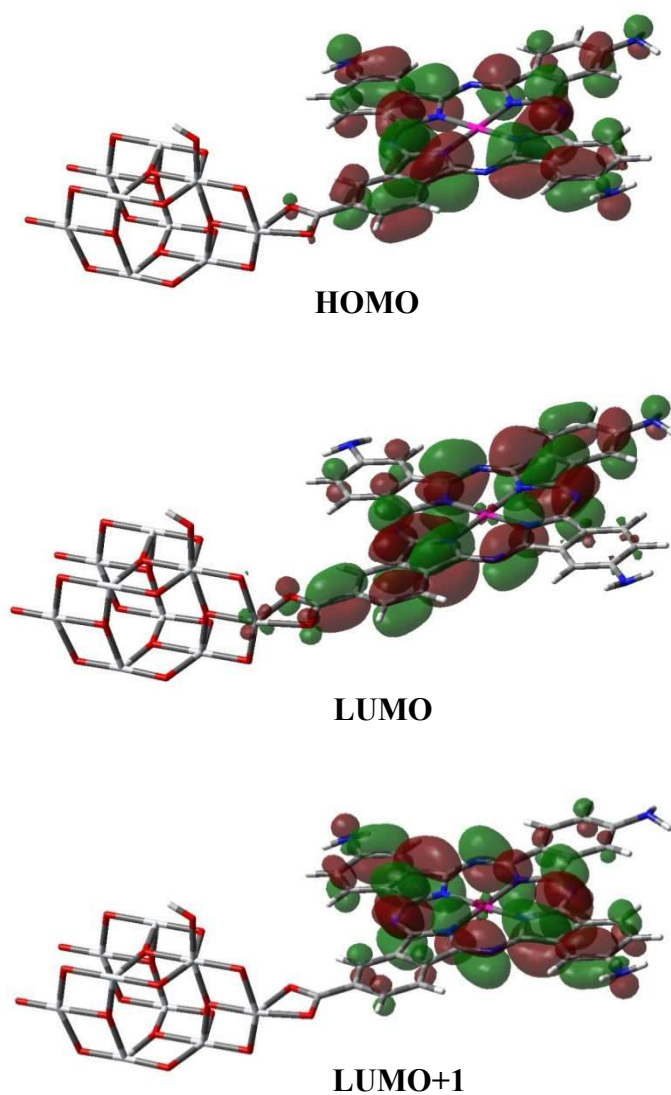
Em todos os isômeros, o HOMO está integralmente localizado nos macrociclos e grupos periféricos, sem qualquer participação do Zn(II). Uma participação discreta dos orbitais atômicos (OA)  $3d_{yz}$  e  $3d_{xz}$  do Zn(II), é observada, respectivamente no LUMO e no LUMO+1, relacionada à transição  $\pi, \pi^*$ . É importante ressaltar que a participação estimada do OA  $3d_{yz}$  na distribuição eletrônica do LUMO é de apenas 0,23%. Para outros isômeros, o nível de participação é praticamente o mesmo, variando entre 0,22 e 0,24%, com os macrociclos e grupos periféricos responsáveis pela porcentagem restante, Tabela 7.

**Tabela 7** – Participação do orbital atômico  $3d_{yz}$  Zn(II), dos grupos carboxilato e macrociclo e da Anatase, na população do LUMO, na transição  $\pi, \pi^*$ , para as ftalocianinas assimétricas sintetizadas, ftalocianina de Zinco(II), e para o complexo (FtZn)<sub>A</sub>-111-Anatase.

| Isômero     | Participação (%) |             |            |         |
|-------------|------------------|-------------|------------|---------|
|             | Zinco            | Carboxilato | Macrociclo | Anatase |
| 111-Anatase | 0,22             | 3,22        | 95,52      | 1,04    |
| 111         | 0,23             | 1,74        | 98,03      | _____   |
| 112         | 0,21             | 1,55        | 98,24      | _____   |
| 121         | 0,24             | 1,77        | 97,99      | _____   |
| 122         | 0,22             | 1,67        | 98,11      | _____   |
| 211         | 0,22             | 1,76        | 98,02      | _____   |
| 212         | 0,22             | 1,40        | 98,38      | _____   |
| 221         | 0,23             | 1,92        | 97,85      | _____   |
| 222         | 0,22             | 1,64        | 97,92      | _____   |
| FtZn        | 0,31             |             | 99,69      | _____   |

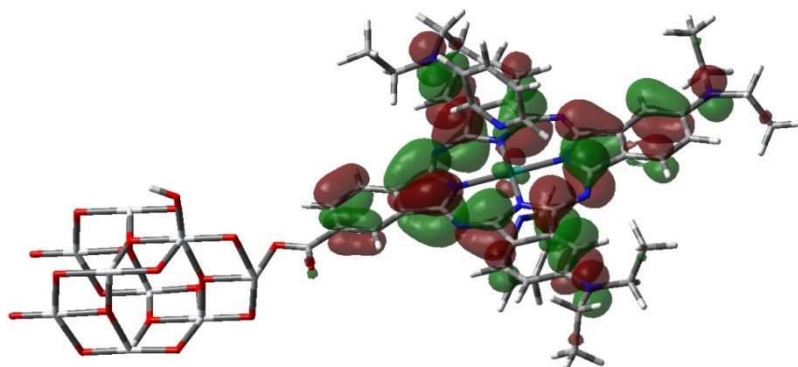
Observa-se ainda, no LUMO das (FtZn)<sub>A</sub> em solução, que o deslocamento da densidade eletrônica induz um discreto aumento da densidade eletrônica sobre os oxigênios. Este efeito é mais notável quando estas ftalocianinas são ancoradas a um fragmento de Anatase, Figura 46, onde o efeito *push-pull* aparenta ser melhorado, o que pode ser constatado na Tabela 7. Observa-se, no LUMO da (FtZn)<sub>A</sub>-111 ancorada à Anatase ((FtZn)<sub>A</sub>-111-Anatase)), um deslocamento da densidade eletrônica, com 1,04% da densidade sobre o OA  $3d_{xy}$  do titânio adjacente ao grupo carboxílico, e 95,52% sobre o macrociclo. A participação do Zn(II) permaneceu praticamente inalterada (0,22%). Sobre o grupo carboxílico, a densidade estimada aumentou de 1,74% na (FtZn)<sub>A</sub>-111 em solução, para 3,22% na (FtZn)<sub>A</sub>-111-Anatase. O deslocamento observado para a densidade eletrônica sugere a ocorrência de uma discreta transferência de carga fotoinduzida (TCFI) da ftalocianina para a Anatase.

**Figura 46** - Representação dos principais OM nas configurações responsáveis pelas transições eletrônicas associadas à banda Q (HOMO, LUMO e LUMO+1) no isômero 111, ancorada em um fragmento de anatase.

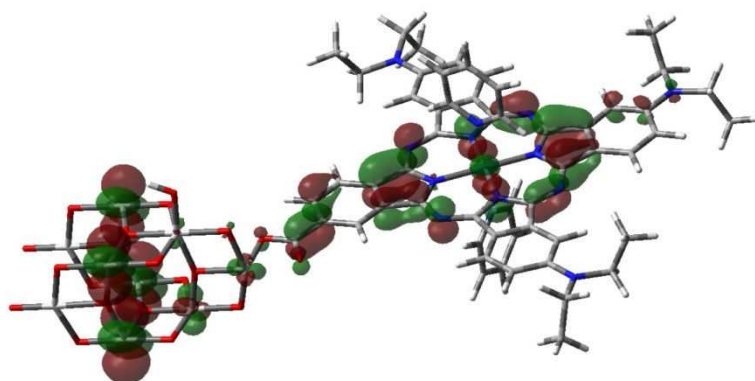


Por outro lado, estudo recente que segue em paralelo a este trabalho, envolvendo ftalocianinas assimétricas *push-pull* de diferentes metais de transição, dentre os quais Ru(II) e Fe(II), ancoradas à Anatase, sugerem por exemplo, que os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  tanto do Ru(II) como do Fe(II) são decisivos para a ocorrência de transferência de carga fotoinduzida (TCFI) dessas ftalocianinas para a Anatase, apresentando um percentual expressivo de participação tanto no LUMO como no LUMO+1 (Figura 47).

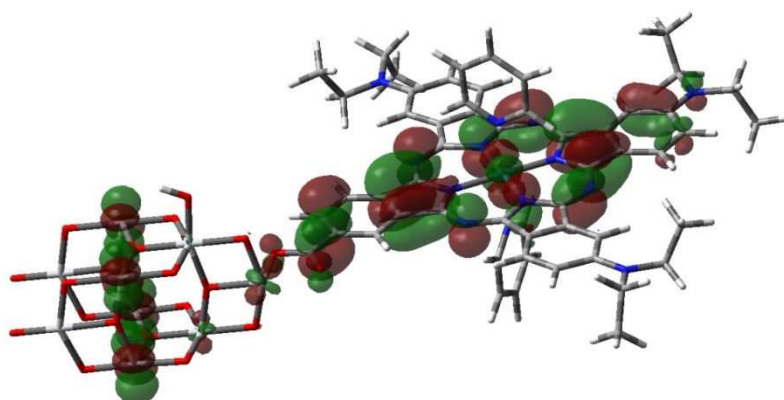
**Figura 47** - Representação dos OM HOMO, LUMO e LUMO+1 (OM majoritários nas configurações responsáveis pela banda Q), de uma Ftalocianina de Rutênio(II) assimétrica ancorada a um fragmento de Anatase.



**HOMO**



**LUMO**



**LUMO+1**

Com base nesta informação, ainda parcial, é muito provável que uma transferência de carga fotoinduzida (TCFI) bem-sucedida dependa mais das

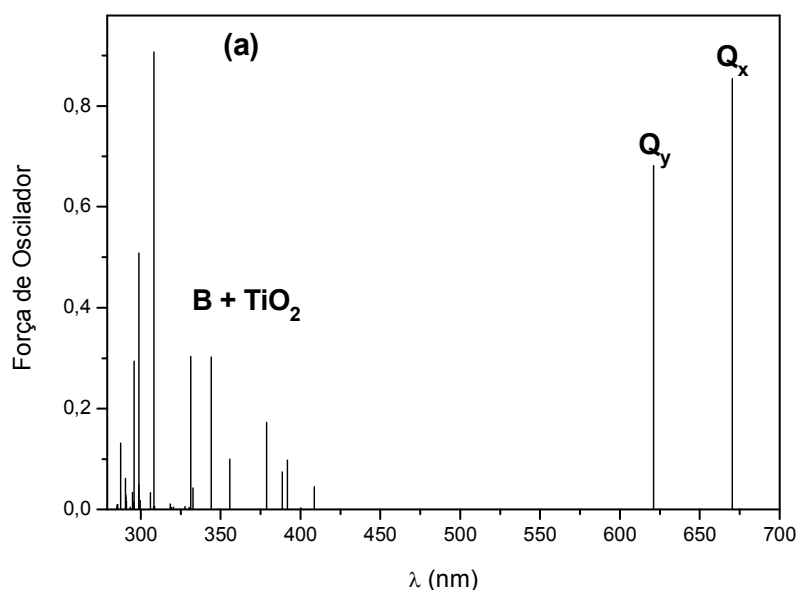
características eletrônicas do íon metálico central que dos substituintes periféricos doadores.

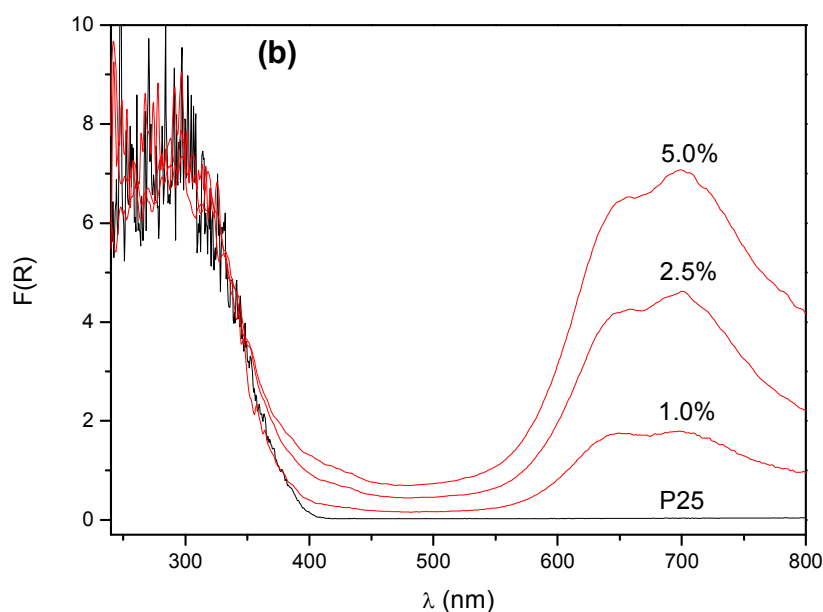
#### 4.8.3 Espectros de excitação eletrônica para complexos (FtZn)<sub>A</sub>-Anatase

Analogamente ao encontrado para as (FtZn)<sub>A</sub> em solução, o HOMO da (FtZn)<sub>A</sub>-111-Anatase, Figura 46, está integralmente localizado sobre o macrociclo, sem qualquer participação do Zn(II), que ocorre nos OM LUMO e LUMO+1 (respectivamente, os OA 3d<sub>yz</sub> e 3d<sub>xz</sub>).

Mesmo com a participação dos estados permitidos envolvendo TiO<sub>2</sub> e (FtZn)<sub>A</sub> que ocorrem abaixo de 400 nm, o espectro de excitação eletrônica teórico do complexo (FtZn)<sub>A</sub>-111-Anatase, Figura 48 (a), mantém uma boa similaridade com o exibido pela (FtZn)<sub>A</sub>-111 livre, Figura 44. Apesar disso, um aumento expressivo na diferença de energia entre Q<sub>x</sub> e Q<sub>y</sub>, próxima de 43%, pode ser vislumbrado neste complexo, com um expressivo desvio da transição Q<sub>y</sub> para o azul. Em contraste, Q<sub>x</sub> praticamente não sofre variação na energia de transição, em boa concordância com os dados experimentais.

**Figura 48** - (a) Espectro de excitação eletrônica teórico para a (FtZn)<sub>A</sub>-111 ancorada a um fragmento de Anatase, em DMSO. (b) Espectros de reflectância difusa experimental (F(R)) para o TiO<sub>2</sub>(P25) e compósitos TiO<sub>2</sub>(FtZn)<sub>A</sub>, com 1,0, 2,5 e 5,0% m/m de (FtZn)<sub>A</sub>.





Uma estimativa das energias de band gap feitas para essas espécies, usando o método indireto (Função de Kubelka-Munk), revela para o P25 um valor igual a 3,16 eV, muito próximo ao reportado na literatura (FRANÇA et al., 2016), e, 3,14, 2,94 e 2,74 eV, para os compostos, com respectivamente 1,0; 2,5 e 5,0% m/m da metaloftalocianina.

Como mostra os espectros F(R), Figura 48 (b), o ancoramento da (FtZn)<sub>A</sub> à superfície da Anatase resulta em um material com características espectrais diferentes das encontradas nos materiais de partida (veja o espectro F(R) de TiO<sub>2</sub>P25 e o espectro UV-Vis de (FtZn)<sub>A</sub>, Figura 49). Como sugerem os dados teóricos apresentados e discutidos acima, a banda larga compreendendo a região entre 550 e 800 nm, com dois máximos de absorção, um a 653 e o outro a 701 nm, Figura 48 (b), deve-se principalmente à banda Q da (FtZn)<sub>A</sub>, com uma contribuição discreta de orbitais atômicos 3d<sub>xz</sub> e 3d<sub>yz</sub> do titânio.

Com base em resultados prévios sobre as consequências da associação, por adsorção física, da FtZn (II) e TiO<sub>2</sub>P25 (MACHADO et al., 2003; MACHADO et al., 2008; OLIVEIRA et al. 2012; FRANÇA et al., 2016), era de se esperar que o ancoramento dessas ftalocianinas ao TiO<sub>2</sub> pudesse favorecer, via TCFI, a população eletrônica na banda de condução do semiconductor, melhorando sua ação fotocatalítica, o que não se confirmou, como sugerem os cálculos e alguns ensaios não apresentados. Apesar disso, estudos teóricos em andamento sugerem que outros metais de transição

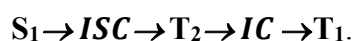
com características eletrônicas bem específicas, podem tornar esse processo viável. Por outro lado, em processos redutivos tais como o que envolve a produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>, a participação de um metal nobre como cocatalisador é fundamental (YANG et al., 2013; XING et al., 2014; OLIVEIRA, 2015). Usando esta estratégia, foi possível obter um aumento bastante expressivo na taxa de produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> usando Ftalocianina de Zinco(II) adsorvida ao TiO<sub>2</sub> P25 (OLIVEIRA, 2015).

Por outro lado, sabe-se da capacidade do Zn(II) e outros metais pesados em induzir o acoplamento spin-órbita em complexos ou outros sistemas moleculares. (TURRO, RAMAMURTHY, SCAIANO, 2010; ALBERTO et al., 2015), favorecendo a ocorrência de cruzamento intersistemas (ISC), e a possibilidade de fotossensibilização da produção de oxigênio singlete <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>.

#### 4.9 Geração de oxigênio singlete

Os resultados sugerem que a mistura de isômeros em estudo sensibiliza a geração de oxigênio singlete (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) com boa eficiência, embora os valores de rendimento quântico (Φ<sub>Δ</sub>) estimados sejam sistematicamente menores que os relatados na literatura para a FtZn em solventes puros (OGUNSIPE et al., 2003; GÜLŞAH et al., 2014), com exceção do valor estimado em tolueno (0,65), cerca de 12% maior que o reportado para a FtZn (GÜLŞAH et al., 2014).

De forma similar às evidências experimentais, as energias de excitação singlete-singlete e singlete-triplete obtidas a partir de cálculos de TDDFT também sugerem a habilidade destes compostos em sensibilizar a produção de oxigênio singlete (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>). A análise dos orbitais moleculares e estados envolvidos na conversão singlete/triplete, Tabela 8, sugere que estes isômeros podem ter o estado T<sub>1</sub> preenchido via cruzamento entre sistemas (do inglês *intersystem crossing*, ISC), de acordo com o esquema a seguir:



Esse processo é favorecido tanto pela diferença de simetria orbital entre S<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>, Figura 50, como pela diferença de energia entre esses estados, mais que suficiente para impedir a reversão do cruzamento entre sistemas, em conformidade com o sugerido por El Sayed (1963). Comportamento similar é esperado para os complexos (FtZn)<sub>A</sub>-Anatase. Por exemplo, para o complexo 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de

Zinco(II)/Anatase, as energias dos estados vizinhos ao  $S_1$ , assim como as simetrias orbitais seguem a mesma tendência observada para as ftalocianinas em estudo:

$E(S_1)$ : 1,8498 eV (é majoritariamente HOMO  $\rightarrow$  LUMO)

$E(T_1)$ : 0,5882 eV (é majoritariamente HOMO  $\rightarrow$  LUMO)

$E(T_2)$ : 0,7147 eV (é majoritariamente HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1)

$E(T_3)$ : 2,4504 eV

$\Delta E(S_1, T_2) = 1,1351$  eV

Pode-se notar pelos dados dispostos na Tabela 8 que a energia correspondente ao estado  $T_1$  não sofre grande alteração da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco II) para a 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)/Anatase.

No concernente à simetria orbital para as moléculas em solução, a partir de cálculos usando o funcional CAM-B3LYP, para a 2-carbóxi,9,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II), por exemplo, o estado  $T_2$  é constituído pelas seguintes configurações (e seus respectivos pesos),

HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1 (92,8%)

HOMO  $\rightarrow$  LUMO (4,5%)

HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO (2,7%)

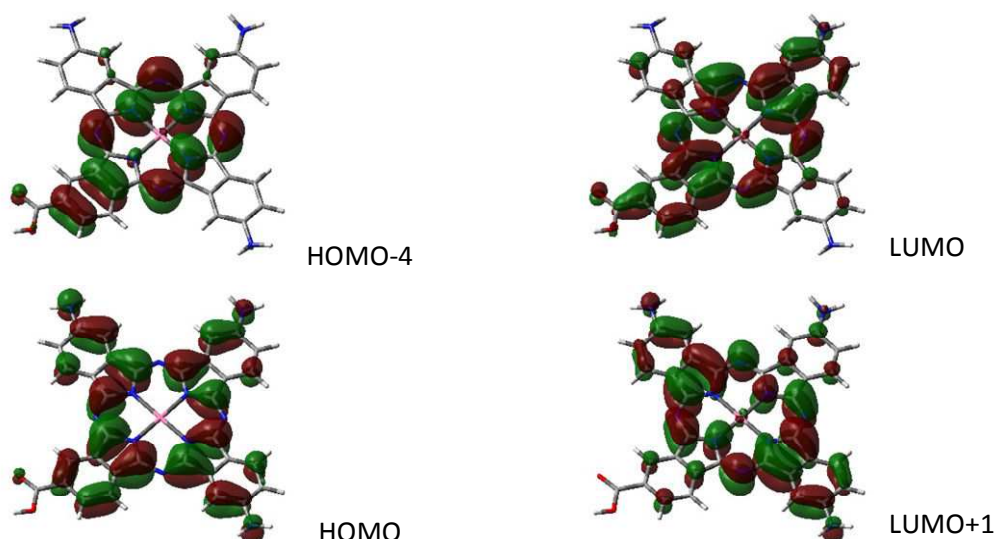
Enquanto que para o estado  $S_1$ , temos,

HOMO  $\rightarrow$  LUMO (97,2%)

HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO (2,8%)

Como se pode constatar, a combinação de configurações que origina o estado  $T_2$  é totalmente diversa da que dá origem ao estado  $S_1$ , garantindo que os estados possuem simetrias orbitais bem diferentes. No que concerne à diferença de energia,  $\Delta E(S_1, T_2) = 1,17$  eV (113,02 kJ.mol<sup>-1</sup>). A Figura 49 apresenta os orbitais moleculares cujas combinações dão origem às configurações apresentadas acima.

**Figura 49** - Orbitais moleculares relacionados aos estados  $S_1$  e  $T_2$  para a 2-carbóxi,9,17,23-triaminoftalocianina de Zinco(II)



As energias de excitação singlete-triplete, em geral, são sistematicamente subestimadas pelos métodos baseados na DFT (SILVA-JUNIOR et al., 2008; JACQUEMIN, MENNUCCI, ADAMO, 2011). Por exemplo, usando o funcional CAM-B3LYP combinado ao conjunto de bases DZP-DKH, obtém-se uma energia de 0,473 eV (2619,23 nm; 45,64 kJ.mol<sup>-1</sup>) para o estado  $T_1$  da FtZn, um valor cerca de 0,50 eV menor que o mínimo necessário para converter, por transferência de energia, o  $^3O_2$  ( $^3\Sigma_g$ ) em  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ), tomando como referência o valor experimental da energia associada à fosforescência do  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) – 1,127 eV (1100 nm) (SAVOLAINEN et al., 2008).

Uma abordagem DFT bastante promissora é a DFT/MRCI (SILVA-JUNIOR et al., 2008), que usa funcionais duplo híbridos, como é o caso do B2PLYP (GRIMME, EHRLICH, GOERIGK, 2011). Na comparação com a abordagem empregando o funcional CAM-B3LYP, os cálculos TDDFT usando o funcional B2PLYP combinado ao conjunto de bases relativísticas DKH-def2-TZVP resultam em orbitais moleculares similares, e as energias dos estados envolvidos descrevem de forma similar a tendência esperada ( $\Delta E(S_1, T_2) = 0,94$  eV; 90,7 kJ.mol<sup>-1</sup>). O mais surpreendente, ainda, é a energia calculada para o estado  $T_1$ : – 0,905 eV um valor compatível com uma capacidade de fotossensibilização da formação de  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) por parte dessas ftalocianinas assimétricas. A tabela a seguir apresenta as energias relativas ao estado  $T_1$  obtidas por ambas as

abordagens, assim como também o valor estimado para a diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_2$  ( $\Delta E(S_1, T_2)$ ), para cada uma das ftalocianinas assimétricas que podem ter sido formadas durante a síntese.

**Tabela 8** - Diferenças de energia entre  $S_1$  e  $T_2$  e energia do  $T_1$  calculadas para as ftalocianinas assimétricas, usando CAM-B3LYP e B2PLYP.

| Ftalocianina | $\Delta E(S_1, T_2)/\text{eV}$ |        | $E(T_1)/\text{eV}$ |        |
|--------------|--------------------------------|--------|--------------------|--------|
|              | CAM-B3LYP                      | B2PLYP | CAM-B3LYP          | B2PLYP |
| 111          | 1,238                          | 0,999  | 0,511              | 0,972  |
| 112          | 1,201                          | 0,869  | 0,646              | 1,068  |
| 121          | 1,172                          | 0,940  | 0,406              | 0,905  |
| 122          | 1,175                          | 0,928  | 0,618              | 1,035  |
| 211          | 1,272                          | 1,108  | 0,315              | 0,903  |
| 221          | 1,266                          | 1,082  | 0,280              | 0,867  |
| 222          | 1,263                          | 1,016  | 0,495              | 0,964  |
| 212          | 1,338                          | NC*    | 0,266              | NC*    |

\*Valor não calculado porque, mesmo após diferentes tentativas, o cálculo não convergiu.

O funcional B2PLYP combina o termo de troca exato de Hartree-Fock com um termo de correlação tipo MP2, o que torna a abordagem muito superior à encontrada em outros funcionais modernos. O grande problema dessa abordagem é o seu elevado custo computacional. Usando esta abordagem DFT/MRCI, a  $E(T_1)$  estimada tanto para a FtZn em DMSO como para as  $(\text{FtZn})_A$ , é bem consistente com o esperado para fotossensibilizadores, como discutido anteriormente. Por fim, cabe ressaltar que para a FtZn, o valor calculado para a  $E(T_1)$  usando essa abordagem é 0,993 eV.

## 5 CONCLUSÕES

Uma metodologia foi proposta para a síntese de novas ftalocianinas de Zinco(II) do tipo A<sub>3</sub>B. O melhor caminho foi via ciclotetramerização usando anidrido nitroftálico como precursor, e o anidrido 1,2,4-tricarboxílicobenzeno, tendo como *template* o Zinco(II). Uma segunda etapa foi necessária, no sentido de reduzir os substituintes nitro para obtenção da 2-carbóxi,8,15,22-triaminoftalocianina de Zinco(II) e da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II), e seus isômeros, descritas pela primeira vez neste estudo.

A caracterização de ambas as ftalocianinas de Zinco(II) assimétricas foi possível mediante medidas espectroscópicas nas regiões do UV-Vis, IV e RMN <sup>1</sup>H, e por medidas espectrométricas de EM e TG/DTA. Os espectros eletrônicos das metaloftalocianinas tetrassubstituídas foram obtidos em DMSO. Observou-se que os máximos de absorção da banda Q de cada um dos compostos (4-8) encontravam-se deslocados para menores energias, na comparação com a Ftalocianina de Zn(II).

Através das análises por CLAE foi possível observar três dos oito possíveis isômeros da 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco(II), evidenciando a semelhança entre esses isômeros e a dificuldade de separação. Através de cálculos teóricos realizados para cada isômero, foi observada uma grande similaridade de polaridades entre eles.

No que concerne à possibilidade dessas ftalocianinas mediarem uma transferência de carga fotoinduzida para um semicondutor, os estudos teóricos, por TDDFT, sugerem que no orbital LUMO dessas ftalocianinas (orbital molecular associado à banda Q) ocorre apenas um discreto aumento na densidade eletrônica sobre os oxigênios do grupo carboxílico. Este é sensivelmente melhorado quando essas ftalocianinas são ancoradas a um fragmento de Anatase. Ou seja, ocorre apenas um discreto deslocamento da densidade eletrônica para o TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, as energias de excitação singleto-triplete, estimadas a partir de cálculos TDDFT, sugerem uma eficiente população do estado tripleto (T<sub>1</sub>) tanto para essas ftalocianinas em solução, como para as ancoradas à Anatase, revelando, com base nas energias estimadas, a possibilidade dessas espécies sensibilizarem a geração de oxigênio singleto (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), o que é evidenciado experimentalmente para essas ftalocianinas em solução. Isto abre a possibilidade de aplicação dessas ftalocianinas, associadas ou não a óxidos semicondutores, tanto em processos fotocatalíticos como em terapia fotodinâmica. A

despeito disso, estudos teóricos em andamento sugerem que a inserção do grupo dimetilamino e a utilização de outros metais de transição (Ru(II) e Fe(II) por exemplo), ancorados à Anatase, tornam plenamente viável a ocorrência de transferência de carga fotoinduzida (TCFI) dessas ftalocianinas para a Anatase.

## **6 Propostas para trabalhos futuros**

O trabalho efetuado até o momento abre um horizonte promissor na área de síntese de fotossensibilizadores e seu ancoramento em semicondutores para aplicações em diversos nichos tecnológicos, em particular a conversão de energia solar. Trabalhos futuros poderão envolver o emprego das metodologias utilizadas nessa Tese, no estudo de outros sistemas. A quantificação de outros parâmetros, importantes para a definição da eficiência de células solares de corante, é outro caminho que deve ser trilhado. Alternativas como o uso do metal rutênio é um caminho a ser considerado e analisar grupos doadores e aceptores mais eficientes, além das posições em que o corante se ancora na superfície do  $\text{TiO}_2$ , são linhas passíveis de serem seguidas adiante.

## REFERÊNCIAS

- ABDURRAHMANOGLU, S.; CANLICA, M.; MACK, J.; NYOKONG, T. Pyridone substituted phthalocyanines: photophysico-chemical properties and TDDFT calculations. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 21, p. 1-7, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S1088424617500730>
- ACHAR B. N.; LOKESH K. S.; FOHLEN G. M.; MOHAN KUMAR T. M. Characterization of cobalt phthalocyanine sheet polymer by gas chromatography mass spectrometry on its pyrolysis products. **Reactive & Functional Polymers**, v. 63, p. 63-69, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.02.007>
- ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845-856, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2CS35394F>
- AI, X.; LIN, J.; CHANG, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, X.; QIN, G. Phase modification of copper phthalocyanine semiconductor by converting powder to thin film. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 788-792, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.146>
- AKTAŞ, A.; ACAR, I.; BIYIKLIOĞLU, Z.; SAKA, E. T.; KANTEKIN, H. Synthesis, electrochemistry of metal-free, copper, titanium phthalocyanines and investigation of catalytic activity of cobalt, iron phthalocyanines on benzyl alcohol oxidation bearing 4-{2-[3-trifluoromethyl]phenoxy}ethoxy} groups. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 212-220, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.10.022>
- AKTINS, P. W.; SHRIVER, D. F. Os elementos do grupo 16. In: \_\_\_\_\_ **Química inorgânica**, 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 398-421.
- ALBERTO, M. E.; SIMONE, B. C.; MAZZONE, G.; SICILIA, E.; RUSSO, N. The heavy atom effect on Zn(II) phthalocyanine derivatives: a theoretical exploration of the photophysical properties, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 23595-23601, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP03833B>
- ALEV, O.; ŞENNIKC, E.; KİLİNC, N.; ÖZTÜRK, Z. Z. Gas sensor application of hydrothermally growth TiO<sub>2</sub> nanorods. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 1162-1165, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>
- ANNAN, K. Water hazard risks. **UN. NY: UN.**, v. 1, p. 1-8, 2005.
- ARIBAL, A.; ORMAN, E. B.; SALAN, U.; ÖZKAYA, A. R.; BULUT, M. Novel peripherally and non-peripherally 6-oxyflavone substituted metal-free, zinc(II) and cobalt(II) phthalocyanines: electrochemical and in situ spectroelectrochemical properties. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 22, p. 1-12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S1088424618500232>
- ASBURY, J. B.; HAO, E.; WANG, Y.; GHOSH, H. N.; LIAN, T. Ultrafast electron transfer dynamics from molecular adsorbates to semiconductor nanocrystalline thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 20, p. 4545-4557, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp003485m>

BANERJEE, S.; GOPAL, J.; MURALEEDHARAN, P.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. **Current Science**, v. 90, n. 10, p. 1378-1383, 2006.

BECHTOLD, I. H.; ECCHER, J.; FARIA, G. C.; GALLARDO, H.; MOLIN, F.; GOBO, N. R. S.; DE OLIVEIRA, K. T.; VON SEGGERN, H. New columnar Zn-phthalocyanine designed for electronic applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 13554-13560, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp307825u>

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>

BEEBY, A.; FITZGERALD, S.; STANLEY, C. F. Protonation of tetrasulfonated zinc phthalocyanine in aqueous acetonitrile solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 74, n. 4, p. 566-569, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)0740566POTZPI2.0.CO2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)0740566POTZPI2.0.CO2)

BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6TC00800C>

BESSHO, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; YEH, C. Y.; DIAU, E. W. G.; GRÄTZEL, M. Highly efficient mesoscopic dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor-substituted porphyrins. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 6646-6649, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201002118>

BINKLEY, R. W.; BINKLEY, E. R. **Radical reactions of carbohydrates**: structure and reactivity of carbohydrate radicals. v. 1, 2013. 292 p.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$ ) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.555805>

CAMILETTI, G. G.; CANAL NETO, A.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. Augmented gaussian basis sets of double and triple zeta valence qualities for the atoms K and Sc-Kr: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular electric properties. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 910, n. 1, p. 122-125, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.06.024>

CHANG, Y. C.; WANG, C. L.; PAN, T. Y.; HONG, S. H.; LAN, C. M.; KUO, H. H.; LO, C. F.; HSU, H. Y.; LIN, C. Y.; DIAU, E. W. A strategy to design highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications - Royal Society of Chemistry**, v. 47, p. 8910-8912, 2011.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Textile dyes: dyeing process and environmental

impact. In: GÜNEY, M. (Ed.). **Eco-Friendly textile dyeing and finishing**. Rijeka: InTech, 2013. p. 151-176. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/53659>

CHIBA, Y.; ISLAM, A.; WATANABE, Y.; KOMIYA, R.; KOIDE, N.; HAN, L. Y. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11,1%. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 2, p. 25-28, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L638>

CID, J. J.; YUM, J. H.; JANG, S. R.; NAZEERUDDIN, M. K.; FERRERO, E. M.; PALOMARES, E.; KO, J.; GRÄTZEL, M.; TORRES, T. Molecular cosensitization for efficient panchromatic dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 44, p. 8358-8362, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200703106>

CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, v. 8, n. 2, p. 75-97, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>

CLAYDEN, J.; GEEVES, N.; WARREN, S. **Organic chemistry**. 2. ed. Cambridge: Oxford University Press, 2012. p. 1019-1050.

CONG, F. D.; NING, B.; DU, X. G.; MA, C. Y.; YU, H. F.; CHEN, B. Facile synthesis, characterization and property comparisons of tetraaminometallophthalocyanines with and without intramolecular hydrogen bonds. **Dyes and Pigments**, v. 66, n. 2, p. 149-154, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.09.016>

CONTI, J.; DIFENDERFER, J.; LAROSE, A.; TURNURE, J. T.; WESTFALL, L. **International Energy Outlook 2016: with projections to 2040**. Washington: U.S. Energy Information, 2016. 276 p. Disponível em: <https://doi.org/10.2172/1296780>

COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, p. 669-681, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.10189>

DAIMON, T.; HIRAKAWA, T.; KITAZAWA, M.; SUETAKE, J.; NOSAKA, Y. Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 169-175, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.012>

DARBANDI, M.; DICKERSON, J. H. Nanoscale engineering of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Evolution of the shape, phase, morphology, and facet orientation. **Materials Letters**, v. 180, p. 212-218, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.109>

DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chemical Reviews**, v. 86, n. 4, p. 681-696, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00074a002>

DEMIRBAŞ, U.; KOBAKB, R. Z. U.; AKÇAYC, H. T.; ÜNLÜERA, D.; KOCAD, A.; ÇELİKA, F.; KANTEKINA, H. Synthesis, characterization, electrochemical and

spectroelectrochemical properties of novel peripherally tetra-1,2,4-triazole substituted phthalocyanines. **Synthetic Metals**, v. 215, p. 68-76, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.02.004>

DE PAULA, R. **Novos derivados porfirínicos: síntese e avaliação de propriedades catalíticas**. 2009. 260 f. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro.

ERDEM, S. S.; NESTEROVA, I. V.; SOPER, S. A.; HAMMER, R. P. Solidphase synthesis of asymmetrically substituted AB<sub>3</sub>-type phthalocyanines. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, p. 5003-5007, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jo800536v>

FENG, H. J.; ZHANG, M. H.; YU, L. Y. E. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis a-General**, v. 413, p. 238-244, 2012.

FLAK, D.; YATEB, L.; NOWACZYK, G.; JURGA, S. Hybrid ZnPc@TiO<sub>2</sub> nanostructures for targeted photodynamic therapy, bioimaging and doxorubicin delivery. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 1072-1085, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.107>

FORNELI, A.; PLANELLIS, M.; SARMENTERO, M. A.; MARTINEZ-FERRERO, E.; O'REGAN, B. C.; BALLESTER, P.; PALOMARES, E. J. The role of para-alkyl substituents on meso-phenyl porphyrin sensitised TiO<sub>2</sub> solar cells: control of the e<sub>TiO2</sub>/electrolyte<sup>+</sup> recombination reaction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 1652-1658, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b717081e>

FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; SILVA, T. A.; BORGES, K. A.; SILVA, V. M.; PATROCÍNIO, A. O. T.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Efficient mineralization of paracetamol using the nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Zn(II) phthalocyanine as photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 7, p. 1094-1102, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160007>

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGILIO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**. 2013. [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com)

- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- GALOPPINI, E. Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 1283-1297, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.016>
- GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D. Environmental implications of hydroxyl radicals (<sup>•</sup>OH). **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13051-13092, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474-477, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85335-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85335-5)
- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/35104607>
- GRÄTZEL, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 365, p. 993-1005, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1963>
- GRIMME, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 034108-034124, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2148954>
- GRIMME, S.; NEESE, F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, p. 154116-154134, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2772854>
- GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456-1465, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- GÜLŞAH, G.; GÜLNUR, K. K.; ERDOĞMUŞ, A.; GÜL, A.; AVCIATA, U. Photophysical, photochemical, and BQ quenching properties of zinc phthalocyanines with fused or interrupted extended conjugation. **Journal of Chemistry**, v. 2014, 11 p., 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/435834>
- GUO, X.; LI, Q.; ZHANG, M.; LONG, M.; KONG, L.; SHOU, Q.; SHAO, H.; HU, W.; WEI, T. Enhanced photocatalytic performance of N-nitrosodimethylamine on TiO<sub>2</sub> nanotube based on the role of singlet oxygen. **Chemosphere**, v. 120, p. 521-526, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.002>
- GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Physical Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900356p>

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. Dover: New York, USA, 1989.

HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Superoxide ion: generation and chemical implications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 5, p. 3029-3085, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407>

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; DISDIER, J.; LEHAUT, C.; MALATO, S.; BLANCO, J. New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, n. 4, p. 281-294, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00265-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00265-X)

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

HOSHI, T.; KOBAYASHI, N. Spectroscopic and structural properties of phthalocyanines deduced from their frontier molecular orbitals (MOs) and MO calculations. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 345, p. 31-41, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.020>

HUANG, Z.; ZHENG, B.; ZHU, S.; YAO, Y.; YE, Y.; LU, W.; CHEN, W. Photocatalytic activity of phthalocyanine-sensitized TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> microparticles irradiated by visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 25, p. 148-152, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.014>

**Hydrosol**. Disponível em: [www.hydrosol-project.org](http://www.hydrosol-project.org). Acessado em: nov. 2017.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 3, p. 189-218, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal3010189>

INO, D.; WATANABE, K.; TAKAGI, N.; MATSUMOTO, Y. Electron transfer dynamics from organic adsorbate to a semiconductor surface: zinc phthalocyanine on TiO<sub>2</sub>(110). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 38, p. 18018-18024, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp052078d>

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito**: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. Araraquara: Giz editorial, 2004. 96 p.

JACQUEMIN, D.; BENEDETTA MENNUCCI, B.; ADAMO, C. Excited-state calculations with TDDFT: from benchmarks to simulations in complex environments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 38, p. 16987-16998, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1cp22144b>

JAISWAL, R.; BHARAMBE, J.; PATEL, N.; DASHORA, A.; KOTHARI, D. C.; MIOTELLO, A. Copper and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 168, p. 333-341, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.053>

JIA, H.; YAO, Y.; ZHAO, J.; GAO, Y.; LUO, Z.; DU, P. A novel two-dimensional nickel phthalocyanine-based metal-organic framework for highly efficient water oxidation catalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 1188-1195, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7TA07978H>

JIANBO, L.; YU, Z.; FUQUN, Z.; FUSHI, Z.; YINGWU, T.; XINQI, S. Effects of protonation and deprotonation on phthalocyanines's spectra. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 12, n. 03, p. 202-207, 1996.

JIANG, Z.; SHAO, J.; CHEN, M.; WANG, J.; JIA, L. A novel SPE-HPLC method for simultaneous determination of selected sulfonated phthalocyanine zinc complexes in mouse plasma following cassette dosing. **The Royal Society of Chemistry**, v. 138, n. 15, p. 4385-4392, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3an00744h>

JIN, C. Y.; LIU, B.; LEI, Z. X.; SUN, J. M. Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0790-x>

JONO, R.; FUJISAWA, J.; SEGAWA, H.; YAMASHITA, K. Theoretical study of the surface complex between TiO<sub>2</sub> and TCNQ showing interfacial charge-transfer transitions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n.10, p. 1167-1170, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jz200390g>

JORGE, F. E.; CANAL NETO, A.; CAMILETTI, G. G.; MACHADO, S. F. Contracted gaussian basis sets for douglas-kroll-hess calculations: estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 064108-064114, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3072360>

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The porphyrin handbook phthalocyanines: properties and materials**. 17 ed. Burlington: Editora Academic Press, 2003.

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. Phthalocyanines: properties and materials. **The porphyrin handbook**. 17 ed. San Diego: Editora Academic Press, 2017.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, p. 347-414, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00189-1)

KANAPARTHI, R. K.; KANDHADI, J.; GIRIBABU, L. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: recent advances. **Tetrahedron**, v. 68, n. 40, p. 8383-8393, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.06.064>

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite

nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2050-2060, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm903472p>

KHAN, M.; CAO, W.; LI, J.; ZAMAN, M. I.; MANAN, A. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 18, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0217979214501124>

KIM, K.; JORDAN, K. D. Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 40, p. 10089-10094, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100091a024>

KIM, S.; KWANG, G. Increased catalytic activity of iron phthalocyanine on the electrochemical nitrite reduction upon heat-treatment probed by x-ray absorption fine structure. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 25-26, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2002.23.1.025>

KIM, H.; KIM, W.; MACKEYEV, Y.; LEE, G.; KIM, H.; TACHIKAWA, T.; HONG, S.; LEE, S.; KIM, J.; WILSON, L.; MAJIMA, T.; ALVAREZ, P.J.J.; CHOI, W.; LEE, J.; Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: tin porphyrin versus C<sub>60</sub> aminofullerene systems. **Environmental Science and technology**, v. 46, p. 9606-9613, 2012.

KROON, J. M.; BAKKER, N. J.; SMIT, H. J. P.; LISKA, P.; THAMPI, K. R.; WANG, P.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M.; HINSCH, A.; HORE, S.; WURFEL, U.; SASTRAWAN, R.; DURRANT, J. R.; PALOMARES, E.; PETTERSSON, H.; GRUSZECKI, T.; WALTER, J.; SKUPIEN, K.; TULLOCH, G. E. Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 15, n. 1, p. 1-18, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pip.707>

KRUMOVA, K.; COSA, G. Overview of reactive oxygen species. In: NONELL, S.; FLORS, C. (Org.) **Singlet oxygen**: applications in biosciences and nanosciences. Editors:.. Cambridge: Royal Society of Chemistry, v. 1, 2016. p. 1-21. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/9781782622208>

KUMAR, M.; SONI, K.; YADAV, G. D.; SINGH, S.; DEKA, S. Surfactant directed Ag<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> alloy nanoparticle catalysed synthesis of aromatic azo derivatives from aromatic amines. **Applied Catalysis A: General**, v. 525, n. 5, p. 50-58, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.039>

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

MACK, C. C.; HALL, T. W. The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support. **Tetrahedron Letters**, v. 23, n. 30, p. 3023-3026, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)87523-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)87523-1)

LEVINE I. N. **Quantum chemistry**. 4. ed. New Jersey: Prentice-Hall International Inc. 1991. 629 p.

LI, C.; YUM, J.-H.; MOON, S.-J.; HERRMANN, A.; EICKEMEYER, F.; PSCHIRER, N. G.; ERK, P.; SCHOENEBOOM, J.; MUELLEN, K.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. An improved perylene sensitizer for solar cell applications. **ChemSusChem**, v. 1, n. 7, p. 615-618, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800068>

LISTORTI, A.; O'REGAN, B.; DURRANT, J. R. Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 15, p. 3381-3399, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm200651e>

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.02.049>

LU, T.; CHEN, F. Calculation of molecular orbital composition. **Acta Chimica Sinica**, v. 69, p. 2393-2406, 2011.

LU, T.; CHEN, F. Comparison of computational methods for atomic charges. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 28, n. 1, p. 1-18, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB2012281>

MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. N.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 231-241, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00393-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00393-3)

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MÜLLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/Zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2008/482373>

MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; PAULA, L. F. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS, A. (Org.). **Materials and processes for energy**: communicating current research and technological developments. Spain: Formatex, 2013. p. 867-879.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MÜLLER JR., P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Org.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012. p. 339-378. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/34849>

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; SILVA, T. A.; BORGES, M. F.; MACHADO, W. A.; CAIXETA, B. P.; FRANÇA, M. D.; OLIVEIRA, S. M.;

TROVÓ, A. G.; PATROCÍNIO, A. O. T. Applications of mesoporous ordered semiconductor materials - case study of TiO<sub>2</sub>. In: BELLO, R. (Org.). **Solar Radiation Applications**. Rijeka: InTech, 2015. p. 87-118. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/59602>

MACK, J.; KOBAYASHI, N. Low symmetry phthalocyanines and their analogues. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 281-321, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr9003049>

MARINHO, J. Z.; SANTOS, L. M.; MACARIO, L. R.; LONGO, E.; MACHADO, A. E. H.; PATROCÍNIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Rapid preparation of (BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanosheets by microwave-assisted hydrothermal method with promising photocatalytic activity under UV-Vis light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 498-505, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150002>

MARTINEZ-DIAZ, M. V.; DE LA TORREA, G.; TORRES, T. Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics. **Chemical Communications**, v. 46, n. 38, p. 7090-7108, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C0CC02213F>

MARTINEZ-DIAZ, M. V.; INCE, M.; TORRES, T. Phthalocyanines: colorful macroheterocyclic sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly**, v. 142, n. 7, p. 699-707, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0cc02213f>

MARTSINOVICH, N.; TROISI, A. Theoretical studies of dye-sensitized solar cells: from electronic structure to elementary processes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 4473-4495, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1ee01906f>

MARTINS, L. S. C.; JORGE, F. E.; FRANCO, M. L.; FERREIRA, I. B. All-electron gaussian basis sets of double zeta quality for the actinides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, p. 244113-244119, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4973377>

MILGROM, L. R. The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 4, p. 420, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed075p420.1>

MITROKA, S.; ZIMMECK, S.; TROYA, D.; TANKO, J. M. How solvent modulates hydroxyl radical reactivity in hydrogen atom abstractions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 9, p. 2907-2913, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja903856t>

MORI, S.; NAGATA, M.; NAKAHATA, Y.; YASUTA, K.; GOTO, R.; KIMURA, M.; TAYA, M. Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 12, p. 4054-4055, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja9109677>

MOHAMED, A.; EL-SAYED, R.; OSMAN, T. A.; TOPRAK, M. S.; MUHAMMED, M.; UHEIDA, A. Composite nanofibers for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes from contaminated water. **Environmental Research**, v. 145, p. 18-25, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.09.024>

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

MWANZA, D.; LOUZADA, M.; BRITTON, J.; SEKHOSANA, E.; KHENE, S.; NYOKONG, T.; MASHAZI, P. The effect of the cobalt and manganese central metal ions on the nonlinear optical properties of tetra(4-propargyloxyphenoxy) phthalocyanines. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 9857-9864, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8NJ00748A>

NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. **Solar Energy**, v. 85, n. 6, p. 1172-1178, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.018>

NAZEERUDDIN, M. K.; DE ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; SELLONI, A.; VISCARDI, G.; LISKA, P.; ITO, S.; BESSHO, T.; GRÄTZEL, M. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 48, p. 16835-16847, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja052467l>

NAZMUTDINOV, R. R.; SANTOS, E.; SCHMICKLER, W. Spin effects in oxygen electrocatalysis: a discussion. **Electrochemistry Communications**, v. 33, p. 14-17, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.04.001>

NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, p. 73-78, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>

NEESE, F.; SCHWABE, T.; GRIMME, S. Analytic derivatives for perturbatively corrected “double hybrid” density functionals: theory, implementation, and applications. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, p. 124115-124130, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2712433>

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar**. 1995. 87 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

NOSAKA, Y.; DAIMON, T.; NOSAKA, A. Y.; MURAKAMI, Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 2917-2918, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b405084c>

OGUNSIPE, A.; MAREE, D.; NYOKONG, T. Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 650, p. 131-140, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00155-8)

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases.

**Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANCA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.007>

OLIVEIRA, S. M. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 92 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais.

OLIVER, W.; SMITH, T. D. Oligomeric cyclization of dinitriles in the synthesis of phthalocyanines and related compounds: the role of the alkoxide anion. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 0, n. 11, p. 1579-1582, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/p29870001579>

ÖZÇEŞMECI, İ.; TEKIN, A.; GÜL, A. Synthesis and aggregation behavior of zinc phthalocyanines substituted with bulky naphthoxy and phenylazonaphthoxy groups: An experimental and theoretical study. **Synthetic Metals**, v. 189, p. 100-110, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.003>

PARR, R. G.; YANG, W. **Density functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press. 1989.

PASTORE, M.; ETIENNE, T.; DE ANGELIS, F. Structural and electronic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> for solar cell applications: from single molecules to self-assembled monolayers. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 20, p. 4346-4373, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6TC00554C>

PATON, A. S.; MORSE, G. E.; CASTELINO, D.; BENDER, T. P. Pseudohalides of boron subphthalocyanine. **Journal of Organic Chemistry**, v. 77, p. 2531-2536, 2012. <https://doi.org/10.1021/jo202365x>

PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANCA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, v. 16, n. 3, p. 729-732, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1364/AO.16.000729>

PAULA, L. F.; AMARAL, R. C.; MURAKAMI, I.; PANIAGO, R. M.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. New layer-by-layer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> film as an effective underlayer in dye-sensitized solar cells. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA00058G>

POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; FOX, D. J.; RAGHAVACHARI, K.; CURTISS, L. A. Gaussian-1 theory: a general procedure for prediction of molecular energies.

**Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 5622-5629, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.456415>

REDDY, P. Y.; GIRIBABU, L.; LYNESS, C.; SNAITH, H. J.; VIJAYKUMAR, C.; CHANDRASEKHARAM, M.; LAKSHMIKANTAM, M.; YUM, J. H.; KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, p. 373-376, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200603098>

REYNAL, A.; PALOMARES, E. Ruthenium polypyridyl sensitizers in dye solar cells based on mesoporous TiO<sub>2</sub>. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 29, p. 4509-4526, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejic.201100516>

RIEGEL, G.; BOLTON, J. R. Photocatalytic efficiency variability in TiO<sub>2</sub> particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 12, p. 4215-4224, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100012a050>

RIYAPAN, S.; ZHANG, Y.; WONGKAEW, A.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; MONNIER, J. R.; PANPRANOT, J. Preparation of improved Ag-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5608-5617, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6CY00121A>

ROBERTSON, N. Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 15, p. 2338-2345, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200503083>

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, v. 52, n. 12, p. 997-1000, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>

SAKAMOTO, K.; OKUMURA, E. O. Syntheses and functional properties of phthalocyanines. **Materials**, v. 2, p. 1127-1179, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma2031127>

SANTOS, L. M.; DE AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A.; MACHADO, A. E. H. Dye degradation enhanced by coupling electrochemical process and heterogeneous photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1817-1823, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150158>

SANDLER, S. R.; KARO, W. **Organic functional group preparations**. 2. ed. Mishawaka: Published by Academic Press, 1972. 552 p.

SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L.; TZSCHIRNER, M.; MACHADO A. E. H. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v. 29, n. 5-6, p. 835-843, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00189-0)

SAVOLAINEN, J.; LINDEN, D.; DIJKHUIZEN, N.; HEREK, J. L. Characterizing the functional dynamics of zinc phthalocyanine from femtoseconds to nanoseconds. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 196, p. 99-105, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.11.018>

SCHWEITZER, C.; SCHMIDT, R. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. **Chemical reviews**, v. 103, n. 5, p. 1685-1757, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr010371d>

SEVIMA, A. M.; ÇAKAR, S.; ÖZACAR, M.; GÜL, A. Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers. **Solar Energy**, v. 160, p. 18-24, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.001>

SHAO, D.; SUN, H.; XIN, G.; LIAN, J.; SAWYER, S. High quality ZnO–TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires for efficient ultraviolet sensing. **Applied Surface Science**, v. 314, n. 30, p. 872-876, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.182>

SHARMAN, W. M.; VAN LIER, J. E. Synthesis and photodynamic activity of novel asymmetrically substituted fluorinated phthalocyanines. **Bioconjugate Chemistry**, v. 16, p. 1166-1175, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bc0500241>

SILVA, A. C. P.; FREITAS, C. F.; TESSARO, A. L.; CAETANO, W.; SANTIN, S. M. O.; HIOKA, N.; PALIOTO, G. F. Atividade fotodinâmica e conceitos: um experimento demonstrativo. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 706-712, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170215>

SILVA-JUNIOR, M. R.; SCHREIBER, M.; SAUER, S. P.; THIEL, W. Benchmarks for electronically excited states: time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, p. 104103-104117, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2973541>

SKYNER, R. E.; MCDONAGH, J. L.; GROOM, C. R.; MOURIK, T. V.; MITCHELL, J. B. O. A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 6174-6191, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP00288E>

SMALL, D. W.; SUNDSTROM, E. J.; HEAD-GORDON, M. Restricted hartree fock using complex-valued orbitals: a long-known but neglected tool in electronic structure theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 2, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4905120>

SMITH, B.; SHANTHA, S. Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas: a review of technical advancements and prospects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, A84, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1450>

SOUZA, T. F. M.; ANTONIO, F. C. T.; ZANOTTO, M.; HOMEM-DE-MELLO, P.; RIBEIRO, A. O. Photophysical and photochemical properties and aggregation behavior of phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1-11, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170215>

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density

functional force fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100096a001>

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296-302, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.10.011>

TAWADA, Y.; TSUNEDA, T.; YANAGISAWA, S.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n.18, p. 8425-8433, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1688752>

TAY, Q. L.; LIU, X. F.; TANG, Y. X.; JIANG, Z. L.; SUM, T. C.; CHEN, Z. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14973-14982, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp4040979>

THEIS, J.; RITTER, H. Microwave-assisted synthesis and bulk polymerization of 3-aminophthalic anhydride as an AB-type monomer for the formation of linear and cyclic polyimides. **Polymer International**, v. 61, n. 8, p. 1238-1244, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pi.4210>

TIAN, H.; YANG, X.; CHEN, R.; ZHANG, R.; HAGFELDT, A.; SUNT, L. Effect of different dye baths and dye-structures on the performance of dye-sensitized solar cells based on triphenylamine dyes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 29, p. 11023-11033, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp800953s>

TORRES, H.; COSTA, H. **População e meio-ambiente: debates e desafios**. São Paulo: SENAC. 2006. 352 p.

TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Modern molecular photochemistry of organic molecules**. University Science Books, California, USA, 2010. 1110 p.

UENO, L. T.; JAYME, C. C.; SILVA, L. R.; PEREIRA, E. B.; DE OLIVEIRA, S. M.; MACHADO, A. E. H. Photophysics and spectroscopic properties of zinc phthalocyanine revisited using quantum chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2237-2247, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012001200013>

VALIZADEH, S.; RASOULIFARD, M. H.; DORRAJI, M. S. S. Adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes onto crystalline and amorphous hydroxyapatite: optimization, kinetic and isotherm studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 2, p. 481-489, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0172-1>

VASS, A.; DUDA, J.; TO, J.; VARMA, R. S. Solvent-free reduction of aromatic nitro compounds with alumina-supported hydrazine under microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, v. 42, p. 5347-5349, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01002-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01002-4)

VILLAMENA, F. A. **Reactive species detection in biology reactive species**: from fluorescence to electron paramagnetic. Cathleen Sether, 2016.

VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 23, p. 1-9, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2409292>

VYDROV, O. A.; HEYD, J.; KRUKAU, A. V.; SCUSERIA, G. E. Importance of short-range versus long-range hartree-fock exchange for the performance of hybrid density functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 7, p. 1-9, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2244560>

WANG, A.; LONG, L.; ZHANG, C. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. **Tetrahedron**, v. 68, n. 11, p. 2433-2451, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.01.004>

WANG, X. F.; KITAO, O.; ZHOU, H.; TAMIaki, H.; SASAKI, S. I. Extension of  $\pi$ -conjugation length along the  $Q_y$  axis of a chlorophylla derivative for efficient dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications**, v. 12, p. 1523-1525, 2009a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b820540j>

WANG, X. F.; KITAO, O.; ZHOU, H.; TAMIaki, H.; SASAKI, S. I. Efficient dye-sensitized solar cell based on *oxo*-bacteriochlorin sensitizers with broadband absorption capability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 18, p. 7954-7961, 2009b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp900328u>

WANG, X. F.; TAMIaki, H.; WANG, L.; TAMAI, N.; KITAO, O.; ZHOU, H.; SASAKI, S. I. Chlorophyll-*a* derivatives with various hydrocarbon ester groups for efficient dye-sensitized solar cells: static and ultrafast evaluations on electron injection and charge collection processes. **Langmuir**, v. 26, n. 9, p. 6320-6327, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la1005715>

WARDMAN, P. Reduction potentials of one electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.555843>

WOJNÁROVITS, L.; PALFI, T.; TAKÁCS, E. Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 8-9, p. 1497-1501, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.060>

WU, M. M.; SHEN, Y.; GU, F.; XIE, Y. A.; ZHANG, J. C.; WANG, L. J. Preparation and photoelectric properties of mesoporous ZnO films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 470-474, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2099-7>

WU, S.; WENG, Z.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; CHU, P. K. Functionalized TiO<sub>2</sub> based nanomaterials for biomedical applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201400706>

XING, J.; LI, Y. H.; JIANG, H. B.; WANG, Y.; YANG, H. G. The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over platinized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1237-1242, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.041>

XIONG, X.; WANG, Z.; WU, F.; LI, X.; GUO, H. Preparation of TiO<sub>2</sub> from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe<sup>3+</sup> with EDTA during hydrolysis. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 60-67, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.02.002>

YAĞCI, Ç.; BILGIN, A. Synthesis, characterization, aggregation, fluorescence, electrical and thermal properties of novel octasubstituted metal-free and metallophthalocyanines. **Polyhedron**, v. 51, p. 142-155, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.12.023>

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51-57, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>

YANG, J. H.; WANG, D.; HAN, H.; LI, C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900-1909, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar300227e>

YANG, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; WANG, C.; LIU, S.; SUN, P.; WANG, L.; LIU, Y. Heterostructured TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> porous microspheres: preparation, characterization and photocatalytic properties. **Catalysis Today**, v. 201, p. 195-202, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.008>

YATABE, M.; KAJITANI, A.; YASUTAKE, M.; OHTA, K. Discotic liquid crystals of transition metal complexes, 55: novel chlorine-substituted phthalocyanine derivatives showing mesomorphism and low HOMO energy level. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 22, n. 1, p. 1-14, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S1088424617500717>

YELLA, A.; LEE, H. W.; TSAO, H. N.; YI, C.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W. G.; YEH, C. Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. **Science**, v. 334, p. 629-634, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1209688>

ZAKI, M. I.; FOUAD, N. E.; MEKHEMER, G. A. H.; JAGADALE, T. C.; OGALE, S. B. TiO<sub>2</sub> nanoparticle size dependence of porosity, adsorption and catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 385, n. 1-3, p. 195-200, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.06.010>

ZHANG, G.; BALA, H.; CHENG, Y.; SHI, D.; LV, X.; YU, Q.; WANG, P. High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a

binary  $\pi$ -conjugated spacer. **Chemical Communications**, v. 16, p. 2198-2200, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b822325d>

ZHANG, D.; QIU, R.; SONG, L.; ERIC, B.; MO, Y.; HUANG, X. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 843-847, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.036>

ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANG, Q.; ZHANG, J. Brookite TiO<sub>2</sub> nanoflowers. **Chemical Communications**, v. 5115, n. 34, p. 5115-5117, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b909883f>

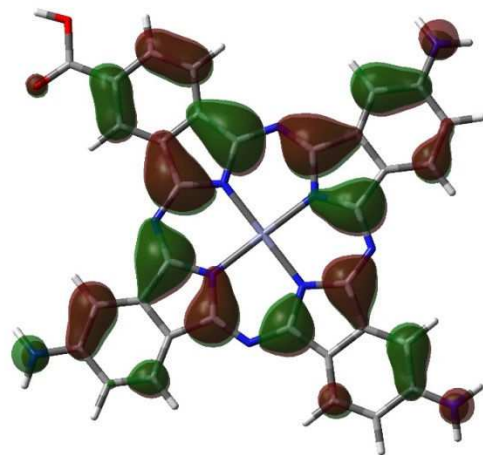
ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215-241, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300013>

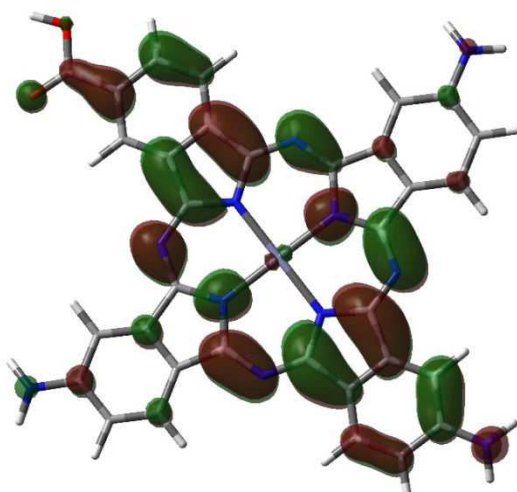
ZOU, D.; ZHAO, W.; CUI, B.; LI, D.; LIU, D. Adsorption of gas molecules on a manganese phthalocyanine molecular device and its possibility as a gas sensor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 2048-2056, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7CP06760G>

## ANEXO I

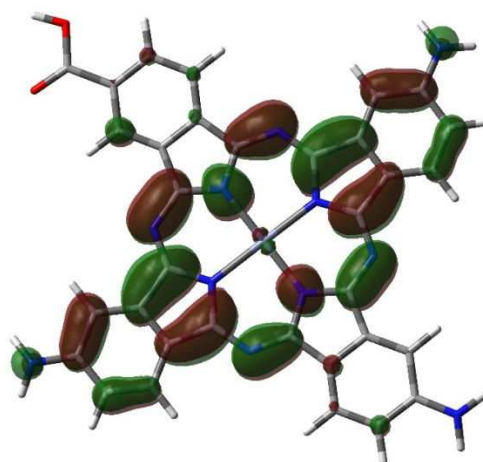
**Figura 1-A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 112.



**HOMO**

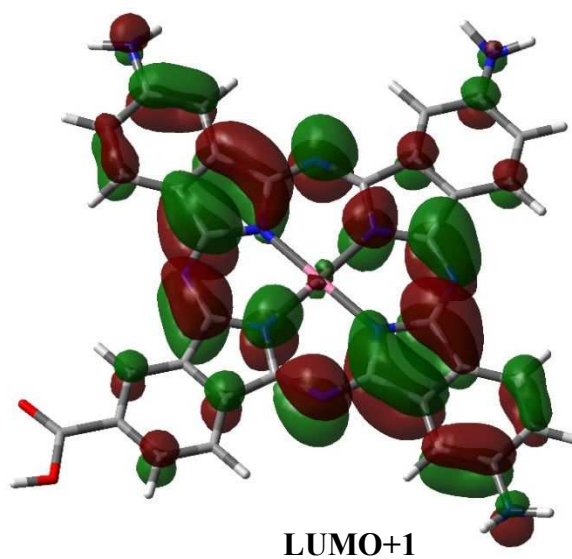
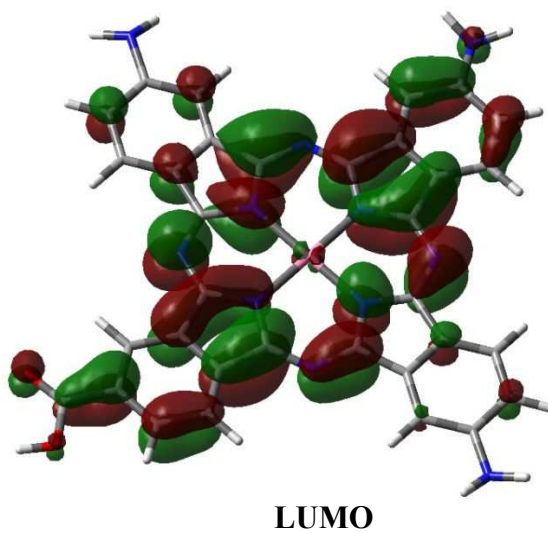
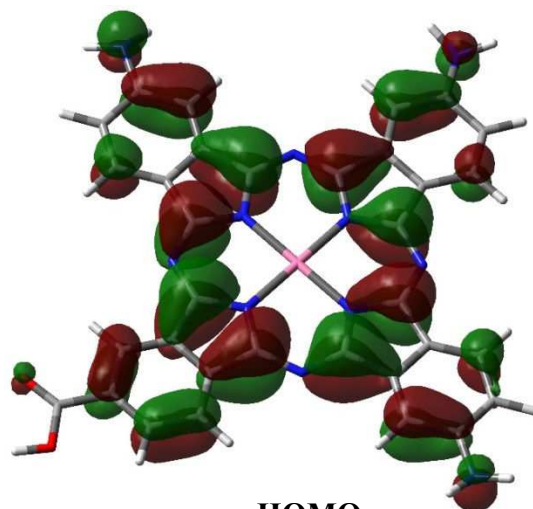


**LUMO**

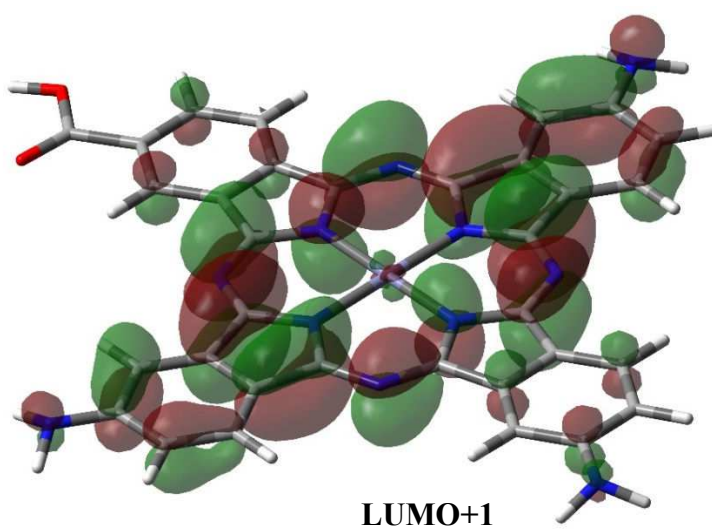
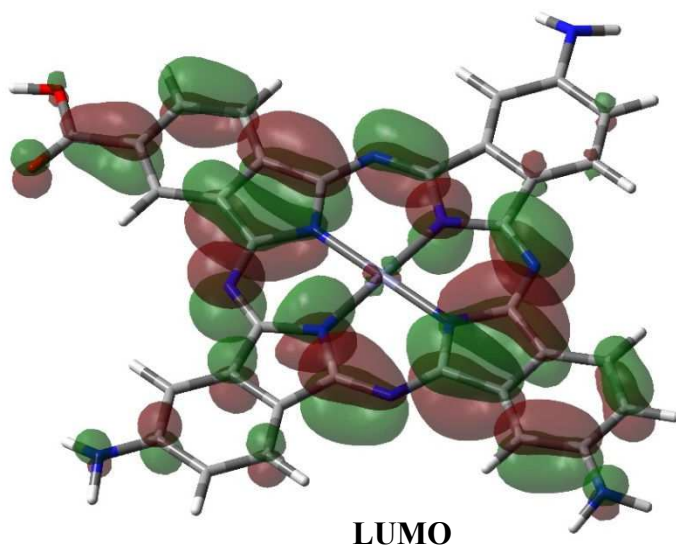
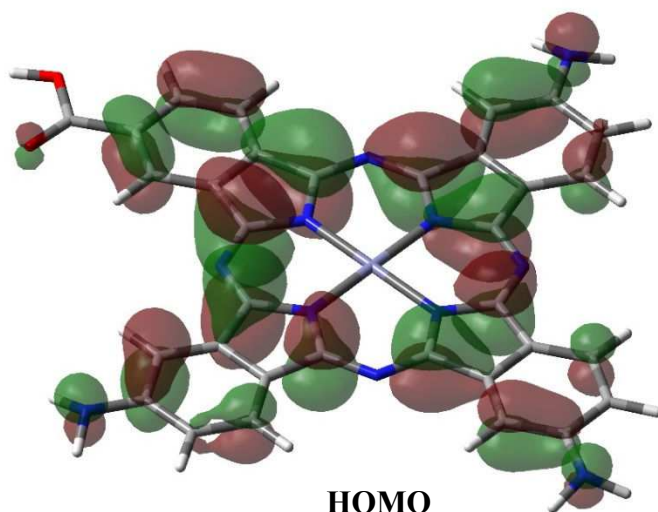


**LUMO+1**

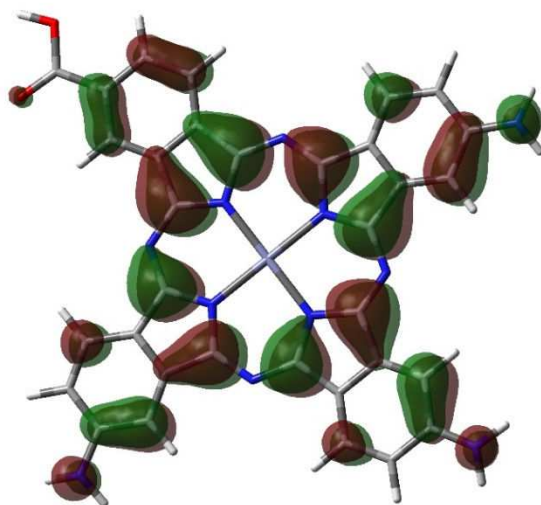
**Figura 2 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 121.



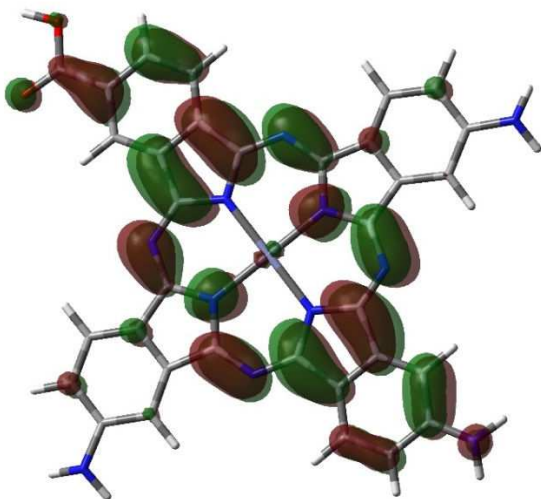
**Figura 3 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 122.



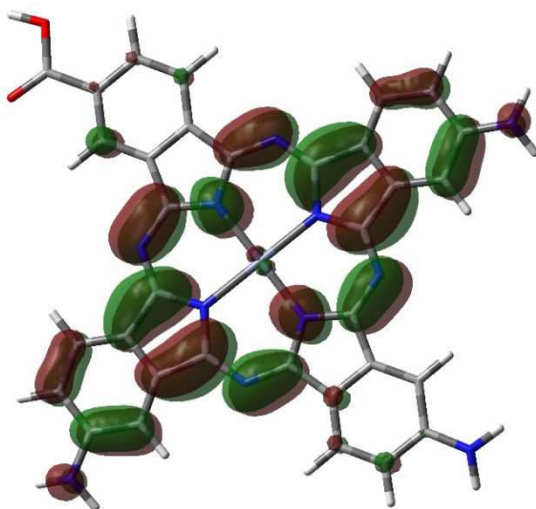
**Figura 4 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 211.



**HOMO**

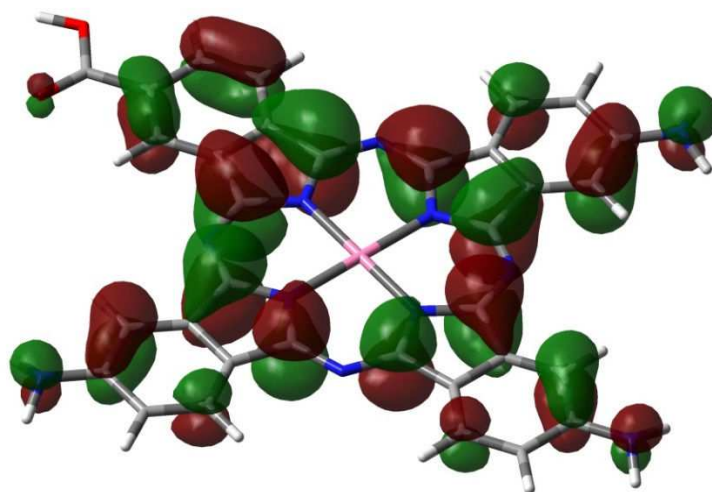


**LUMO**

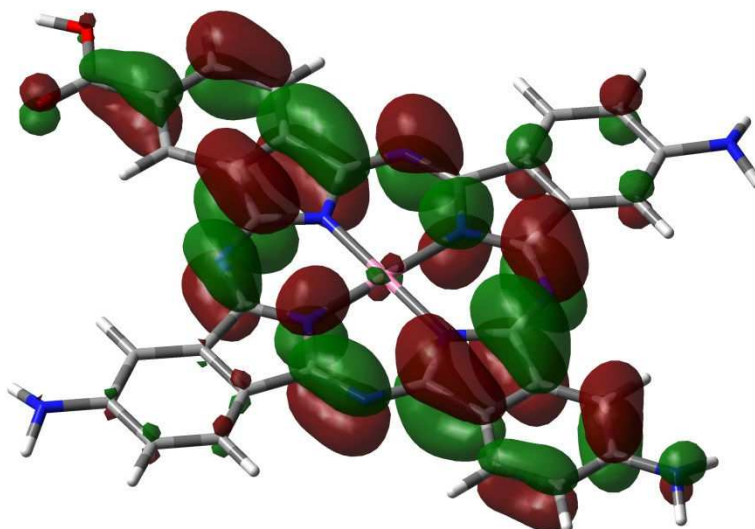


**LUMO+1**

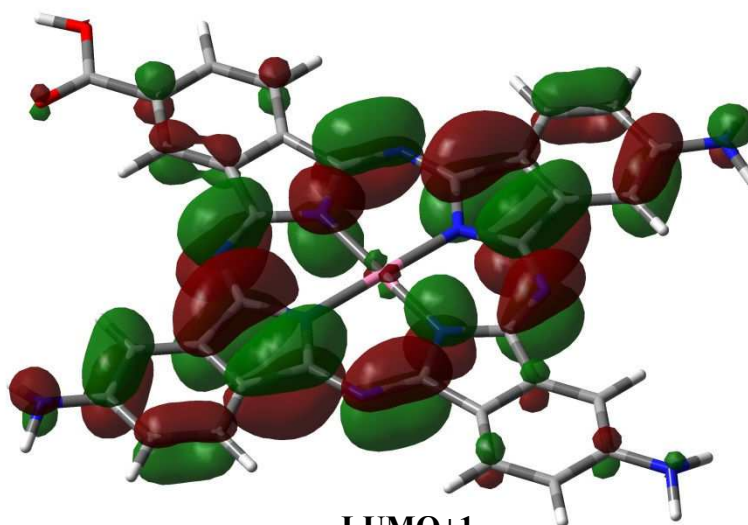
**Figura 5 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 212.



**HOMO**

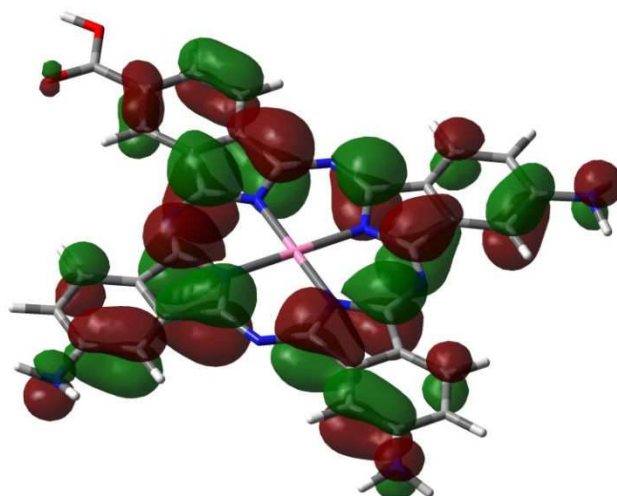


**LUMO**

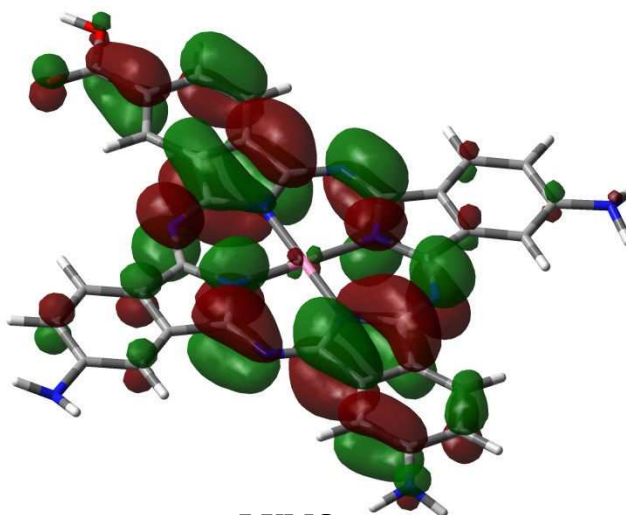


**LUMO+1**

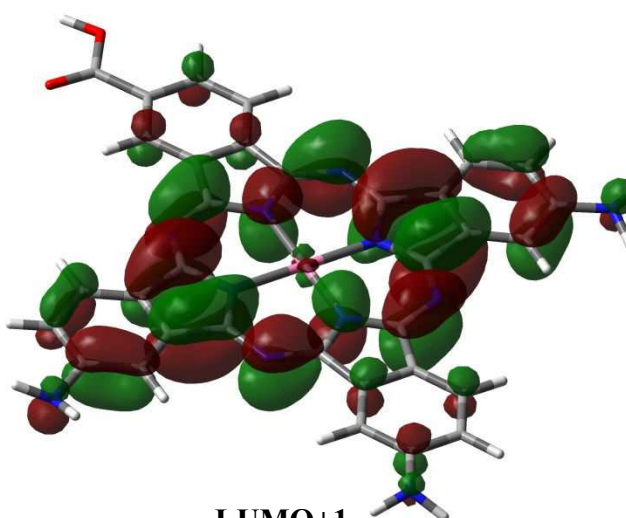
**Figura 6 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 221.



**HOMO**

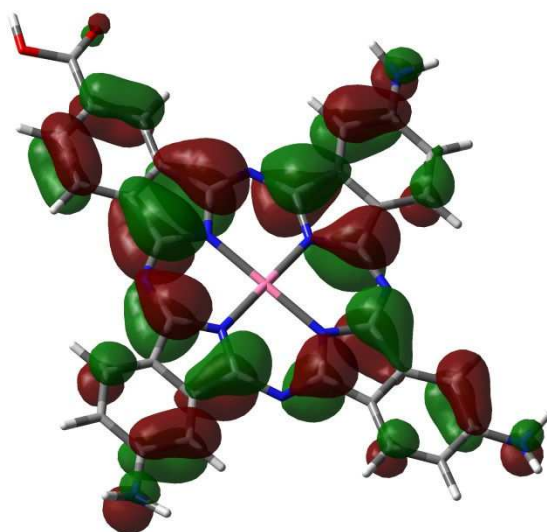


**LUMO**

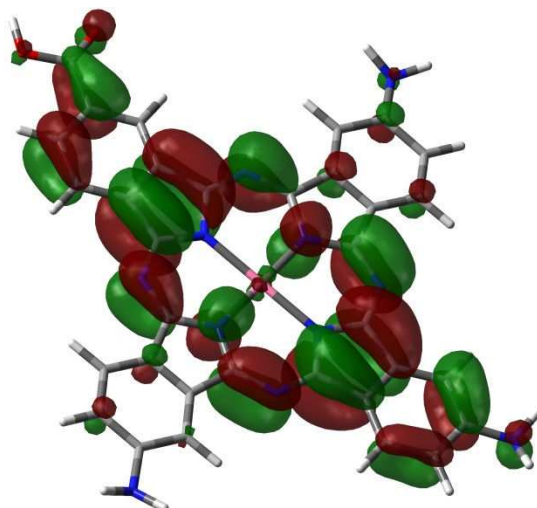


**LUMO+1**

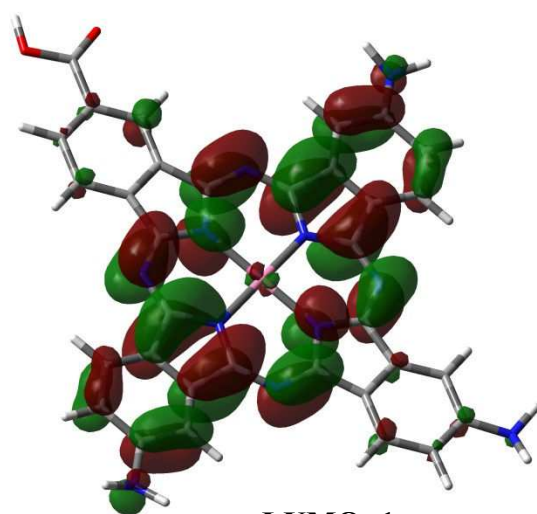
**Figura 7 – A1** - Orbitais moleculares majoritários nas configurações que definem as transições  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $Q_x$ ) e  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $Q_y$ ) no isômero 222.



**HOMO**



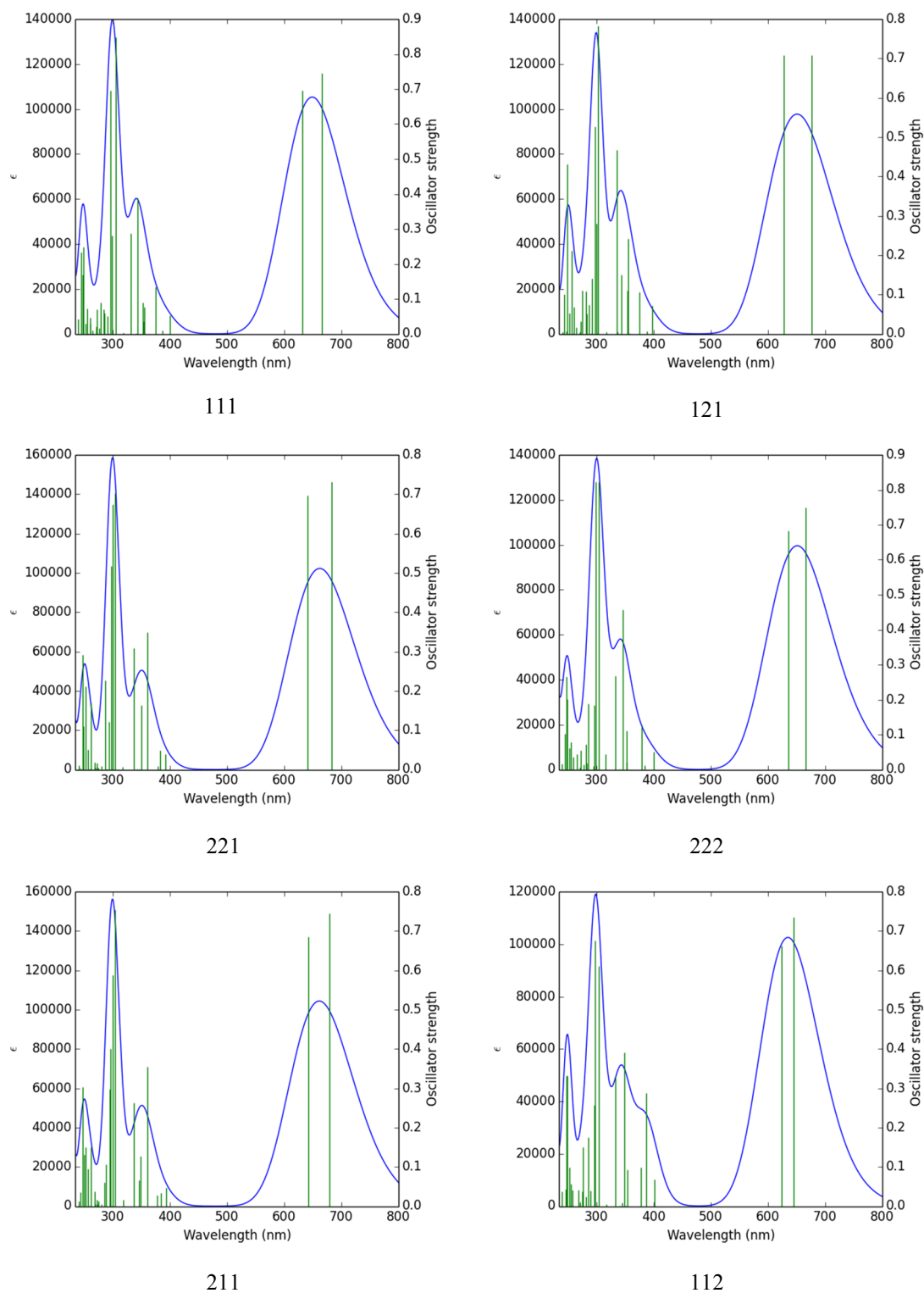
**LUMO**

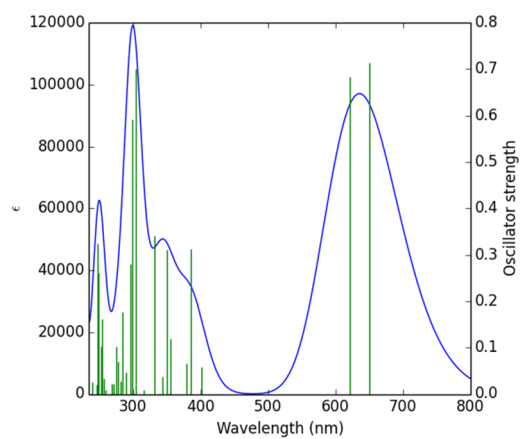


**LUMO+1**

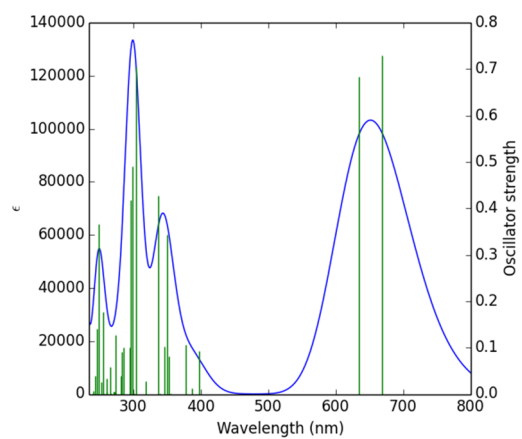
## ANEXO II

**Figura 1 – A2** - Espectro de excitação teóricos dos oito possíveis isômeros formados na síntese do 2-carbóxi,9,16,23-triaminoftalocianina de Zinco (II)(111), e respectivas forças de oscilador.





122



212