

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - MG

LIA MARA SILVA MARCONDES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA COBALTOFTALOCIANINA
DISUBSTITUÍDA PELO LIGANTE 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO**

Alfenas/MG

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - MG

LIA MARA SILVA MARCONDES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA COBALTOFTALOCIANINA
DISUBSTITUÍDA PELO LIGANTE 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO**

Dissertação apresentada como parte das exigências
para a obtenção do título de Mestre em Química
Inorgânica.

Orientação: Prof^a. Dr^a. Márcia Regina Cordeiro
Co-orientação: Prof^a. Dr^a. Maria Vanda Marinho

Alfenas/MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Marcondes, Lia Mara Silva

Síntese e caracterização de uma cobaltoftalocianina dissubstituída pelo ligante 1,3-bis(4-piridil)propano / Lia Mara Silva Marcondes – Alfenas/ MG, 2015.

70 f.

Orientadora: Márcia Regina Cordeiro.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Síntese inorgânica. 2. Complexo de coordenação. 3. Células solares.
I. Cordeiro, Márcia Regina. II. Título.

CDD-546

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LIA MARA SILVA MARCONDES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA
COBALTOFTALOCIANINA DISUBSTITUÍDA
PELO LIGANTE 1,3-BIS(4-PIRIDIL)PROPANO**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica.

Aprovada em: 03/06/2015

Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra
Universidade de São Paulo

Assinatura:



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades oferecidas e pelo amparo em todos os momentos.

Aos meus pais, Olézio Vieira Marcondes e Rose Almeida e Silva Marcondes, pela dedicação e principalmente pelo amor, carinho, força e compreensão.

Às nossa amigas e companheiras da pós-graduação, Karina Scalco, Bianca Pinheiro e Nathália Campos, pelo carinho, paciência, conselhos e principalmente pela convivência.

Às minhas queridas colegas Sueni Souza e Luisa Oliveira pelo amparo, carinho e conselhos, que foram de suma importância para a continuidade deste trabalho.

Ao Giovani Messias pela torcida, incentivo e paciência que me fortalece nesta caminhada.

À Universidade Federal de Alfenas pelos recursos oferecidos e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível (CAPES) pelo financiamento.

Aos professores, a coordenação e aos técnicos do Instituto de Química. Em especial, a Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro pela orientação, atenção, paciência, confiança, amizade e pelos conhecimentos transmitidos; e a Profa. Dra. Maria Vanda Marinho pela coordenação, aprendizado, convivência e confiança.

Ao Prof. Dr. Roberto Santana da Silva da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo por permitir o acesso aos equipamentos para obtenção dos dados fotoquímicos e fotofísicos. Em especial, a sua aluna de Doutorado, Tássia Joi Martins pelo apoio e ajuda no laboratório.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que me auxiliaram esta trajetória.

"... Verdades inconvenientes não desaparecem apenas porque elas não são vistas. Na verdade, quando elas não são respondidas, a sua importância não diminui; ela cresce."

(AL GORE, 2006)

RESUMO

Devido a questões ambientais, atualmente a procura por fontes de energia que sejam limpas e renováveis são temas de extrema relevância. Baseado nestes preceitos e em trabalhos relatados em literatura propõe-se a obtenção de um novo complexo formado por uma metalofteralocianina com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Além disso, aborda a elaboração de uma nova sequência de solventes para a purificação de metalofteralocianinas. O estudo de um novo método de purificação foi inserido devido aos métodos descritos serem geralmente complexos e relacionados a uma determinada metalofteralocianina. Os solventes etanol, metanol, água destilada e acetona foram escolhidos para sequência de purificação, baseado em testes de solubilidade dos produtos e dos precursores, para as metalofteralocianinas (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn). A caracterização de todos estes complexos foi feita por espectroscopia eletrônica e vibracional, análise térmica, e análise elementar. Os dados obtidos desta caracterização sugere a formação de complexos com elevada pureza e ausência de solventes nas estruturas. Em relação ao novo complexo, uma cobalto(II)fteralocianina (CoPc) dissubstituída axialmente pelo ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP) denominada [CoPc(BPP)₂], foi descrita. Este complexo foi caracterizado por espectroscopia eletrônica, vibracional e de fluorescência, além de análise térmica, ressonância magnética nuclear e análise elementar. As análises sugerem a formação de um complexo formado por dois ligantes BPP coordenados a uma CoPc. As propriedades fotofísicas (coeficiente de absorção e rendimento quântico de fluorescência) e fotoquímicas (rendimento quântico de fotodegradação) deste composto foram obtidas visando a sua futura utilização em células solares. O aumento do valor do coeficiente de absorção e do rendimento quântico de fluorescência após a substituição axial foi observado. Já o rendimento quântico de fotodegradação diminuiu após a substituição, porém uma boa fotoestabilidade ainda foi encontrada quando comparada aos sistemas formados por metalofteralocianinas com outros ligantes axiais relatados na literatura. Estes resultados estimulam novas pesquisas utilizando este novo complexo bisaxial em camadas de filmes de dispositivos fotovoltaicos.

Palavras chave: Síntese química. Complexos de coordenação. Células solares.

ABSTRACT

Due to environmental concerns, currently the search for energy sources that are cleaner and renewable are issues of extreme importance. Based on these principles and work reported in the literature is proposed to obtain a new complex formed by a metal phthalocyanine with potential application in photovoltaic devices. The article also discusses the development of a new sequence of solvents to metal phthalocyanines purification. The survey of a new method of purification was inserted because of the described methods that are generally complex and associated to a certain metal phthalocyanines. The solvents ethanol, methanol, distilled water and acetone were chosen for purification sequence, based on the solubility testing of products and precursors to metal phthalocyanines (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn). The characterization of all of these complexes was carried out by electronic and vibrational spectroscopy, thermal analysis and elemental analysis. The data obtained from this characterization suggests the formation of complexes with high purity and absence of solvents in the structures. About the new complex, a axially disubstituted cobalt(II)phthalocyanine (CoPc) by ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP) named [CoPc (BPP)₂] has been described. This complex was characterized by electronic, vibrational and fluorescence spectroscopy, in addition to thermal analysis, nuclear magnetic resonance and elemental analysis. The analyzes suggest the formation of a complex formed by two BPP ligands coordinated to a CoPc. The photophysical properties (absorption coefficient and fluorescence quantum yield), and photochemical (photodegradation quantum yield) were obtained aiming their future use in solar cells. The increase in the value of the absorption coefficient and the fluorescence quantum yield after the axial substitution was observed. Already the photodegradation quantum yield decreased after the axial substitution, but a good photostability has yet been found when compared to systems formed by metal phthalocyanines with other axial ligands reported in the literature. These results encourage further research using this new bisaxial compound in film layers of photovoltaic devices.

Keyword: Chemical synthesis. Coordination complexes. Solar cells.

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

MPc –	Metaloftalocianina
CrPc –	Crômioftalocianina
MnPc –	Manganêsftalocianina
FePc –	Ferroftalocianina
CoPc –	Cobaltoftalocianina
NiPc –	Níquelftalocianina
CuPc –	Cobreftalocianina
ZnPc –	Zincoftalocianina
Pc, H ₂ Pc –	Ftalocianina
M -	Metal
MTPP –	Metalotetrafenilporfirina
DMAE –	Dimetilaminoetanol
DBU –	1,8-diazabicycloundec-7-eno
bipy-eta –	1,2-bis(4-piridil)etano
dipy-ete –	1,2-di(4-piridil)etileno
BPP –	1,3-bis(4-piridil)propano
ATR –	Espectroscopia de Refletância Atenuada
ϵ –	Coeficiente de Absortividade Molar
TG –	Termogravimetria
DTA –	Análise Térmica Diferencial
DTG –	Primeira Derivada da Curva Termogravimétrica
RMN –	Ressonância Magnética Nuclear
ν –	Nível Vibracional do Estado Fundamental
ν' –	Nível Vibracional do Estado Excitado
HOMO –	Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia
LUMO –	Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia
IV –	Infravermelho
UV-vis –	Ultravioleta-Visível
DMSO –	Dimetilsulfóxido
DMF –	Dimetilformamida
CDCl ₃ –	Clorofórmio deuterado

CCD –	Cromatografia em Camada Delgada
Φ_d –	Rendimento Quântico de Fotodegradação
C_0 –	Concentração antes da irradiação de luz
C_t –	Concentração depois da irradiação de luz
V –	Volume
N_A –	Constante de Avogadro
S –	Área da célula irradiada
t –	Tempo de irradiação
I_{abs} –	Integral de sobreposição da intensidade de luz da fonte de radiação e a absorção das amostras
Φ_F –	Rendimento Quântico de Fluorescência
$\Phi_{F(Std)}$ –	Rendimento quântico de fluorescência do padrão
F –	Área sob as curvas de emissão de fluorescência da amostra
F_{Std} –	Área sob as curvas de emissão de fluorescência do padrão
A –	Absorbância da amostra para os comprimentos de onda de excitação
A_{Std} –	Absorbância do padrão para os comprimentos de onda de excitação
η –	Índice de refração dos solventes usados para a amostra
$\eta_{(Std)}$ –	Índice de refração dos solventes usados para o padrão
Py –	Piridina
α –	Alfa
β –	Beta
Ar –	Anel aromático

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Arquitetura do dispositivo fotovoltaico	15
Figura 2 -	Fórmula estrutural do (a) grupo Heme e da (b) clorofina a	16
Figura 3 -	Fórmula estrutural da ftalocianina	17
Figura 4 -	Tipos de complexos formado por ftalocianinas	17
Figura 5 -	Métodos de síntese para a ftalocianina livre	18
Figura 6 -	Métodos de síntese para uma metaloftalocianina	18
Figura 7 -	Tipos de complexos formados por metaloftalocianinas com a participação de ligantes adicionais.....	20
Figura 8 -	Fórmula estrutural da (a) pirazina, (b) pirazinas substituídas, (c) piridazina, (d) pirimidina, e (e) 4,4'-bipiridina	20
Figura 9-	Exemplo de estruturas formadas por metalotetrafenilporfirina e metaloftalocianinas	21
Figura 10 -	Estruturas obtidas no trabalho de Bai e coloradores	22
Figura 11 -	Fórmula estrutural do BPP	22
Figura 12 -	Fórmula estrutural do CoPc(BPP) ₂	24
Figura 13-	Plaquinha de CCD (a) clorofórmio/acetona/ácido acético na proporção 70:30:3 e (b) clorofórmio/acetona/ácido acético na proporção 20:6:1	29
Figura 14 -	Espectros eletrônicos das MPcs em DMSO sem concentrações definida.....	37
Figura 15 -	Espectros de absorção da CoPc em diferentes solventes sem concentração definida.....	39
Figura 16-	Espectro de absorção da CoPc em DMSO, com concentrações entre 2,203x10 ⁻⁵ e 2,203x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	40
Figura 17 -	Espectro vibracional na região do infravermelho das MPcs	42
Figura 18 -	Curvas TG e DTA para as MPcs no intervalo de 24 a 1140°C em atmosfera de ar sintérico e razão de aquecimento de 10°C/min	44
Figura 19 -	Espectros eletrônicos da CoPc, do ligante BPP e do complexo bisaxial CoPc(BPP) ₂ em clorofórmio, com concentração = 1,8x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ ..	48
Figura 20 -	Espectros de absorção do complexo CoPc(BPP) ₂ em diferentes solventes sem concentração definida	49

Figura 21 -	Espectro de absorção do CoPc(BPP) ₂ em clorofórmio, com concentrações entre $4,592 \times 10^{-4}$ e $4,592 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	49
Figura 22 -	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o CoPc, BPP e CoPc(BPP) ₂	50
Figura 23 -	Curvas TG, DTG e DTA para (a) BPP e (b) CoPc(BPP) ₂ , no intervalo de 35 a 1130 °C em atmosfera de N ₂ e razão de aquecimento de 10°C/min	53
Figura 24 -	Espectro de ressonância magnética nuclear ¹ H, para a CoPc, o ligante BPP e o complexo bisaxial CoPc(BPP) ₂ em CDCl ₃	55
Figura 25 -	Espectros de emissão para os complexos CoPc e CoPc(BPP) ₂ , após a excitação da luz em 610 nm.....	56
Figura 26 -	Espectros de absorção durante o estudo de fotodegradação da CoPc e do CoPc(BPP) ₂ em DMSO mostrando a diminuição da banda Q em intervalos de cinco minutos	58
Figura 27 -	Espectro eletrônico das soluções de lavagem de cada solvente utilizado na purificação	69
Figura 28 -	Espectro vibracional na região do infravermelho do CoPc e das soluções de lavagem de cada solvente utilizado na purificação	70

LÍSTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Lista de reagentes e solventes utilizados	26
Tabela 2 -	Massas de ftalonitrila e dos sais metálicos utilizadas nas sínteses das MPcs.....	27
Tabela 3 -	Rendimento das MPcs.....	28
Tabela 4 -	Solubilidade para as MPcs	34
Tabela 5 -	Solubilidade para os precursores das MPcs	34
Tabela 6 -	Análise elementar das MPcs	35
Tabela 7 -	Posição das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das MPcs	38
Tabela 8 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das MPcs	41
Tabela 9 -	Perda de massa observada nas curvas TG das MPcs	44
Tabela 10 -	Temperatura dos máximos das curvas da DTG e picos da DTA MPcs.....	46
Tabela 11 -	Análise Elementar do CoPc(BPP) ₂	47
Tabela 12 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional da CoPc, do ligante e do CoPc(BPP) ₂	51
Tabela 13 -	Perda de massa observada na curva TG do CoPc(BPP) ₂	53
Tabela 14 -	Atribuição tentativa das bandas observadas no espectro vibracional dos resíduos de cada solvente utilizado na purificação	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	COMPOSTOS TETRAPIRRÓLICOS	15
1.2	METALOFTALOCIANINAS SUBSTITUÍDAS AXIALMENTE	19
2	OBJETIVO	24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	26
3.2	SÍNTESES	27
3.2.1	Síntese das metalofteralocianina (MPcs).....	27
3.2.2	Síntese do complexo bisaxial: CoPc(BPP) ₂	28
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
3.3.1	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis.....	30
3.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	30
3.3.3	Análise térmica – Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica Diferencial (DTA)	31
3.3.4	Análise elementar	31
3.3.5	Espectroscopia de fluorescência	31
3.3.6	Ressonância magnética nuclear	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MPcs (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn)...	33
4.1.1	Escolha da sequência de solventes para a purificação: teste de solubilidade dos reagentes precursores e das metalofteralocianinas.....	33
4.1.2	Análise Elementar	35
4.1.3	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível	36
4.1.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	41
4.1.5	Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	44
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO BISAXIAL CoPc(BPP) ₂	46
4.2.1	Análise Elementar.....	47
4.2.2	Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível.....	47
4.2.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	50
4.2.4	Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	53

4.2.5	Ressonância Magnética Nuclear	54
4.2.6	Espectroscopia de Fluorescência	56
4.2.7	Rendimento Quântico de Fotodegradação	57
5	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	61
	ANEXO	68

1 INTRODUÇÃO

Em 2007, o jornalista e político norte-americano Albert Arnold Gore Junior recebeu o Prêmio Nobel da Paz juntamente com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas. Al Gore foi reconhecido pelos seus esforços em divulgar informações a respeito das mudanças climáticas e medidas que precisam ser tomadas para combatê-las.¹

Autor do livro “Uma Verdade Inconveniente”, publicado após o sucesso do documentário que leva o mesmo nome, Al Gore foi o grande idealista da campanha que alertava sobre o aquecimento global. Segundo ele, lidar com este fenômeno é um desafio e ignorá-lo pode ser desastroso para o planeta e para a população. Além disso, afirmou que fatores, como a falta de vontade política e interesses industriais na desinformação, inibem ações necessárias para minimizar as mudanças climáticas.²

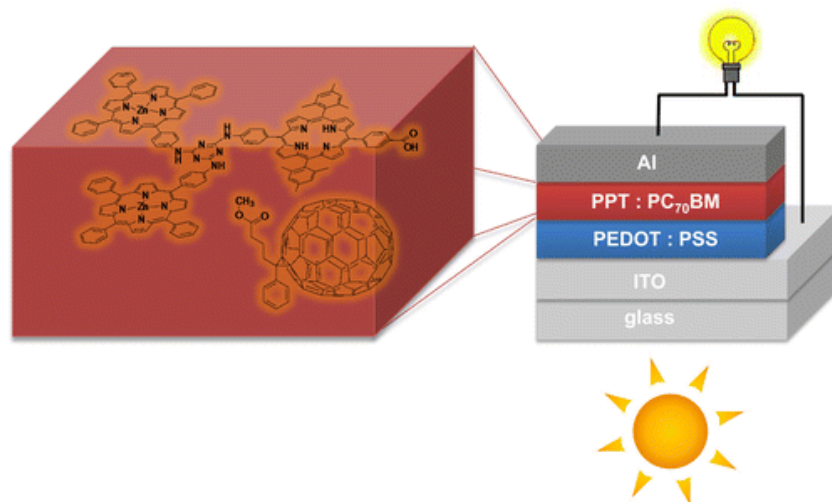
Dentre as ações citadas por Al Gore para reduzir os impactos ambientais, pode-se citar o uso de meios de transportes menos poluentes, o uso mais eficiente de energia elétrica e o uso cada vez maior de energia gerada a partir de fontes renováveis.² Nesta perspectiva, apesar dos fatores que incentivam a desinformação, a busca por processos que sejam mais eficientes do ponto de vista energético tem ganhado destaque devido às catástrofes causadas pela mudança do clima, assim como o crescimento demográfico.

Além disso, outro fator agravante refere-se à falta de água causada pela escassez de chuva. Isto porque, além da falta para o consumo, outra grande preocupação encontra-se no fato das usinas hidrelétricas serem responsáveis por mais de 90% da geração de energia do país. Desabastecidas, o país é obrigado a utilizar outras fontes de energia, como a térmica (queima de gás natural e carvão mineral) responsável por 7% da oferta de eletricidade, que além de mais caras, são poluentes. Uma alternativa para este problema é a utilização de fontes de energias limpas, como a energia eólica e solar, que correspondem ao restante dos 3% da produção de energia.³ Contudo, ainda é preciso investimentos para que a utilização destas energias seja viável.

Sistemas baseados em energia solar vêm sendo bastante estudados, principalmente visando à redução dos custos de produção e aumento da eficiência.⁴ Neste sentido, apesar do desenvolvimento das células solares ter ocorrido em 1954, nas últimas décadas houve um aumento no número de pesquisas que abordam a obtenção de novas estruturas para os dispositivos fotovoltaicos e estudos para melhor compreensão de suas propriedades.⁵

Como exemplo, Sharma e colaboradores sintetizaram uma tríade utilizada em uma das camadas de um dispositivo fotovoltaico (Figura 1). A tríade foi formada por duas zincoporfirinas e uma porfirina base livre ligadas covalentemente através de grupos aminofenil periféricos até uma unidade central de s-triazina. Os autores ressaltaram que além da composição do dispositivo, o método de fabricação das camadas é importante.⁶

Figura 1 - Arquitetura do dispositivo fotovoltaico.



Fonte: SHARMA et al. (2014, p. 5968).

Além desta tríade, diversas outras estruturas têm sido relatadas recentemente visando a utilização em células solares, tais como moléculas formadas por porfirina/porfirina⁷, porfirina/ftalocianina⁸, ftalocianina/oligofenileno-etinileno⁹, porfirina/fulereno¹⁰, ftalocianina/fulereno¹¹, porfirina/bipiridina¹², ftalocianina/ftalocianina¹³, ftalocianina/perileno¹⁴.

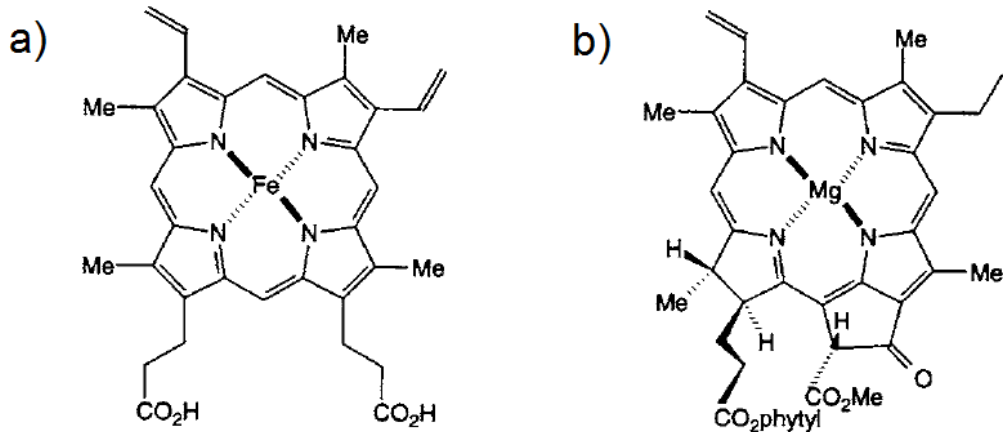
1.1 COMPOSTOS TETRAPIRRÓLICOS

Os compostos formados por quatro unidades de anéis pirrólicos têm sido cromóforos bastante utilizados para compor dispositivos fotovoltaicos.¹⁵ Este destaque deve-se às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, além da intensa absorção de luz na região do visível.

Os tetrapirrólicos podem ter origem sintética ou natural. O grupo heme e as clorofilas, Figura 2, são os mais conhecidos de origem natural. Ambas as estruturas possuem funções

biológicas importantes, tais como o transporte e armazenamento de oxigênio, e a captação de luz, respectivamente.¹⁶

Figura 2 - Fórmula estrutural do (a) grupo Heme e da (b) clorofina a.

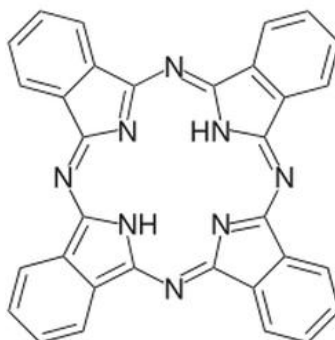


Fonte: MILROM, L. R. (1997, p. 28).

Observando estes macrociclos é possível notar que pequenas alterações na estrutura base podem resultar em diferentes aplicações. No caso da clorofila, sua função no processo fotossintético é capturar a energia fornecida pela luz solar e o seu sistema conjugado é bastante adequado para isto.¹⁶

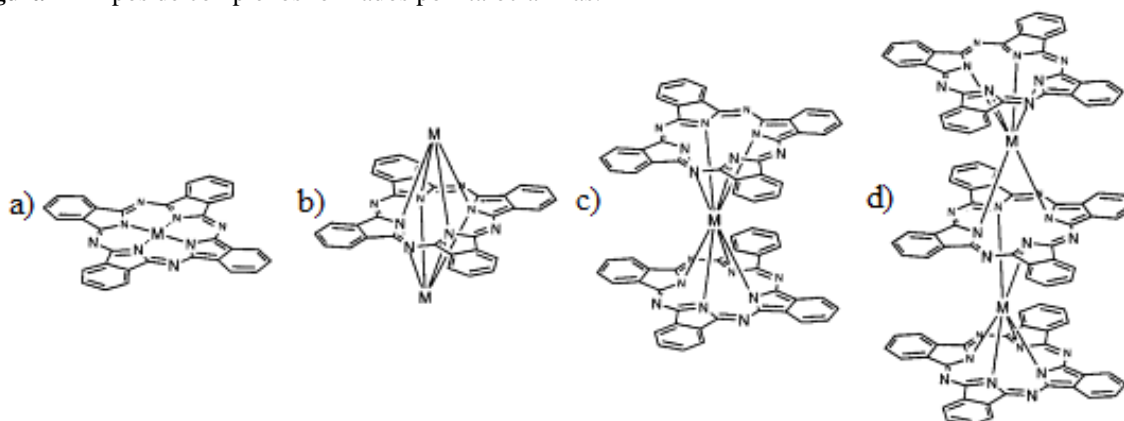
Nesta perspectiva, estruturas supramoleculares coletoras de luz são sintetizadas artificialmente com o objetivo de compreender e reproduzir os mecanismos presentes na fotossíntese natural. Relatos da literatura têm constatado resultados promissores em relação à melhora progressiva da eficiência de células solares baseadas em compostos tetrapirrólicos. Isso tem estimulado a síntese de sistemas formados pela ligação de dois ou mais componentes, o que pode somar as propriedades individuais de cada um ou ainda, possibilitar novas propriedades derivadas de suas interações.¹⁵

Um exemplo de molécula tetrapirrólica de origem sintética é a ftalocianina, Figura 3, uma molécula planar, colorida e altamente estável. A sua estrutura possui quatro unidades isoindol ligadas por átomos de nitrogênio na posição aza.

Figura 3 - Fórmula estrutural da ftalocianina.

Fonte: Do Autor.

Alem disso, a versatilidade do anel ftalocianina é bastante interessante, pois pode formar complexos com a maioria dos metais e metalóides e se adapta às exigências de cada espécie metálica formando complexos de estruturas variadas, como as ilustradas na Figura 4.¹⁷

Figura 4 - Tipos de complexos formados por ftalocianinas.

Fonte: Kadish et al. (2003, p. 70).

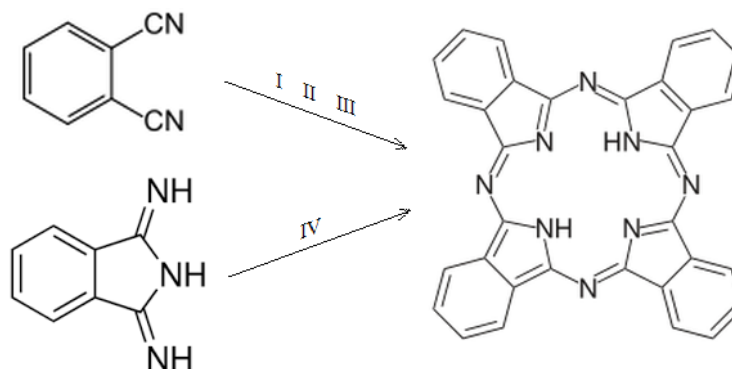
Nota: (a) metaloftalocianinas (MPc), (b) M_2Pc , (c) MPC_2 , (d) M_2Pc_3 .

A descoberta da ftalocianina ocorreu em 1907, quando Braun e Tchernic, funcionários da South Metropolitan Gas Company em Londres, observaram o aparecimento de um composto escuro durante um experimento com ftalamida e anidrido acético.¹⁸ Porém somente a partir de 1928, devido aos interesses comerciais de Scottish Dye, o material foi examinado e estudos preliminares revelaram que o produto contendo ferro, tinha potencial como pigmento por ser estável e insolúvel.¹⁷

Desde a sua descoberta no início do século XIX, vários métodos de síntese foram criados, tal como os exemplificados na Figura 5. Dentre estes, pode-se citar: o aquecimento de ftalonitrila com uma base e um solvente (I), como, 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) e 1-

pentanol, respectivamente; o aquecimento de ftalonitrila com apenas um solvente básico (II), como o dimetilaminoetanol (DMAE); a partir de ftalonitrila e agente redutores (III), como hidroquinona; ou então, pela ciclomotetramerização do 1,3-diiminoisindolina (IV) ao invés da ftalonitrila.¹⁷

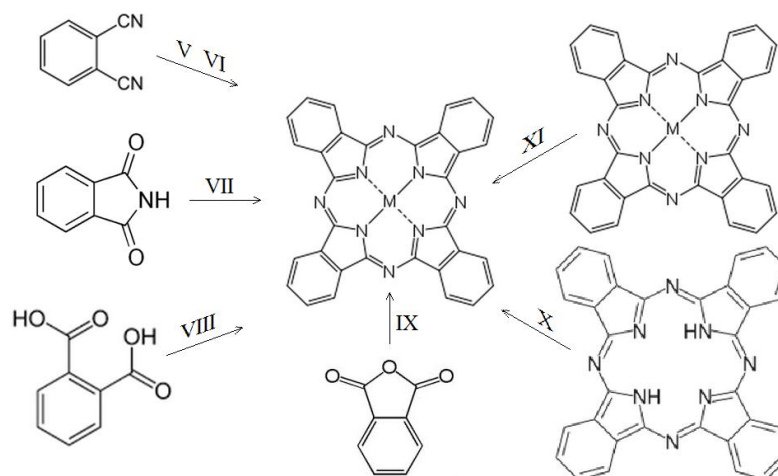
Figura 5 - Métodos de síntese para a ftalocianina livre.



Fonte: Do Autor.

Já a obtenção do complexo metaloftalocianina (MPc), esquematizado na Figura 6, pode ser realizada por: reação direta entre a ftalonitrila e um metal, ou um sal metálico, (com ou sem solvente) em temperaturas maiores que 200°C (V); aquecimento da ftalonitrila e um sal metálico, na presença de uma base e um solvente (VI); utilizando outros precursores para a ciclomotetramerização, como ftalamida (VII), ácido ftálico (VIII) ou anidrido ftálicos (IX); complexação da PcH_2 (X); ou ainda, mudança do centro metálico de uma MPc (XI).¹⁷

Figura 6 - Métodos de síntese para uma metaloftalocianina.



Fonte: Do Autor.

Após a síntese, independente do método escolhido, torna-se necessário realizar algum tipo de purificação, já que a obtenção é sempre acompanhada pela formação de subprodutos. Dentre os tipos de purificação descritos na literatura, encontram-se:

- a) reprecipitação;¹⁹
- b) recristalização;²⁰
- c) métodos cromatográficos;²¹
- d) sublimação;²²
- e) extração sólido-líquido (Soxhlet);²³
- f) lavagem com solventes.²⁴

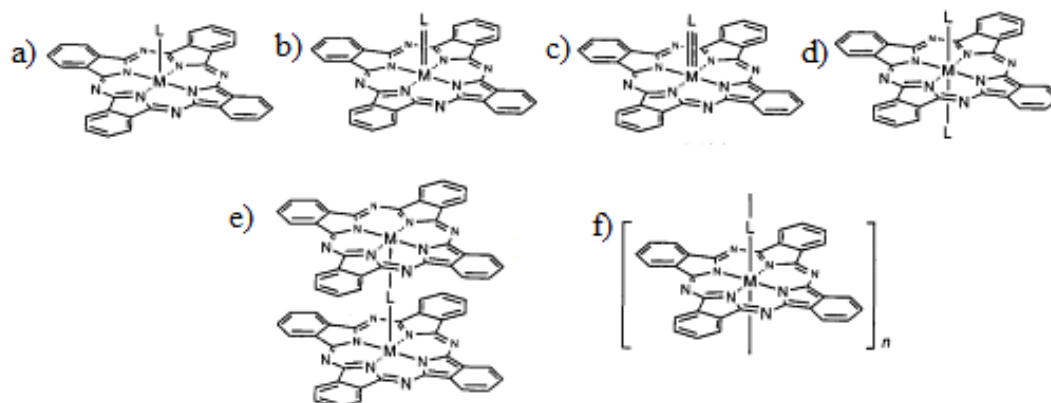
Diante desta diversidade de métodos de síntese e purificação é possível observar como as ftalocianinas foram, e ainda são, alvo de estudos. Além disso, as pesquisas são fomentadas principalmente devido às diversas aplicações, tais como: células solares²⁵⁻²⁸, sensores eletroquímicos²⁹ e fluorescentes³⁰, terapia fotodinâmica³¹⁻³⁵, dentre outras.

Neste sentido, como a purificação das MPCs descrita na literatura é geralmente extensa e complexa, a descrição de um novo método de purificação para as MPCs que seja rápido, simples e de baixo custo, parece ser interessante. Além disso, a possibilidade de padronizar uma via sintética para estes complexos formados por determinados metais de transição é relevante.

1.2 METALOFALOCIANINAS SUBSTITUÍDAS AXIALMENTE

As metalofalocianinas substituídas axialmente, exemplificadas na Figura 7, podem formar complexos compostos por ligantes monodentados ou bidentados.

Figura 7 - Tipos de complexos formados por metaloftalocianinas com a participação de ligantes adicionais



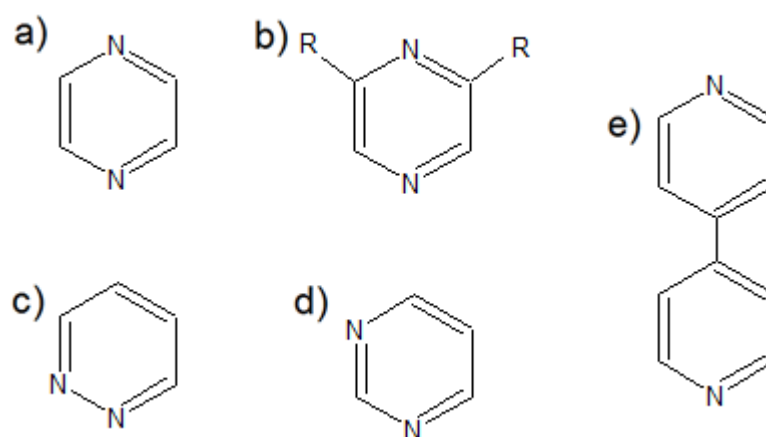
Fonte: Kadish et al. (2003, p. 71).

Nota: (a) MPcL, (b) MPc-L, (c) MPc=L, (d) *trans*-MPcL₂, (e) (MPc)₂L, (f) (MPcL)_n.

Novas estruturas formadas por meio de ligação axial metal-ligante tem sido alvo de estudos já que permite a aproximação e/ou interação da densidade eletrônica das moléculas e pode afetar significativamente as propriedades de macrociclo à base de tetrapirrólicos.³⁶

Historicamente, a década de 80 foi marcada pelos estudos realizados pelo químico alemão Georg Michael Hanack, famoso por suas pesquisas envolvendo síntese de complexos macrocíclico com metais de transição. Em um de seus estudos, Hanack e Kobel sintetizaram complexos formados por rutênio(II)ftalocianina ligados axialmente aos ligantes pirazina, pirazinas substituídas, piridazina, pirimidina e 4,4'-bipiridina, mostrados na Figura 8.³⁷

Figura 8 - Fórmula estrutural da (a) pirazina, (b) pirazinas substituídas, (c) piridazina, (d) pirimidina, e (e) 4,4'-bipiridina.

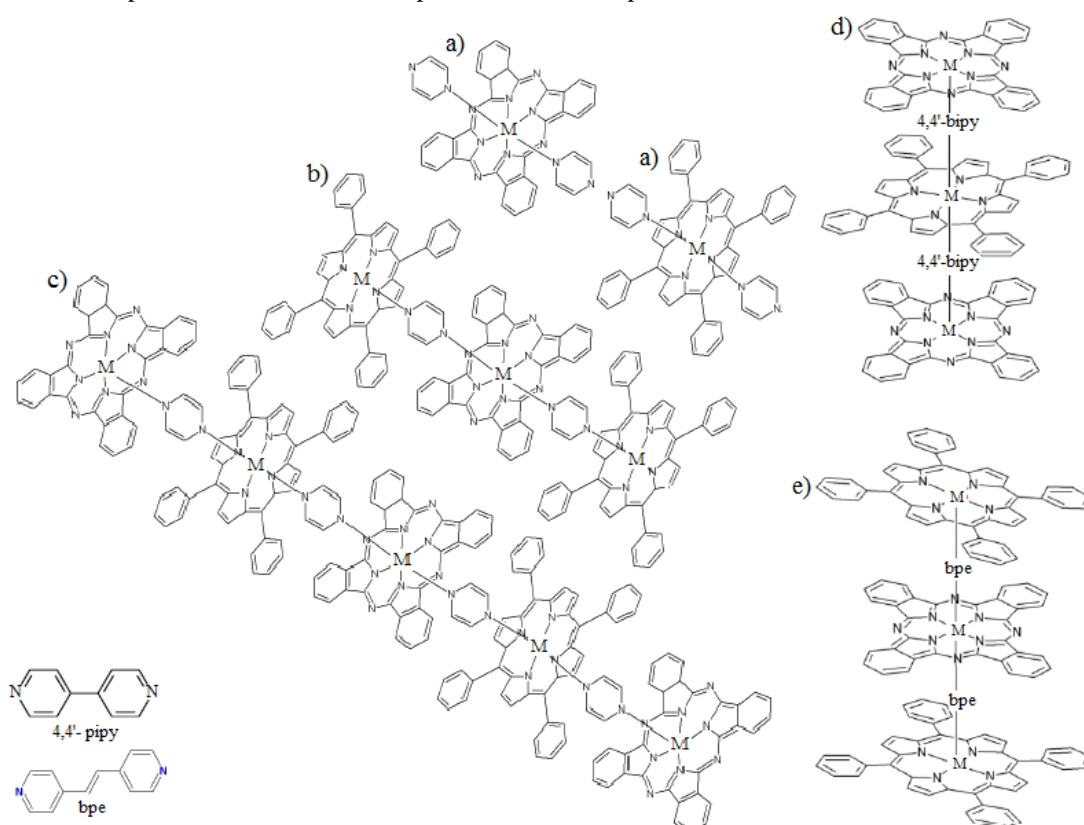


Fonte: Do Autor.

Em suas publicações, Hanack relata a importância da análise dos espectros vibracionais e de Ressonância Magnética para diferenciar as possíveis estruturas formadas pelas metaloftalocianinas, caso a estrutura cristalina não tenha sido obtida.³⁷

Outras ftalocianinas substituídas também têm sido propostas recentemente e são ilustrados na Figura 9. Dentre elas, encontra-se: (a) monômeros formados por metalotetrafenilporfirina (MTPP) e metaloftalocianinas (MPc) com o ligante pirazina;³⁸ (b) complexos mistos formados por estes monômeros;³⁹ (c) a extensão da cadeia destes complexos mistos;⁴⁰ assim como, complexos mistos formados por MTPP e MPc, com outros ligantes, como (d) 4,4'-bipiridina³⁹ e (e) 1,2-bis(4-piridil)etileno(bpe).⁴¹

Figura 9 - Exemplo de estruturas formadas por metalotetrafenilporfirina e metaloftalocianinas.



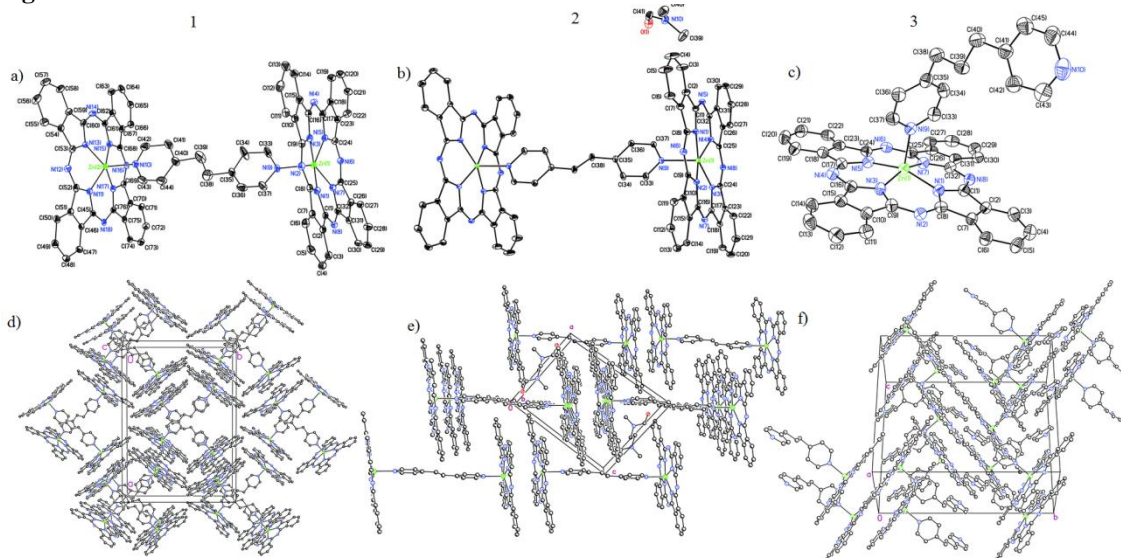
Fonte: Do Autor.

Nota: (a) (py)MPc(py) e (py)MTPP(py),
 (b) MTPP(py)MPc(py)MTPP,
 (c) MPc(py)MTPP(py)MPc(py)MTPP(py)MPc,
 (d) MPc(4,4'-bipy)MTPP(4,4'-bipy)MPc, e
 (e) MTPP(bpe)MPc(bpe)MTPP.

Estas estruturas formadas por metaloftalocianina-ligante geralmente não são obtidas na forma cristalina, ou seja, pouquíssimos trabalhos relatam essa obtenção. Como o trabalho de Zeng e colaboradores⁴² que descreve a síntese de três novas estruturas cristalinas metaloftalocianina-ligante (Figura 10). Estas estruturas foram obtidas utilizando a zincoftalocianina e os ligantes 1,2-bis(4-piridil)etano (bipy-eta), 1,2-di(4-piridil)etileno (dipy-ete) e 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), formando, portanto, duas estruturas na forma de H,

(ZnPc)₂(bipy-eta)·0.96H₂O (1) e (ZnPc)₂(dipy-ete)(DMF)₂ (2), e uma na forma de T, ZnPcBPP (3).⁴²

Figura 10 - Estruturas obtidas no trabalho de Bai e coloradores.

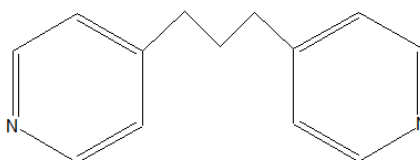


Fonte: Zeng et al. (2005, p. 244-246).

Nota: (a) estrutura cristalina de 1,
 (b) arranjo de ZnPc-bipy-eta na célula unitária de 1,
 (c) estrutura cristalina de 2,
 (d) arranjo de ZnPc-dipy-ete na célula unitária de 2,
 (e) estrutura cristalina de 3,
 (f) arranjo de ZnPc-BPP na célula unitária 3.

Além de conseguir estruturas cristalinas, Zeng e colaboradores⁴² foram os primeiros a descrever uma estrutura formada por uma metaloftalocianinas e o ligante 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), um ligante nitrogenado com uma cadeia alifática (CH₂-CH₂-CH₂) entre os dois anéis piridínicos (Figura 11).

Figura 11 - Fórmula estrutural do BPP.



Fonte: Do Autor.

Este ligante tem sido, em geral, empregado como um ligante na construção de polímeros de coordenação, como no trabalho de Marinho e colaboradores⁴³. A partir deste ponto de vista, no presente trabalho, o ligante BPP foi escolhido para compor uma nova estrutura formada por uma metaloftalocianina dissubstituída nas posições axiais. Já a

metaloftalocianina utilizada na síntese foi a cobalto(II)ftalocianina devido a parâmetros como a estereoquímica, já que íon Co(II) permite a formação de complexos com número de coordenação igual a 4 e também 6. Além de sua baixa reatividade com oxigênio ($E^{\circ} = - 0,28$ V), quando comparado ao ferro ($E^{\circ} = - 0,44$ V), por exemplo.

Nesta perspectiva, este trabalho descreve além de um novo método de purificação para as metalofteralocianinas, a síntese do complexo bisaxial CoPc(BPP)₂ e o estudo de suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas visando a sua futura utilização em dispositivos fotovoltaicos.

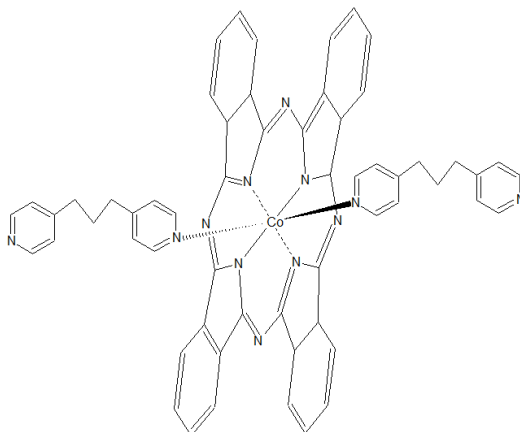
2 OBJETIVO

Atualmente, estruturas moleculares compostas por MPcs têm despertado um crescente interesse devido a absorção de luz na região do visível, assim como alta estabilidade térmica. Neste sentido, um novo método de purificação que seja simples e padronize uma via sintética para estes complexos pode ser interessante. Além disso, uma nova estrutura formada pelo ligante BPP inserido na 5ª e 6ª posição de coordenação de uma MPc, assim como a determinação das propriedades, ainda requerem investigações mais aprofundadas.

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho foi estabelecer um novo método de purificação para as MPcs, sintetizar o complexo $[\text{CoPc}(\text{BPP})_2]$ e estudar as propriedades deste complexo visando sua potencial aplicação em células solares. Para isso, as seguintes etapas foram detalhadas:

- A síntese e caracterização de MPcs ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn);
- Proposição de uma sequência de solventes para a purificação das MPcs, assim como, o estudo dos resíduos gerados por cada lavagem com os solventes escolhidos, para a CoPc ;
- A síntese e caracterização do complexo formado por cobaltoftalocianina (CoPc) e 1,3-bis(4-piridil)propano (BPP), na posição ortogonal via centro metálico $[\text{CoPc}(\text{BPP})_2]$, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Fórmula estrutural do $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$.



Fonte: O Autor.

- d) O estudo sobre a permissividade das bandas dos espectros eletrônicos, fluorescência e fotodegradação para o complexo supracitado e suas moléculas precursoras, investigando a sua possível utilização em camadas de filmes de dispositivos fotovoltaicos.

A caracterização de todos os complexos foi feita pelas técnicas de espectroscopia eletrônica (na região do UV-Visível), vibracional (na região do IV), análise térmica (TG e DTA) e análise elementar (CHN). Além destas, o novo complexo bisaxial CoPc(BPP)_2 também foi caracterizado por espectroscopia de fluorescência e ressonância magnética nuclear (RMN).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção relata os reagentes e solventes utilizados nas sínteses, a metodologia de sínteses dos complexos, assim como as técnicas de caracterização.

3.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem prévia purificação. A Tabela 1 apresenta a fórmula química e a procedência dos reagentes e solventes utilizados na elaboração deste trabalho.

Tabela 1 - Lista de reagentes e solventes utilizados.

Reagente e Solventes	Fórmula	Procedência
1,2- dicianobenzeno (ftalonitrila)	$C_6H_4(CN)_2$	Aldrich
1,3-bis(4-piridil)propano	$C_{13}H_{14}N_2$	Aldrich
Cloreto de cromo (III) hexahidratado	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich
Acetato de manganês (II) tetrahidratado	$Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich
Cloreto de ferro (II) tetrahidratado	$Fe(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	Merck
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich
Acetato de níquel (II) tetrahidratado	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	Aldrich
Acetato de cobre (II) monohidratado	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$	Aldrich
Acetato de zinco (II) dihidratado	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	Aldrich
Etanol	C_2H_5OH	Vetec
Metanol	CH_3OH	Vetec
Acetona	C_3H_6O	Vetec
Diclorometano	CH_2Cl_2	Vetec
Sílica gel cromatográfica	SiO_2	Fluka
Acetonitrila	C_2H_3N	Vetec
1,2- dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	Vetec
Clorofórmio	$CHCl_3$	Vetec
Tolueno	C_7H_8	Vetec
Dimetilformamida	C_3H_7ON	Vetec
Dimetilsulfóxido	C_2H_6SO	Vetec
Hexano	C_6H_{14}	ROQUIMIOS
Clorofórmio deuterado	$CDCl_3$	Aldrich
Ácido Acético	$C_2H_4O_2$	Aldrich

Fonte: Do autor.

3.2 SÍNTESES

As MPcs (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) foram sintetizadas por adaptação do método descrito por Kirin e colaboradores⁴⁴ para as diftalocianinas. Para a obtenção foi proposto um novo procedimento de purificação; ao invés do método proposto pelos autores que consistia em dissolução em DMF, seguida de cromatografia em coluna. Esta mudança foi feita para evitar o uso de solventes com alto poder doador, como o DMF, que poderia favorecer a coordenação axial do solvente, indisponibilizando esta posição de coordenação.

A síntese do complexo substituído axialmente pelo ligante BPP foi realizada por uma adaptação do procedimento descrito por Hanack e colaboradores⁴⁵, e incluída a purificação por cromatografia em coluna, estabelecida previamente por cromatografia em camada delgada (CCD).

3.2.1 Sínteses das metaloftalocianinas (MPcs)

As MPcs foram sintetizadas pela reação direta de ftalonitrila (21,31 mmol) com um sal metálico (5,18 mmol) por 3 horas, à 280°C. Os sais metálicos utilizados na síntese para cada um dos respectivos metais das MPcs foram: cloreto de cromo (III) hexahidratado, acetato de manganês (II) tetrahidratado, cloreto de ferro (II) tetrahidratado, cloreto de cobalto (II) hexahidratado, acetato de níquel (II) tetrahidratado, acetato de cobre (II) monohidratado e acetato de zinco (II) dihidratado. As massas dos precursores utilizadas para a síntese de cada MPc é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Massas de ftalonitrila e dos sais metálicos utilizadas nas sínteses das MPcs.

MPcs	Ftalonitrila (g)	Sal Metálico (g)
CrPc	2,7310	1,3816
MnPc	2,7309	1,2708
FePc	2,7310	1,0309
CoPc	2,7310	1,2336
NiPc	2,7310	1,2940
CuPc	2,7310	1,0354
ZnPc	2,7310	1,1382

Fonte: Do autor.

Após o arrefecimento, iniciou-se a purificação. O produto foi lavado com 200,0 mL de etanol, seguido por 120,0 mL de metanol e por fim, 100,0 mL de água destilada em funil de placa sinterizada a vácuo. Em seguida, foi feita a extração em Soxhlet, usando 200,0 mL de acetona, por 24 horas. Por fim, os sólidos foram secos a 120 °C em mufla. A pureza de todos as MPcs foi verificada por cromatografia em camada delgada, utilizando-se sílica gel como fase estacionária e diversos solventes como eluentes. O rendimento obtido para cada MPc encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimento das MPcs.

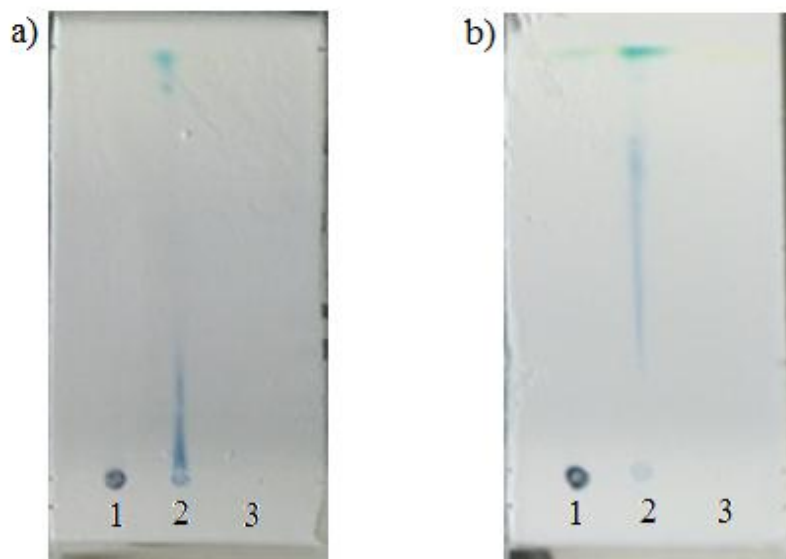
Amostra	CrPc	MnPc	FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc
Rendimento	56%	88%	41%	56%	72%	86%	76%

Fonte: Do autor.

3.2.2 Síntese do complexo bisaxial: CoPc(BPP)₂

A síntese do novo complexo bisaxial é baseada no aquecimento de um excesso de ligante BPP com a CoPc. A mistura reacional composta por CoPc (0,0098g, 0,0172 mmol) e BPP (0,1364g, 0,6880 mmol) foi aquecida a 120°C por 24 horas. O produto foi lavado com 150,0 ml de etanol e posteriormente analisado exaustivamente por CCD. A Figura 13 mostra as placas de CCD obtidas com diferentes proporções dos solventes clorofórmio/acetona/ácido acético, escolhidos para a purificação.

Figura 13 - Plaquinha de CCD (a) clorofórmio/acetona/ácido acético na proporção 70:30:3 e (b) clorofórmio/acetona/ácido acético na proporção 20:6:1.



Fonte: Do autor.

Nota: (1) corresponde a aplicação de CoPc, (2) de CoPc(BPP)₂ e (3) de BPP.

A utilização destas proporções foi escolhida, já que as placa de CCD mostram uma boa separação entre as frações. Portanto, o procedimento consistiu em uma coluna de sílica gel como fase estacionária e como eluente as misturas clorofórmio/acetona/ácido acético (proporção 70:30:3) e em seguida clorofórmio/acetona/ácido acético (proporção 20:6:1).

No procedimento de purificação foram obtidas cinco frações eluídas de 50,0 mL para a primeira mistura de solventes e sete frações eluídas de 50,0 mL para a segunda mistura. A análise dos espectros vibracionais de todas as frações permitiu concluir que o produto puro foi obtido nas frações eluídas obtidas com a segunda mistura de solvente. O produto foi seco a temperatura ambiente e o rendimento foi de 22%.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a síntese, todos os compostos foram caracterizados por: espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e análise elementar. Além destas, a CoPc e o complexo bisaxial CoPc(BPP)₂ foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência e ressonância magnética nuclear.

3.3.1 Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível

Os espectros eletrônicos das MPCs e do complexo bisaxial foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific™ Evolution 60S, na região de 300 a 900 nm e cubeta de vidro com caminho óptico de 1,000 cm.

Já os espectros eletrônicos obtidos para o cálculo do rendimento quântico de fotodegradação (Φ_d) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Hitachi U-3501, na região de 300 a 800 nm e cubeta de vidro com caminho óptico de 1,000 cm. O software utilizado para o laser foi o Colibri, Quantum Tech, a 660 nm. A potência foi medida com um power meter FieldMaxII-TOP (Coherent).

Os valores de Φ_d foram determinados usando o método experimental descrito na literatura⁴⁶, usando a Equação 1:

$$\Phi_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V \cdot N_A}{I_{abs} \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

onde C_0 e C_t são as concentrações antes e depois da irradiação, respectivamente, V é o volume da reação, N_A é a constante de Avogadro, S é a área da célula irradiada, t é o tempo de irradiação e I_{abs} é a integral de sobreposição da intensidade de luz da fonte de radiação e a absorção das amostras. A intensidade de luz de $5,60 \times 10^{16}$ fótons. s^{-1} . cm^{-2} foi empregado para a determinação de Φ_d .

3.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando o espectrômetro Thermo Scientific IS50 FT-IR, com contato direto da amostra sob o feixe de infravermelho (Espectroscopia de Refletância Atenuada - ATR). Os espectros foram registrados no modo de transmitância, na região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans.

3.3.3 Análise Térmica – Análise Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas de modo simultâneo utilizando uma termobalança – T.A. Instruments - SDTQ600 e o equipamento EXSTAR SII **TG/DTA 7300**. As análises foram realizadas em um porta amostra de alumina, usando N₂ ou ar sintético como gás de arraste (100 mL.min⁻¹), razão de aquecimento 10°C/min e varredura de 40 a 1100 °C.

3.3.4 Análise Elementar

As medidas de análise elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas no equipamento da Leco, modelo Truspec CHNS-O. Os resultados foram obtidos utilizando como padrão a zinco(II) ftalocianina comercial (ZnPc Sigma Aldrich, 97%) em um método com maior injeção de oxigênio e aproximadamente 1,7 mg de cada amostra.

3.3.5 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro Shimadzu, modelo RF-5301 PC e cubeta de quartzo com os 4 lados polidos com caminho óptico de 1,000 cm. As soluções foram preparadas utilizando DMSO como solvente, sem concentração definida. As absorvâncias das amostras variaram entre 0,04 e 0,05 no comprimento de onda de excitação.

Os valores do rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) foram determinados utilizando o seguinte método comparativo⁴⁷, equação 2:

$$\Phi_F = \Phi_{F(\text{Std})} \frac{F \cdot A_{\text{Std}} \cdot \eta^2}{F_{\text{Std}} \cdot A \cdot \eta^2_{(\text{Std})}} \quad (2)$$

onde $\Phi_{F(\text{Std})}$ é o rendimento quântico de fluorescência do padrão, F e F_{Std} são as respectivas áreas sob as curvas de emissão de fluorescência da amostra e do padrão. A e A_{Std} são as absorvâncias da amostra e padrão para os comprimentos de onda de excitação, respectivamente. η^2 e $\eta^2_{(\text{Std})}$ são os índices de refração dos solventes usados para a amostra e padrão, respectivamente. O padrão empregado para o cálculo foi a ZnPc não substituída (em DMSO, $\Phi_F = 0,20$).

3.3.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados em um espectrômetro da marca BRUKER, operando a 300 MHz. As soluções das amostras foram preparadas em CDCl_3 e o padrão utilizado foi o tetrametilsilano. Os espectros ficaram acumulando por cerca de dezenove horas devido à baixa solubilidade das amostras neste solvente.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

Este trabalho foi organizado em duas partes, sendo que a primeira relata a síntese e caracterização de sete MPcs obtidas utilizando um novo método de purificação e a segunda a síntese e caracterização do complexo bisaxial CoPc(BPP)₂.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MPcs (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn)

As MPcs podem ser utilizadas em uma variedade de aplicações. Para cada uma delas, diferentes propriedades podem ser estudadas, incluindo propriedades eletrônicas, térmicas e/ou fotofísicas. Contudo, para a obtenção de dados que sejam confiáveis é preciso que as MPcs estejam puras. Desta forma, a elaboração de um novo método de purificação padronizado para as MPcs com diferentes metais pode ser interessante para facilitar a obtenção e a escolha do método a ser usado. Este novo método foi escolhido baseado na solubilidade das MPcs, compostas por metais de transição da primeira série, e de seus reagentes precursores.

4.1.1 Escolha da sequência de solventes para a purificação: teste de solubilidade dos reagentes precursores e das metaloftalocianinas

Um dos métodos mais empregados na purificação das MPcs, dada sua simplicidade procedimental, consiste na lavagem do produto reacional com solventes. Porém, a escolha de solventes que sejam adequados é essencial para eficiência da purificação, sendo que o estudo da solubilidade dos produtos finais e dos reagentes precursores pode ser interessante para fundamentar esta escolha. As tabelas a seguir apresentam os resultados dos testes de solubilidades para as MPcs (Tabela 4) e para os precursores (Tabela 5).

Tabela 4 - Solubilidade para as MPcs.

Solventes	CrPc	MnPc	FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc
Água destilada	I	I	I	I	I	I	I
DMSO	S	S	S	S	PS	S	S
Acetonitrila	PS	PS	I	S	I	I	PS
DMF	S	S	S	S	PS	S	S
Metanol	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Etanol	PS	PS	PS	I	I	PS	PS
Acetona	PS	PS	I	PS	PS	PS	PS
1,2-dicloroetano	PS	PS	I	PS	PS	PS	PS
Diclorometano	PS	PS	I	PS	PS	PS	PS
Clorofórmio	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PS
Tolueno	PS	I	I	PS	PS	I	PS
Hexano	PS	I	I	I	I	I	PS

Fonte: Do Autor.

Nota: I = insolúvel; PS = pouco solúvel; S = solúvel.

Tabela 5 - Solubilidade para os precursores das MPcs.

Precursores	Etanol	Metanol	Água	Acetona
Ftalonitrila	I	S	I	S
Cloreto de Crômio (III) hexahidratado	S	S	S	PS
Acetato de manganês (II) tetrahidratado	I	S	S	I
Cloreto de ferro (II) tetrahidratado	S	S	I	S
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	S	S	S	S
Acetato de níquel (II) tetrahidratado	S	S	S	I
Acetato de cobre (II) monohidratado	S	S	I	PS
Acetato de zinco (II) dihidratado	I	S	S	S

Fonte: Do Autor.

Nota: I = insolúvel; PS = pouco solúvel; S = solúvel.

Na primeira tabela é possível observar que as MPcs apresentam baixa solubilidade na maioria dos solventes. Contudo em solvente com pronunciado poder doador, como DMSO, a solubilidade é aumentada, o que pode ser devido à interação das moléculas do solvente com o metal do complexo. Observa-se ainda que a mudança do centro metálico exerce um efeito na solubilidade do complexo, o que sugere modificações no momento dipolar, contudo não foi possível relacionar esta mudança com a polaridade dos solventes utilizados.

Os solventes para a sequência de purificação foram escolhidos pela análise dos testes de solubilidade das Tabelas 4 e 5. O procedimento utilizado consistiu na lavagem dos produtos reacionais com etanol, metanol e água destilada, e em seguida, purificação por extração em Soxhlet, utilizando acetona.

O etanol foi escolhido como o primeiro solvente devido à baixa solubilidade das MPcs neste solvente, além de permitir a eliminação de intermediários de reação, ou resíduos do sal metálico que não reagiram. Já o metanol foi escolhido, pois nele os precursores apresentam elevada solubilidade e as MPcs baixa solubilidade. O mesmo se aplica à lavagem com água

destilada, que permite a remoção de reagentes precursores sem comprometer o rendimento das MPCs. Entretanto, dentre os três solventes escolhidos, a ftalonitrila é solúvel apenas em metanol, e por esta razão, acrescentou-se a etapa de extração em Soxhlet usando acetona. Este método de extração visou garantir a purificação realizando vários ciclos do mesmo solvente.

Todas as etapas de purificação para os resíduos da CoPc foram recolhidos separadamente e secos, para posterior análise por espectroscopia eletrônica e vibracional. Os resultados mostrados no Anexo 1 indicam a remoção de impurezas a cada etapa. Por fim, após todas as etapas de purificação, os produtos finais foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

4.1.2 Análise Elementar

Os dados da análise elementar para as MPCs são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise elementar das MPCs.

Amostra	Calculado	Resultado Experimental
CrPc	C % = 68,1	C % = 68,9
	H % = 2,8	H % = 2,6
	N % = 19,9	N % = 18,6
MnPc	C % = 67,7	C % = 68,0
	H % = 2,8	H % = 2,6
	N % = 19,7	N % = 18,5
FePc	C % = 67,6	C % = 67,3
	H % = 2,8	H % = 2,5
	N % = 19,7	N % = 18,2
CoPc	C % = 67,2	C % = 67,8
	H % = 2,8	H % = 2,8
	N % = 19,6	N % = 19,6
NiPc	C % = 67,3	C % = 67,2
	H % = 2,8	H % = 2,5
	N % = 19,6	N % = 19,0
CuPc	C % = 66,7	C % = 67,6
	H % = 2,8	H % = 2,5
	N % = 19,6	N % = 18,6
ZnPc	C % = 66,5	C % = 68,0
	H % = 2,8	H % = 2,5
	N % = 19,4	N % = 18,0

Fonte: Do Autor.

Os valores obtidos e calculados apresentados nesta tabela estão em boa concordância. Algumas pequenas diferenças são observadas e podem estar relacionada à alta estabilidade térmica destes compostos.

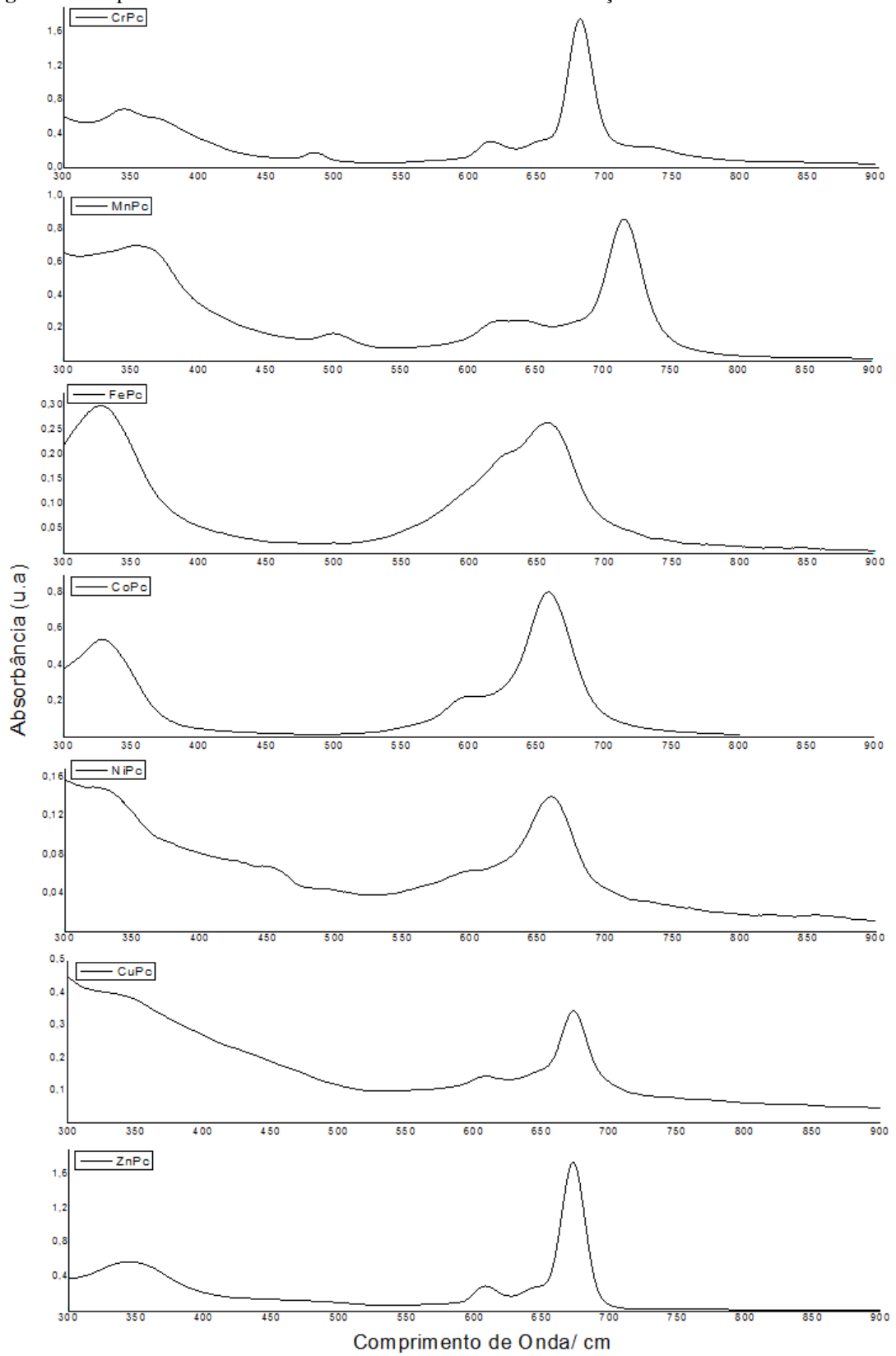
4.1.3 Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível

As MPcs possuem elétrons π deslocalizados ao longo de um arranjo alternado de átomos de carbono e nitrogênio que formam um macrociclo. Isso confere a esta substância um espectro eletrônico característico formado por um conjunto de bandas na região do UV-Visível. No espectro, a banda Q (mais intensa) aparece na região de 600 a 700 nm, referente à transição $a_{1u} \rightarrow e_g^*$, originada a partir da transição entre o estado fundamental ${}^1A_{1g}$ e o primeiro estado excitado 1E_u . Já a banda B aparece na região de 350 nm, referente às transições $a_{2u} \rightarrow e_g^*$ e $b_{1u} \rightarrow e_g^*$ (sobrepostas).⁴⁸

A complexação do íon metálico à cavidade do anel ftalocianina pode ser acompanhada via espectroscopia eletrônica. No espectro do ligante ftalocianina (H_2Pc), observa-se a presença de duas bandas na região de 600 a 700 nm, enquanto, as MPcs apresentam apenas uma banda nesta região. Isto acontece devido à mudança de simetria de D_{2h} para D_{4h} , após a inserção do metal.⁴⁹

Além disso, as características eletrônicas também podem ser afetadas por parâmetros como: a natureza e posição dos substituintes periféricos, pela adição de anéis de benzeno condensados, desvios da planaridade e, como no caso deste trabalho, devido à natureza do centro metálico.⁴⁹

Os espectros eletrônicos registrados em DMSO na região de 300 a 900 nm para cada complexo sintetizado são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Espectros eletrônicos das MPCs em DMSO sem concentrações definidas.

Fonte: Do Autor.

Nestes espectros, as bandas B e Q são observadas, além de uma banda adicional (Q₁) em torno de 600 nm, que pode ser atribuída a um acoplamento vibrônico da transição associada à banda Q.⁴⁸ Os máximos de absorção para as bandas estão detalhadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Posição das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das MPcs.

	Bandas/ nm		
	B	Q ₁	Q
CrPc	345	615	680
MnPc	355	629	715
FePc	327	626	656
CoPc	327	600	658
NiPc	327	600	658
CuPc	337	607	674
ZnPc	344	608	672

Fonte: Do Autor.

Os espectros eletrônicos das MPcs apresentam a banda B entre 327 a 355 nm e banda Q entre 656 e 715 nm. Esta diferença entre os máximos de absorção pode ser atribuída à mudança do centro metálico que pode ter alterado as transições eletrônicas para ambas as bandas.

Os espectros das MPcs podem apresentar também bandas referentes à transferência de carga do metal para o ligante ou ligante para o metal.⁵⁰ As bandas observadas nos espectros da CrPc e MnPc em 484 e 500 nm, respectivamente, podem estar relacionadas a este tipo de transição.

De maneira geral, as posições das bandas estão relacionadas à diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO. Quanto maior esta diferença, a banda é observada em menores valores de comprimentos de onda. No trabalho de Liu e colaboradores⁵¹, cálculos teóricos com os valores para esta diferença de energia foram feitos. Os valores obtidos foram 2,24; 2,24; 2,19; 2,19; 1,73 eV, para CoPc, NiPc, ZnPc, CuPc e FePc, respectivamente.

No presente trabalho, pode-se ordenar a posição das bandas das MPcs em função da energia da banda Q, como:

$$\text{FePc} > \text{CoPc} = \text{NiPc} > \text{ZnPc} \approx \text{CuPc} > \text{CrPc} > \text{MnPc}.$$

Desta forma, os valores teóricos concordam com a ordem obtida experimentalmente, exceto para a FePc, que deveria apresentar a banda Q em um comprimento de onda maior. Apesar desta contradição para a FePc, neste trabalho em relação ao valor teórico, no trabalho

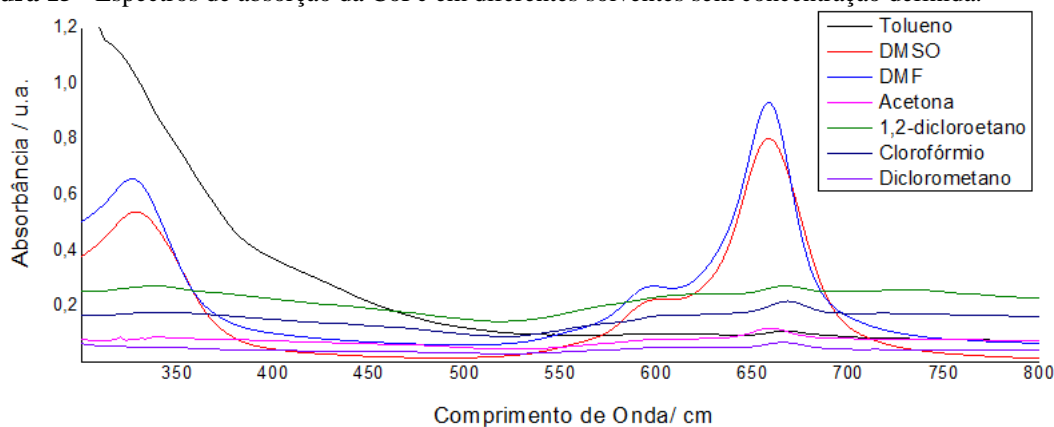
de Grani e colaboradores⁵² também utilizando DMSO como solvente, foram obtidos valores próximos de 650 nm para a posição da banda Q da FePc.

Estudando o comportamento eletrônico das MPcs é possível obter dados sobre a agregação e o valor da absorvidade molar. Para as ftalocianinas, as interações entre os elétrons π do anél macrocíclico resulta em uma alta tendência de agregação.⁵³ Essa agregação é descrita geralmente como uma associação de anéis coplanares, progredindo de monômeros para dímeros ou complexos de maior ordem.

Mudanças no espectro eletrônico podem indicar a formação de agregados. As ftalocianinas podem formar agregados do tipo H (face-a-face) e J (lado-a-lado). Tipicamente, um deslocamento hipsocrômico da banda Q no espectro é observado indicando agregados do tipo H entre as moléculas e deslocamento bacrômico corresponde à agregação do tipo J.⁵⁴

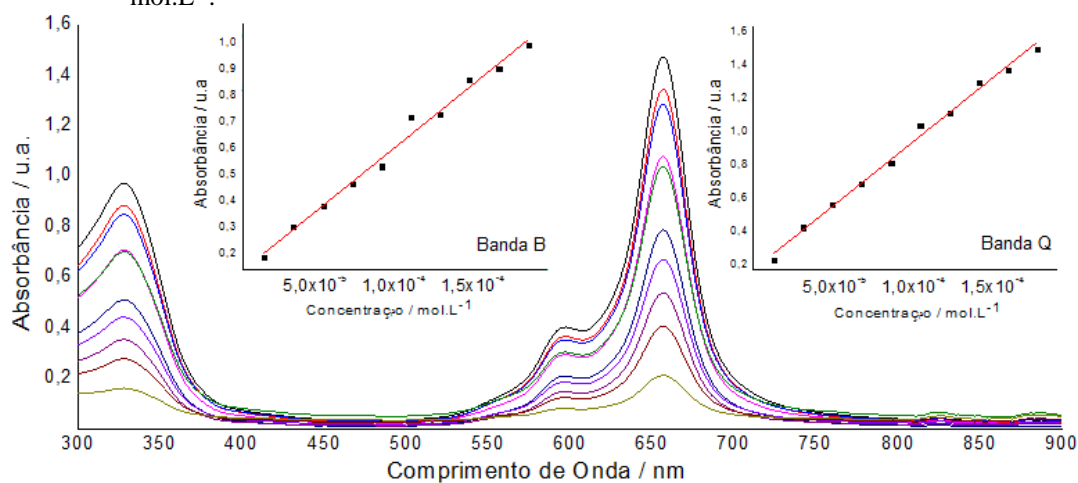
Neste sentido, foram obtidos os espectros eletrônicos em diferentes concentrações e solventes (Figura 15 e 16, respectivamente) para a CoPc, com o intuito de estudar o comportamento de agregação das MPcs, já que a estrutura eletrônica é perturbada quando há agregação.⁵³

Figura 15 - Espectros de absorção da CoPc em diferentes solventes sem concentração definida.



Fonte: Do Autor.

Figura 16 - Espectro de absorção da CoPc em DMSO, com concentrações entre $1,750 \times 10^{-4}$ e $1,750 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.



Fonte: Do Autor.

A análise do espectro 15 sugere a formação de agregados do tipo J para a CoPc no solvente 1,2-dicloroetano, devido ao surgimento de um banda em 732 nm. Este tipo de agregado também foi observado no espectro eletrônico para a CoPc no estado sólido descrito na literatura.³⁸ Além disso, em termos da linha base, para os espectros nos solventes clorofórmio, tolueno, acetona, 1,2-dicloroetano e diclorometano pode-se sugerir a formação de uma solução não homogênea, ou seja, uma dispersão para a CoPc.³⁸

Em relação ao espectro em diferentes concentrações, no entanto, a análise sugere a não formação de agregados em DMSO, já que não houve o deslocamento da banda Q e não foi observado o surgimento de novas bandas. Além disso, a lei de Beer-Lambert foi obedecida para concentrações entre $1,750 \times 10^{-4}$ e $1,750 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, já que a intensidade das bandas de absorção aumentou com o aumento da concentração.

Por fim, determinou-se o valor da absorvidade molar para a CoPc, a partir de espectros com diferentes concentrações, apresentados na Figura 16. O coeficiente angular da curva de calibração indicou o valor de $8,0 \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ para ϵ (coeficiente de correlação: 0,99283), para a banda Q. Este valor indica uma transição permitida pelas regras de seleção espectroscópica (ϵ_{max} : 10^3 - 10^5). Isto porque, as transições entre as simetrias $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ são permitidas, já que pela regra de seleção de spin, transições entre estados de mesma multiplicidade são permitidas; e por Laporte, transições entre níveis de diferente paridade são permitidas. O mesmo se aplica aos valores obtidos para a banda B, com o valor de ϵ igual a $5,2 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ (coeficiente de correlação: 0,98775)

4.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional permite acompanhar as diferenças nas ligações do macrociclo provocadas pela presença do metal.⁵⁵ Esta técnica, assim como, a espectroscopia eletrônica é de grande importância para a caracterização de complexos tetrapirrólicos.

As MPcs possuem espectros vibracionais característicos na região de 400 a 1700 cm^{-1} . A Tabela 8 apresenta as atribuições para as bandas dos espectros vibracionais das MPcs, Figura 17.

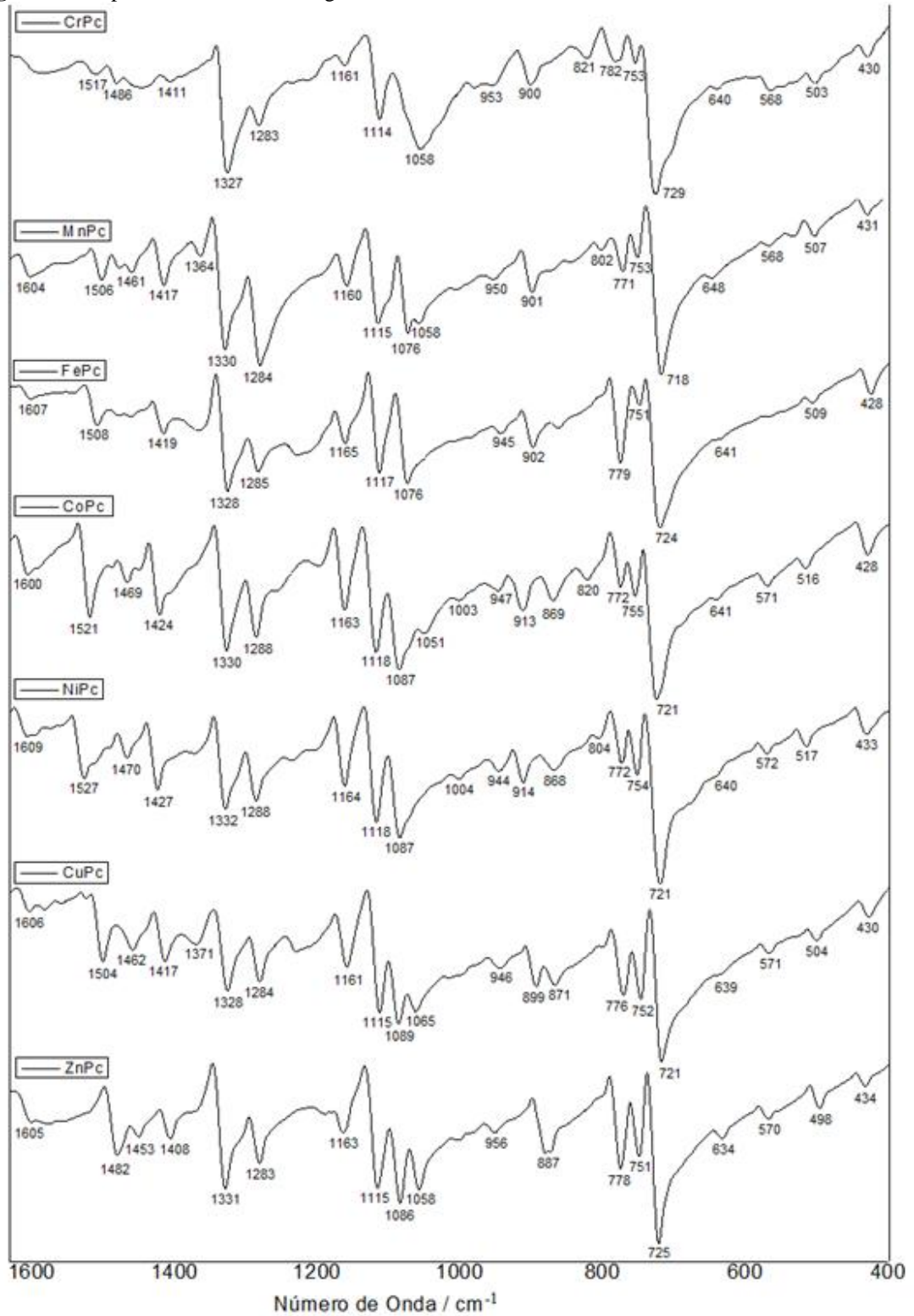
Tabela 8 - Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das MPcs.

Número de Onda/ cm^{-1}							
CrPc	MnPc	FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc	Atribuições ^{51,56}
430 vw	431 vw	428 vw	428 vw	433 vw	430 vw	434 vw	δ C-C-C
503 w	507 w	509 w	516 w	517 w	504 w	498 w	δ isoindol
568 w	568 w		571 w	572 w	571 w	570 w	δ isoindol
640 w	648 w	641 w	641 w	640 w	639 w	634 w	δ isoindol
729 vs	718 vs	724 vs	721 vs	721 vs	721 vs	725 vs	δ C-H fora do plano/ δ pirrol
753 w	753 w	751 w	755 w	754 w	752 m	751 m	δ isoindol
782 w	771 w	779 m	772 w	772 w	774 m	778 m	δ C-H fora do plano
821 w	802 w		820 w	804w			Respiração do isoindol
			869 w	868 w	871 w		δ C-H fora do plano
900 m	901 m	902 m	913 m	914 m	899 m	887 m	δ M-Pc
953 w	950 w	945 w	947 w	944 w	946 w	956 w	δ C-H fora do plano
			1003 w	1004 w			δ C-H no plano
1058 s	1058 s		1051 s		1065 s	1058 s	δ C-H no plano
	1076 s	1076 s	1087 s	1087 s	1089 s	1086 s	δ C-H no plano
1114 s	1115 s	1117 s	1118 s	1118 s	1115 s	1115 s	δ C-H no plano
1161 w	1160 m	1165 m	1163 m	1164 m	1161 m	1163 w	δ C-H no plano
1283 m	1284 s	1285 m	1288 m	1288 m	1284 m	1283 m	ν (C=N)/ δ isoindol
1327 vs	1330 s	1328 s	1330 m	1332 m	1328 m	1331 m	ν (C=N)
	1364 w				1371(34)		δ C-H no plano
	1417 w	1419 w	1424 w	1427 w	1417 w	1408 w	ν isoindol
	1461 w		1469 w	1470 w	1462 w	1453 w	ν isoindol
1486 w						1482 m	ν isoindol
	1506 w	1508 w			1504 w		ν isoindol
1517w			1521 m	1527 m			Expansão do pirrol
	1604 w	1604 w	1600 w	1609 w	1606 w	1605 w	ν benzeno

Fonte: Do Autor.

Nota: Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho das MPcs.



Fonte: Do Autor.

Um indicativo da metalização do macrociclo é a ausência das duas fortes bandas de absorção presentes no espectro da H₂Pc em 716 e 999 cm⁻¹, atribuídas à deformação da ligação N-H fora do plano e no plano, respectivamente. Além disso, a presença de uma banda na região de 880-950 cm⁻¹, também sugere a formação do complexo, já que esta região apresenta uma banda referente à deformação do grupo isoindol devido à ligação do metal com o anel ftalocianina (δ M-Pc), ausente no espectro da H₂Pc.⁵⁶ O valor observado para esta banda foi 900, 901, 902, 913, 914, 899 e 887 cm⁻¹ para CrPc, MnPc, FePc, CoPc, NiPc, CuPc e ZnPc, respectivamente, concordante com valores provenientes de cálculos teóricos de NiPc > CoPc > FePc > CuPc > ZnPc.⁵¹

A variação entre os valores para esta banda ocorre, pois a vibração da ligação M-Pc é fortemente dependente da espécie do íon metálico central e, portanto, da força de interação entre o íon metálico e os nitrogênios do anel. Por este motivo, menores valores são obtidos para CuPc e ZnPc, já que devido à configuração eletrônica destes metais, a formação de um complexo quadrático (dsp²) é desfavorecida.⁵⁵

Além disso, observa-se nos espectros vibracionais diversas bandas em torno de 723, 775, 869 e 949 cm⁻¹ atribuídas à deformação fora do plano da ligação C-H e em torno de 1003, 1058, 1083 e 1116 e 1162 cm⁻¹ atribuídas à deformação no plano da ligação C-H.

Outras bandas são observadas nas regiões do espectro como: entre 1285 e 1605 cm⁻¹, pode-se observar as bandas referentes aos modos vibracionais das ligações C=C e C=N; as bandas observadas em torno de 1285 e 1329 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação C=N, enquanto as bandas em torno de 1419 e 1329 cm⁻¹, e 1605 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento do grupo isoindol e benzeno, respectivamente; e por fim, em torno de 507, 570, 640 e 752 cm⁻¹, observou-se bandas atribuídas à deformação do grupo isoindol e em torno de 812 e 1522 cm⁻¹, respiração do grupo isoindol e expansão do grupo pirrol, respectivamente.

Por fim, em relação à mudança do centro metálico é possível inferir que houveram deslocamentos na posição das bandas referentes às ligações próximas ao centro metálico, assim como às ligações mais distantes. Por exemplo, as bandas atribuídas ao estiramento da ligação C=N variaram entre 1327 a 1332 cm⁻¹ e as bandas atribuídas a deformação da ligação C-H fora do plano, que estão um pouco mais distantes do metal, também variaram, neste caso entre 771 a 782 cm⁻¹.

4.1.5 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Para finalizar a caracterização das MPcs foram obtidos os dados referentes à termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A TG é uma técnica que permite obter informações sobre a variação da massa das amostras em função de uma variação controlada da temperatura. Já a técnica de DTA permite acompanhar os efeitos de variação de calor associadas às alterações químicas e/ou físicas na amostra. Juntas, estas técnicas permitem caracterizar a amostra em relação a sua estabilidade térmica, além de fornecer indicativos acerca da composição da mesma.⁵⁷

As MPcs possuem alta estabilidade térmica, sendo que muitas de suas aplicações estão relacionadas a esta característica. Contudo, a mudança do centro metálico ou a presença de substituintes ligados ao anel pode alterar estas propriedades.⁵⁸

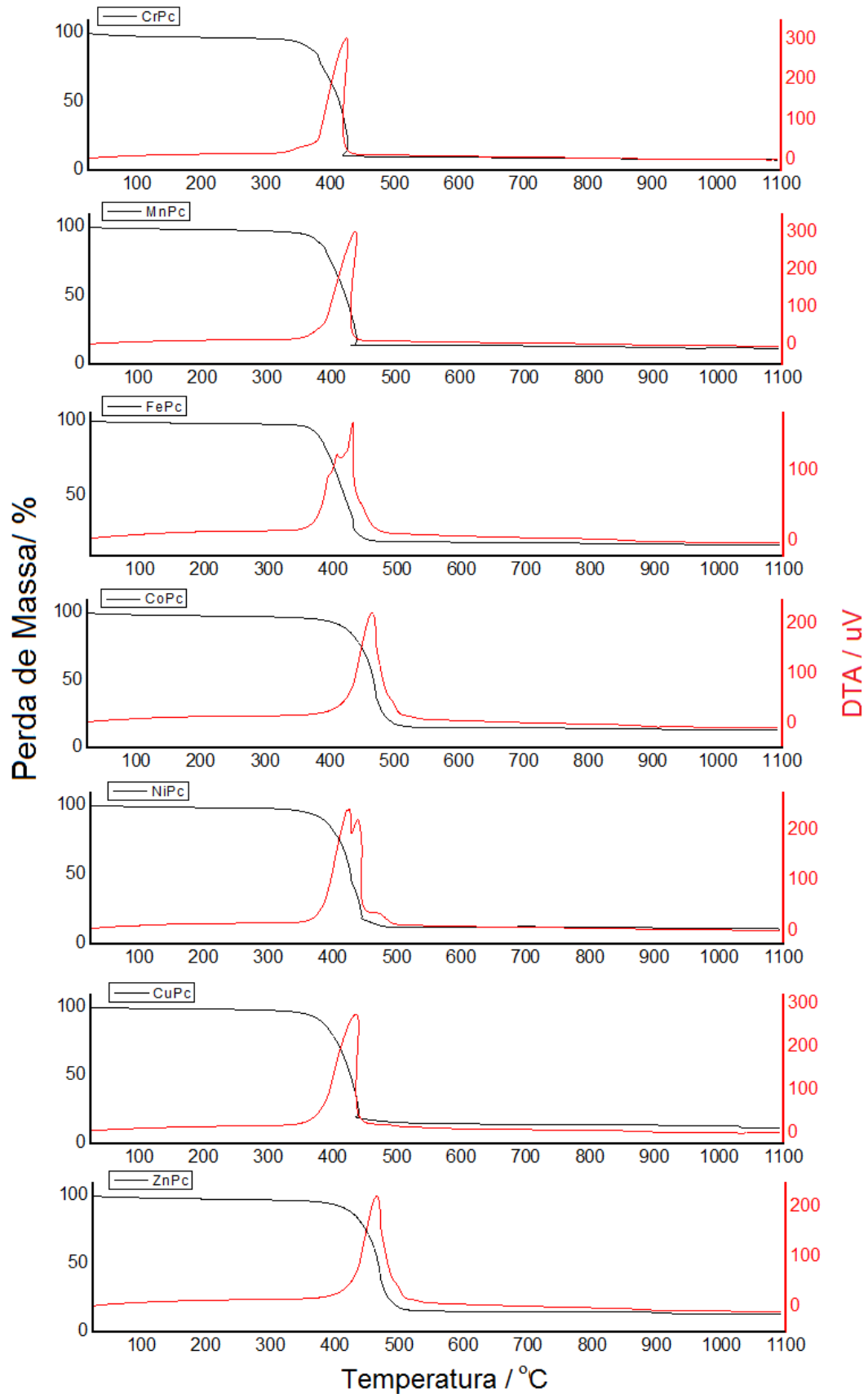
Os valores das perdas de massa da TG, com as respectivas atribuições são mostrados na Tabela 9. A Figura 18 mostra as curvas TG e DTA para as MPcs e a Tabela 10 os valores máximos das curvas da primeira derivada da TG (DTG) e picos da DTA.

Tabela 9 - Perda de massa observada nas curvas TG das MPcs.

	Faixa de Temperatura/ °C	Perda observada/ %	Perda calculada/ %	Atribuições
CrPc	396-537	84,40	88,28	Perda do Material Orgânico
	537	15,60	13,09	Resíduo $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃
MnPc	310-451	86,13	87,84	Perda do Material Orgânico
	451	13,87	14,90	Resíduo MnO ₂
FePc	339-489	84,78	87,71	Perda do Material Orgânico
	523	15,22	12,31	Resíduo FeO
CoPc	349-556	84,97	87,24	Perda do Material Orgânico
	556	15,03	12,76	Resíduo CoO
NiPc	322-505	87,30	87,28	Perda do Material Orgânico
	505	12,70	12,72	Resíduo NiO
CuPc	321-526	84,97	86,56	Perda do Material Orgânico
	526	15,03	13,44	Resíduo CuO
ZnPc	396-525	85,13	86,30	Perda do Material Orgânico
	525	14,87	13,70	Resíduo ZnO

Fonte: Do Autor.

Figura 18 - Curvas TG e DTA para as MPcs no intervalo de 24 a 1140°C em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Do Autor.

Tabela 10 - Temperatura dos máximos das curvas da DTG e picos da DTA MPcs.

	CrPc	MnPc	FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc
DTA/ °C	463	434	406	463	429	435	463
			430		438		
DTG/ °C	468	439	430	469	430	441	468
					446		

Fonte: Do Autor.

Pela análise das Tabelas 9 e 10 pode-se evidenciar a alta estabilidade térmica das MPcs, já que as amostras apresentam perdas significativas de massa apenas a temperaturas acima de 300 °C. Aproximadamente 90% da massa refere-se à decomposição térmica do material orgânico ($C_{32}H_{16}N_8$), sendo que a temperatura média do máximo de perda ocorre a 449 °C (segundo as DTGs). Em relação aos resíduos, os cálculos teóricos de cerca de 10%, sugerem a formação de óxidos metálicos.

Analisando as curvas DTA, observa-se que a decomposição do anel ftalocianina ocorre por fragmentação do macrociclo, no caso do FePc e NiPc. Além disso, é possível obter informações sobre a natureza dos processos exotérmicos e endotérmicos que a amostra sofre, quando submetida à variação controlada de temperatura. As curvas das MPcs apresentaram picos endotérmicos relacionados aos eventos de decomposição do macrociclo.

Para todos os picos DTA, há uma perda de massa associada à curva TG na mesma temperatura do pico. Por exemplo, o pico endotérmico em 463 °C da CoPc, encontra-se no intervalo de temperatura 349 a 556 °C, sendo que o máximo da perda de massa, evidenciado pela DTG em 469 °C.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO BISAXIAL CoPc(BPP)₂

Um complexo formado pelo ligante nitrogenado BPP na posição axial de uma MPc foi relatado na literatura apenas no trabalho de Bai e colaboradores, que obtiveram uma estrutura ZnPc(BPP) com número de coordenação igual a 5. Diante disso, a formação de novas estruturas compostas por outra MPc e este ligante nitrogenado, assim como a obtenção de suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, ainda carecem de estudos. As propriedades fotofísicas e fotoquímicas para a cobaltoftalocianina substituída foram obtidas com o objetivo de averiguar a sua viabilidade em futuros estudos para filmes de dispositivos fotovoltaicos

4.2.1 Análise Elementar

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos da análise elementar para o CoPc(BPP)_2 .

Tabela 11 - Análise Elementar do CoPc(BPP)_2 .

Calculado	Resultado Experimental
C % = 72,0	C % = 71,2
H % = 4,6	H % = 4,4
N % = 17,4	N % = 17,8

Fonte: Do Autor.

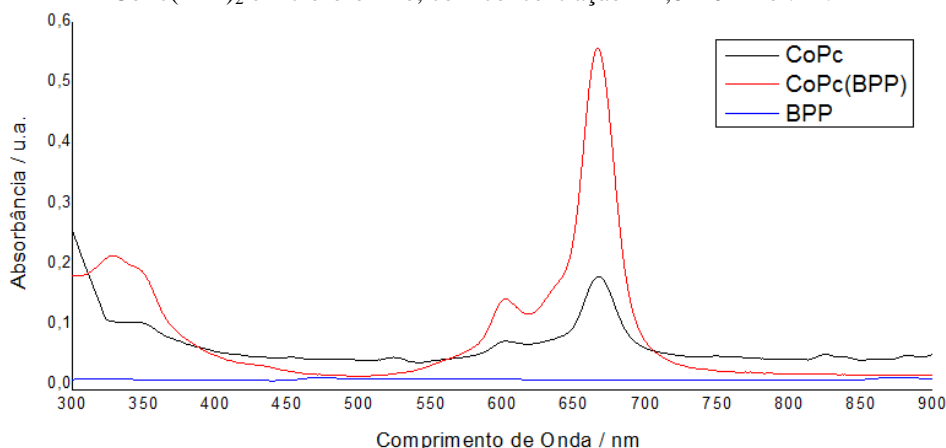
Observa-se, portanto, uma boa correlação entre os valores calculados e experimentais obtidos.

4.2.2. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível

As MPcs exibem absorções características na região do visível. Contudo, estas absorções podem ser modificadas pela inserção de ligantes nas posições 5 e 6 do complexo quadrado planar. Desta forma, o estudo de possíveis alterações nos máximos de absorção é importante para o estudo de novas estruturas formadas, sendo indicativo de possíveis interações eletrônicas entre a MPc e o ligante.

O espectro eletrônico obtido para novas MPcs substituídas geralmente é caracterizado por bandas típicas dos seus constituintes. A Figura 19 apresenta o espectro eletrônico dos precursores e do novo complexo CoPc(BPP)_2 .

Figura 19 - Espectros eletrônicos da CoPc, do ligante BPP e do complexo bisaxial CoPc(BPP)₂ em clorofórmio, com concentração = $1,8 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.



Fonte: Do Autor.

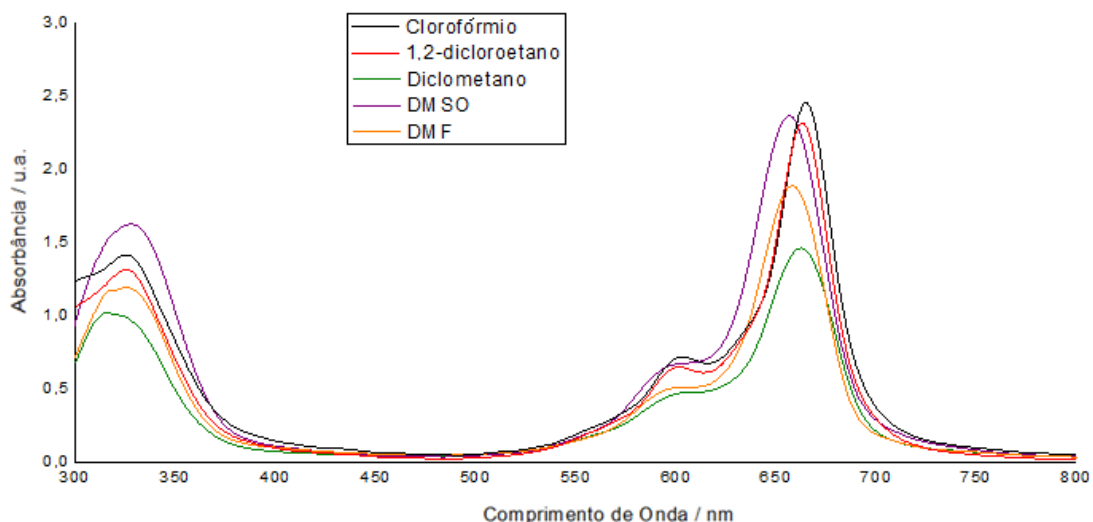
No caso do espectro do CoPc(BPP)₂, as bandas observadas são características apenas das transições da CoPc, já que o ligante BPP não absorve radiação na região do UV-visível. Pela análise dos máximos de absorção de CoPc(BPP)₂, não foi observado deslocamento na posição da banda Q (603 e 667 nm) em relação ao espectro da CoPc, em clorofórmio. Entretanto, a banda B deslocou 16 nm para a região de menor comprimento de onda após a formação do complexo bisaxial (CoPc: 343 nm e CoPc(BPP)₂: 327 nm).

Deslocamentos nos máximos de absorção indicam mudanças nos níveis eletrônicos do complexo e podem ser influenciados pela natureza do metal ou por ligantes axiais.^{28,29} Neste caso, o deslocamento desta banda pode ser um indicativo da interação eletrônica entre o anel ftalocianina e os ligantes BPP.

Além disso, a agregação das ftalocianinas pode afetar suas propriedades fotofísicas, fotoquímicas e eletroquímicas. A agregação é geralmente descrita como associação coplanar de anéis e pode ser estudada por espectroscopia eletrônica.⁵⁹ Isto porque, quando há agregação, a estrutura eletrônica pode ser perturbada resultando em mudanças espectrais.

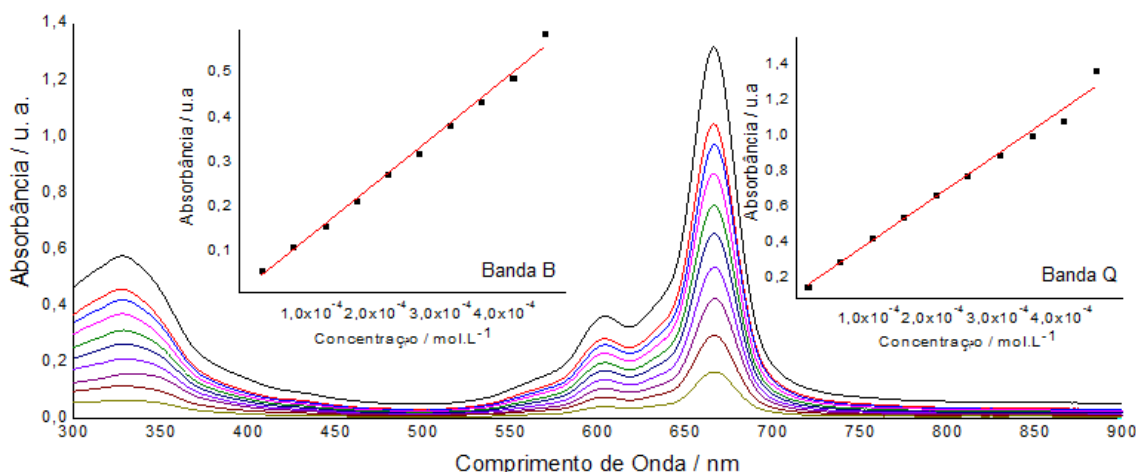
O comportamento de agregação para o complexo bisaxial foi investigado através dos espectros de absorção em diferentes solventes e concentrações, mostrados na Figura 20 e 21, respectivamente.

Figura 20 - Espectros de absorção do complexo $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$ em diferentes solventes sem concentração definida.



Fonte: Do Autor.

Figura 21- Espectro de absorção do $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$ em clorofórmio, com concentrações entre $4,592 \times 10^{-4}$ e $4,592 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Do Autor.

A Figura 20 mostra que para os solventes estudados não houve deslocamento significativo da banda Q, o que é um indicativo de não agregação. A Figura 21 também mostra que não houve o deslocamento de bandas, o que corrobora com a hipótese de que o composto não mostrou agregação, no intervalo de concentração entre $4,592 \times 10^{-4}$ e $4,592 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

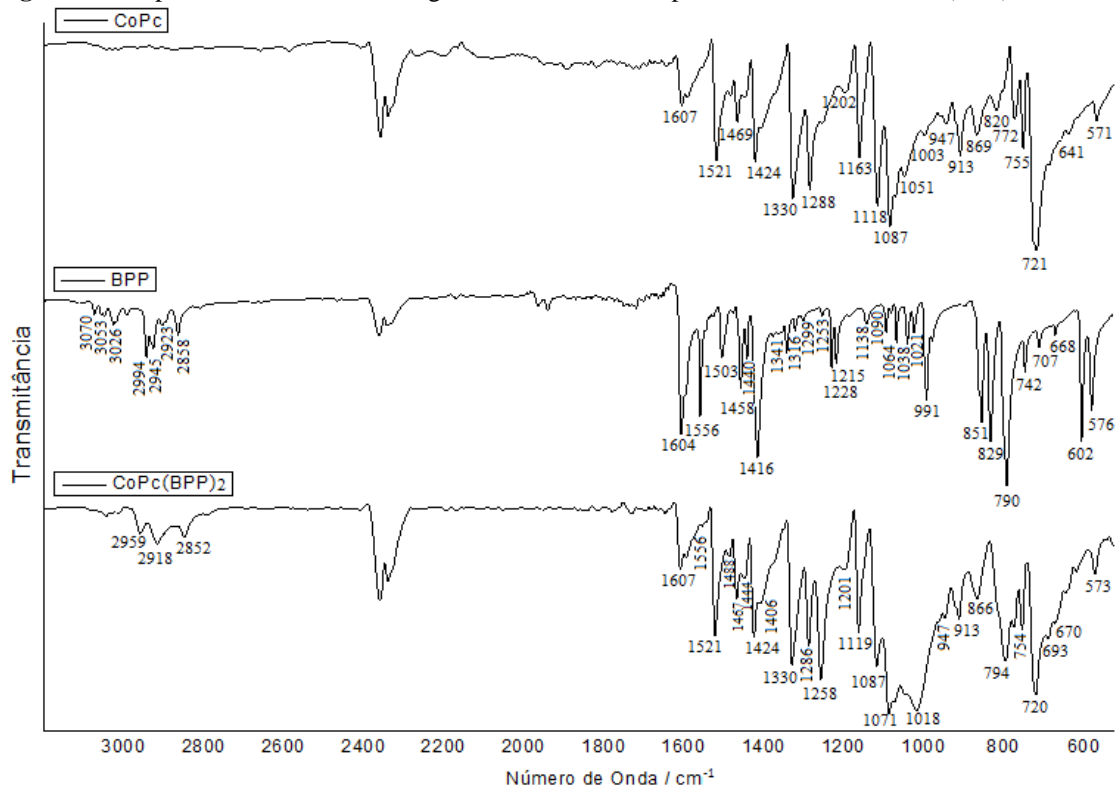
Por fim, o valor obtido da absorvância molar do novo complexo para a banda Q foi $2,5 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (coeficiente de correlação: 0,99212) e para a banda B foi $1,2 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (coeficiente de correlação: 0,99330). Em suma, a formação do complexo bisaxial não alterou a posição da banda Q, e não houve uma mudança significativa em relação ao valor da

absortividade da CoPc para esta banda ($\epsilon_{\text{CoPc(Q)}}: 8,0 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Já para a banda B, além do deslocamento observado, houve uma diminuição significativa no valor da permissividade de uma ordem de grandeza em relação ao CoPc ($\epsilon_{\text{CoPc(B)}}: 5,2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), o que pode sugerir a interação eletrônica entre o complexo e o ligante axial.

4.2.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Figura 22 mostra estes espectros vibracionais obtidos para o CoPc(BPP)_2 e seus precursores. Já a Tabela 12 apresenta as atribuições para as bandas observadas.

Figura 22 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para o CoPc, BPP e CoPc(BPP)_2 .



Fonte: Do Autor.

Tabela 12 - Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional da CoPc, do ligante e do CoPc(BPP)₂.

CoPc ^{51,56}	BPP ^{60,61}	CoPc(BPP) ₂	Atribuições
428 vw		429 w	δ C-C-C
516 vw		515 w	δ isoindol
571 m	576 s	573 w	δ C-C-C
	602 s		δ C-C-C
641 m			δ isoindol
	668 vw	670 m	δ C-C-C/ δ N-C-C
	707 vw	693 m	δ C-H _{fora do plano}
721 vs		720 s	δ C-H _{fora do plano} / δ pirrol
	742 w		ν (C=C)
755 m		754 m	δ isoindol
772 w		774 w	δ C-H _{fora do plano}
	790 vs	794 s	ν (C=C)
820 w			Respiração do isoindol
	829 s		ν (C=C)/ δ C-N-C
	851 s		δ C-H _{fora do plano}
869 w		866 w	δ C-H _{fora do plano}
913 m		913 m	δ M-Pc
947 w		947 m	δ C-H _{fora do plano}
	991 s		Respiração do anel piridil
1003 w			δ C-H _{no plano}
	1021 w	1018 vs	δ C-H _{no plano}
	1038 w		δ C-H _{no plano}
1051 m			δ C-H _{no plano}
	1064 w	1071 s	ν (C=C)/ δ C-H _{no plano}
1087 s	1090 w	1087 vs	δ C-H _{no plano}
1118 s		1119 s	δ C-H _{no plano}
	1138 vw		ν (C=C)/ δ C-H _{no plano}
1163 m		1163 m	δ C-H _{no plano}
	1215 m	1201 w	ν (C=C)/ ν (C=N)
	1228 m		ν (C=C)/ ν (C=N)
	1253 vw	1258 s	ν (C=C)/ ν (C=N)
1288 s		1286 s	ν (C=N)/ δ isoindol
	1299 vw		ν (C=C)
	1316 vw		δ N-C-H
1330 s		1330 s	ν (C=N)
	1341 m		δ C-C-H
	1416 s	1406 m	ν (C=C)
1424 s		1424 s	ν isoindol
	1440 w	1444 w	ν (C=C)/ ν (C=N)
1469 w	1458 m	1467 m	ν (C=C)/ ν (C=N)
	1503 m	1488 w	ν (C=C)/ ν (C=N)
1521 s		1521 s	Expansão do pirrol
	1556 m	1556 vw	ν (C=C)/ ν (C=N)
1607 w	1604 s	1607 m	ν benzeno _(CoPc) / ν (C=C) _(BPP)
	2858 w	2852 w	ν C-H _(alifático)
	2923 m	2918 w	ν C-H _(alifático)
	2945 m	2959 w	ν C-H _(alifático)
	2994 vw		ν C-H _(alifático)
	3026 vw		ν C-H _(aromático)
	3053 vw		ν C-H _(aromático)
	3070 vw		ν C-H _(aromático)

Fonte: Do Autor.

Nota: Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

Pela análise do espectro vibracional do complexo bisaxial é possível observar a presença de bandas atribuídas aos modos vibracionais da CoPc e do BPP. A Tabela 12 mostra que para algumas destas bandas houve mudanças em relação a posição e as intensidades relativas. Estas mudanças sugerem que a formação do CoPc(BPP)_2 pode ter provocado mudanças vibracionais das ligações das moléculas. Por exemplo, foram observadas mudanças significativas em relação ao modo vibracional da ligação C=C e C=N da BPP, o que pode ter sido causado devido à interação no nitrogênio do BPP com o centro metálico.

Houve um deslocamento de 7 cm^{-1} para a região de maior energia e um aumento de intensidade de 61% para a banda em 1064 cm^{-1} atribuída aos modos vibracionais da ligação C=C e C-H da BPP. Foi observado um aumento da intensidade relativa de 62% da banda 1253 cm^{-1} , atribuída aos modos vibracionais da ligação C=C e C=N da BPP. Ou ainda, foram observados deslocamentos para a região de menor energia, de 1500 cm^{-1} para 1487 cm^{-1} da banda atribuída ao estiramento da ligação C=C e C=N da molécula BPP.

Variações das intensidades relativas também ocorreram para as absorções em relação as bandas 2852 , 2918 e 2959 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-H do grupos alifáticos que liga as piridinas da molécula BPP, com uma diminuição média de 22% da intensidade.

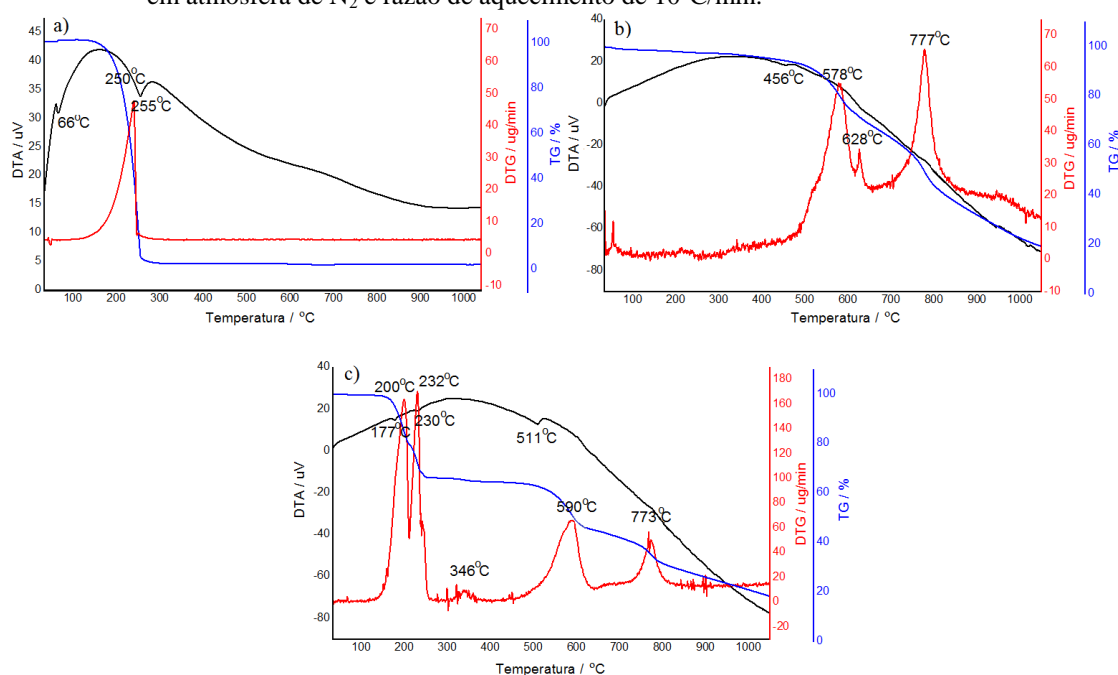
Em relação as bandas características da CoPc, os deslocamentos e mudanças das intensidades relativas foram menores, sugerindo que a formação do complexo bisaxial pode ter afetado menos as vibrações relacionadas as ligações da CoPc. Esta bandas aparecem em 515 , 571 e 754 cm^{-1} atribuídas a deformação do grupo isoindol, em 774 , 866 , 947 , 1119 e 1163 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais da ligação C-H fora do plano e no plano, e da banda em 913 cm^{-1} referente a deformação M-Pc.

Por fim, alguns modos vibracionais das ligações da CoPc e do BPP são similares e provocam o encobrimento das bandas e variação nas intensidades relativas. No caso, o modo vibracional da ligação C-H no plano aparece em cerca de 1090 cm^{-1} para as duas moléculas e a intensidades relativas observada para CoPc(BPP)_2 foi aproximadamente a soma das intensidades individuais.

4.2.4 Análise Térmica – Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico do complexo $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$ foi investigado com o objetivo de determinar sua composição e estabilidade térmica. A Figura 23 apresenta as curvas TG, DTG e DTA dos precursores e do $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$. Por meio das perdas de massa observadas na curva TG e cálculos teóricos (Tabela 13) foi possível determinar a composição do novo complexo como sendo uma molécula de CoPc para duas moléculas de BPP, ou seja, os dois sítios de coordenação restantes do cobalto(II) foram ocupados.

Figura 23- Curvas TG, DTG e DTA para (a) BPP, (b) CoPc e (c) $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$, no intervalo de 35 a 1130 °C em atmosfera de N_2 e razão de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Do Autor.

Tabela 13 - Perda de massa observada na curva TG do $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$.

Faixa de Temperatura/°C	Perda observada/%	Perda calculada/%	Atribuição
140-206	20,90	24,81	2Py + 2(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂)
206-263	13,21	12,91	80% 2Py
263-457	2,01	3,23	20% 2Py
457-651	19,25		Perda do material orgânico - ftalocianina (C ₃₂ H ₁₆ N ₈)
651-872	17,26	52,95	
872-1127	13,64		
1127	13,73	10,58	½ Co ₃ N ₂

Fonte: Do Autor.

A curva TG para o ligante mostra que a sua decomposição ocorre 140-300 °C, sendo o máximo de perda à temperatura de 250°C (DTG). Dois picos endotérmicos foram observados na curva DTA, nas temperaturas de 66 e 250 °C relacionados à fusão e decomposição do ligante, respectivamente.

A perda de massa observada para os dois ligantes axiais BPP no complexo bisaxial, ocorre entre 140 e 457 °C. Este aumento da faixa de temperatura relacionado à perda do ligante sugere uma forte ligação metal-ligante do CoPc(BPP)₂. Além disso, a força desta ligação pode ter influenciado na perda do ligante que passa a ocorrer por fragmentação, como sugerido nos cálculos da Tabela 13. A primeira perda pode estar relacionada perda das duas piridinas (Py) terminais junto com as cadeias alifáticas ligadas a elas. Já a segunda e terceira perda pode estar associada à fragmentação das duas piridinas restantes.

Após a perda dos ligantes ocorre a decomposição do material orgânico do macrociclo, que não apresentou mudanças significativas de temperatura comparado ao complexo precursor CoPc. O máximo de perda para ambos foi em cerca de 580 e 780°C.

Pela análise da curva DTA, três picos endotérmicos foram observados para o CoPc(BPP)₂. Os dois primeiros a 200 e 232 °C que podem estar relacionados à decomposição das frações do BPP, observadas na curva TG, entre 140-206 °C e 206-263 °C, respectivamente. E finalmente, o último a 511 °C que pode estar associado à decomposição do material orgânico do anel ftalocianina.

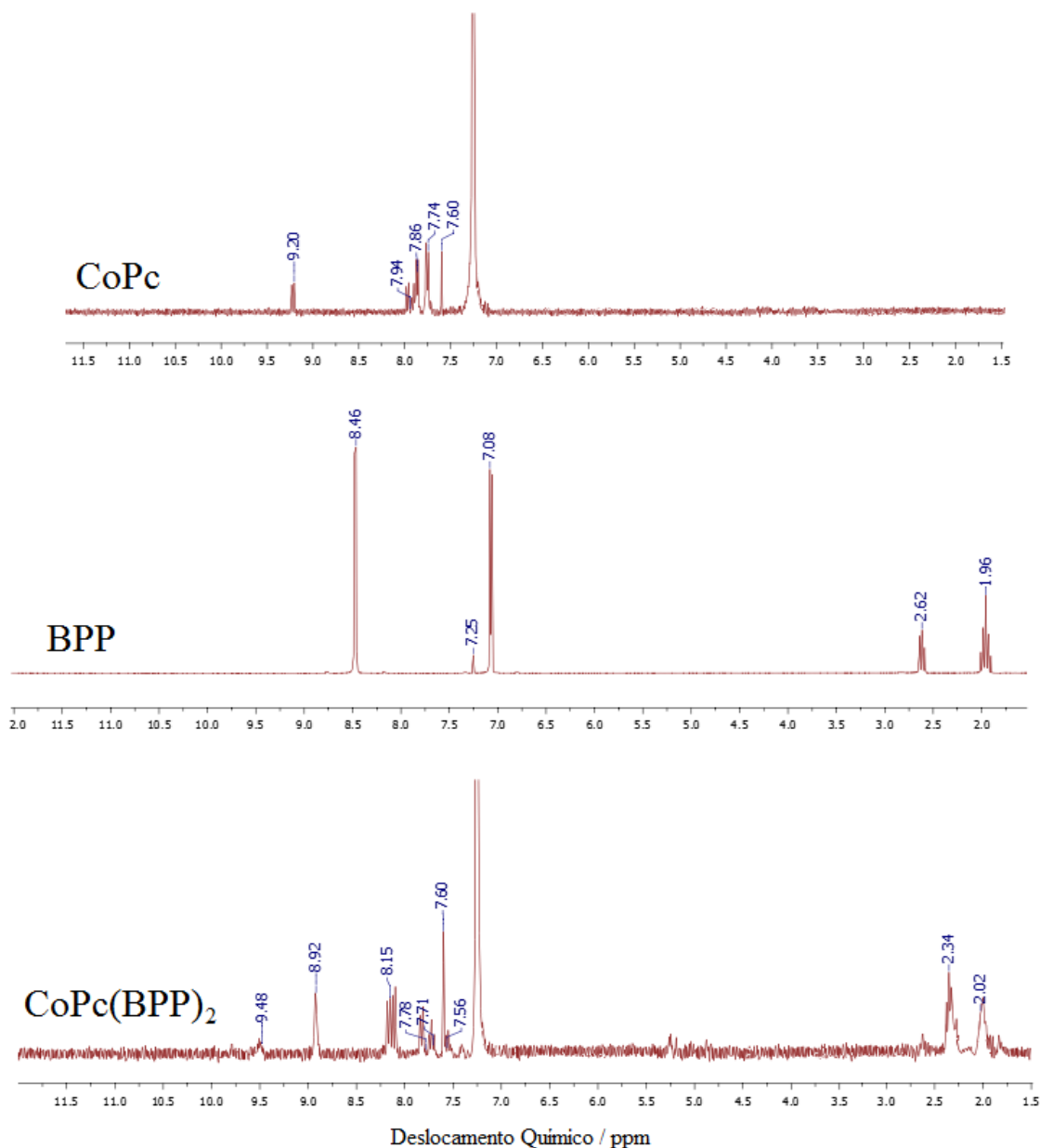
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das técnicas espectroscópicas que tratam a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Contudo, a diferença entre os níveis de energia precisa ser induzida por um campo magnético. Toda a sofisticação que a RMN vem acumulando ao longo dos tempos tem possibilitado ampliar seu campo de atuação, sendo a determinação estrutural um deles.⁶²

As ftalocianinas exibem espectros RMN ¹H com sinais multipletes em torno de 9,82-9,41 ppm e 8,34-8,01 ppm referentes aos prótons α e β do anel macrocíclico, respectivamente.⁶³ Já o ligante BPP livre apresenta espectro de RMN ¹H com sinais em 1,91 ppm (quintupeto) e 2,61 ppm (tripeto) pertencentes aos prótons da cadeia alifática do ligante, além do sinal entre 7,00-8,45 ppm atribuídos aos prótons do anel aromático.⁶⁴

A Figura 24 mostra os espectros obtidos para o complexo bisaxial e seus precursores.

Figura 24 - Espectro de ressonância magnética nuclear ^1H , para a CoPc, o ligante BPP e o complexo bisaxial $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$ em CDCl_3 .



Fonte: Do Autor.

Para o espectro do $\text{CoPc}(\text{BPP})_2$ observou-se o deslocamento dos sinais em relação ao padrão utilizado, após a coordenação do ligante ao centro metálico, que sugere uma mudança do ambiente químico do núcleo dos átomos. Os prótons da cadeia alifática do ligante foram observados em 2,02 e 2,34 ppm. Sugere-se, portanto, que o primeiro sinal pode ser atribuído aos prótons centrais da cadeia alifática ($-\text{CH}_2-$), e o segundo aos sinais dos prótons próximos ao anel ($\text{Ar}-\text{CH}_2$) sobrepostos.

Os prótons do anel aromático do BPP encontram-se entre os sinais dos prótons pirrólicos do anel da ftalocianina. Diante disso, para correlacionar os sinais com os prótons aromáticos de cada precursor seria preciso obter outros espectros, como COSY e HETCOR. O que não foi possível devido à baixa solubilidade dos complexos em CDCl_3 , assim como os espectros de RMN de ^{13}C . O solvente deuterado DMSO-d^6 também foi testado, porém o complexo não apresentou neste solvente solubilidade suficiente para a análise.

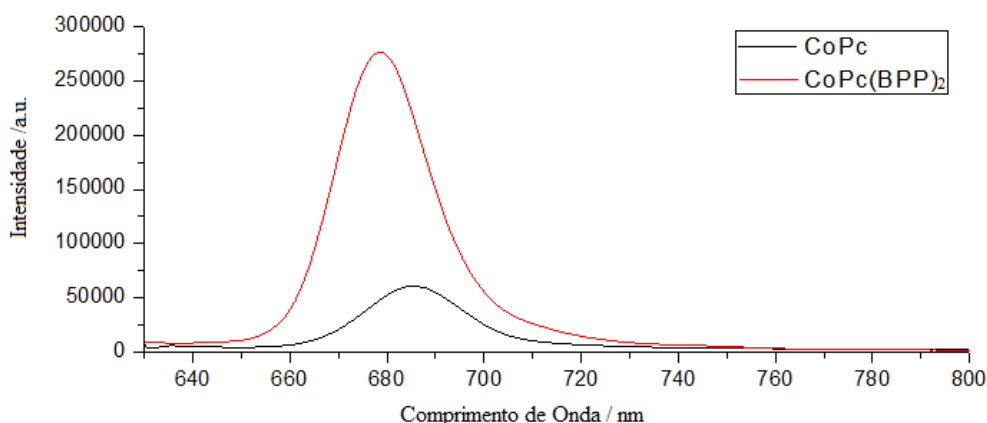
4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência

A luminescência molecular refere-se à emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas excitadas quando regressam ao seu estado fundamental. Este processo de desativação do estado excitado pode ocorrer por uma combinação de etapas mecânicas. Uma destas etapas é conhecida como fluorescência, em que o estado excitado envolvido é singlete.⁶⁵

Neste trabalho, a espectroscopia de fluorescência no estado estacionário foi utilizada para investigar as propriedades nos estados excitados. Para isso, foram obtidos os espectros de emissão que correlacionam a intensidade de fluorescência com o comprimento de onda de emissão.

Para as MPcs a banda de emissão são localizada na região entre 700 nm.⁴⁸ A Figura 25 mostra o espectro de emissão dos complexos CoPc e CoPc(BPP)_2 em DMSO , após a excitação da luz em 610 nm.

Figura 25 - Espectros de emissão para os complexos CoPc e CoPc(BPP)_2 , após a excitação da luz em 610 nm.



Fonte: Do Autor.

Analisando os espectros é possível observar que uma banda de emissão em 685 nm (1,81 eV) para a CoPc e 678 nm (1,83 eV) para o complexo bisaxial. O deslocamento de 7 nm para o azul do máximo de emissão para o CoPc(BPP)₂ em comparação com o precursor CoPc pode estar relacionado à mudança dos níveis eletrônicos devido à formação do complexo bisaxial, ou seja, sugere que houve mudanças nas propriedades ópticas em função do ligante axial.

Os valores de rendimento quântico de fluorescência calculados foram 0,013 e 0,028 para a CoPc e CoPc(BPP)₂, respectivamente. Com base nestes valores, é notável que o rendimento quântico após a substituição axial aumentou visivelmente, o que indica que o complexo bisaxial tem melhores características de fluorescência em relação ao complexo não substituído. Estes dados são interessantes, pois compostos que possuem maior absorção e emissão são preferidos para compor a estrutura de dispositivos fotovoltaicos.⁶⁶

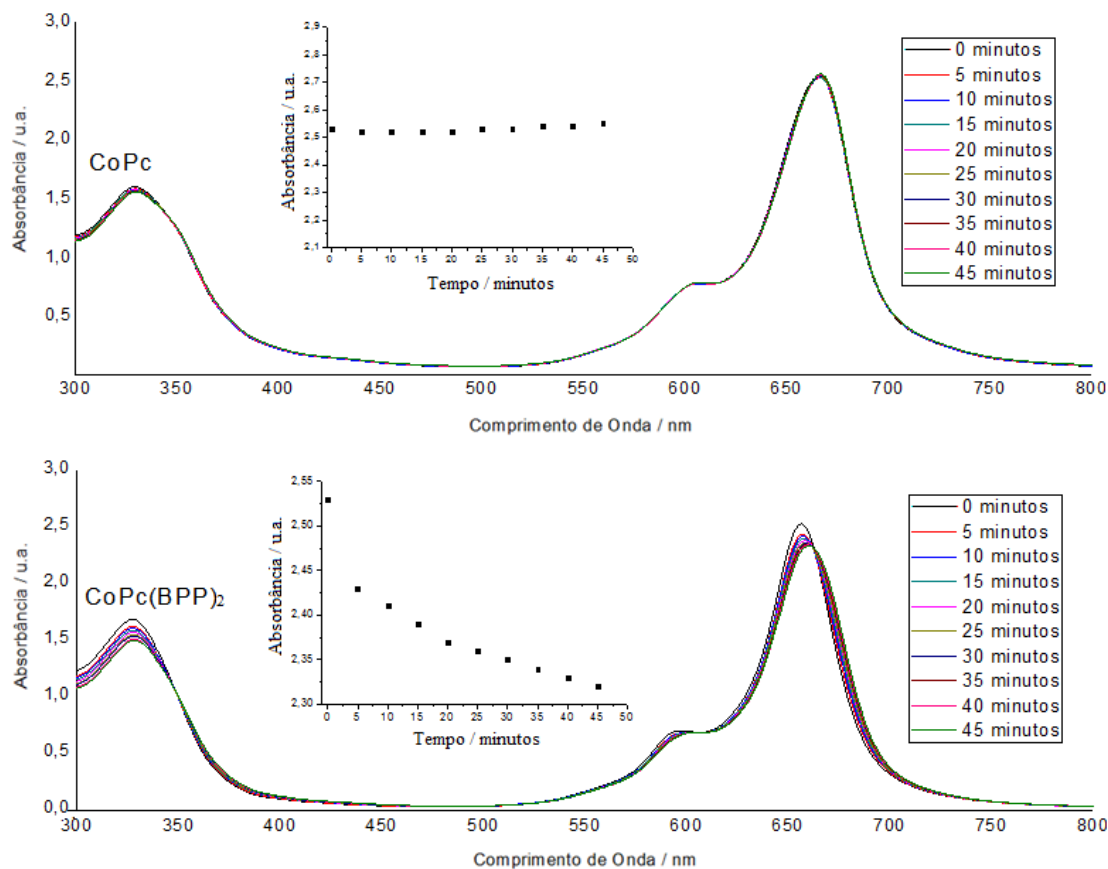
4.2.7 Rendimento Quântico de Fotodegradação

A obtenção de medidas de fotodegradação é usada para estudar a estabilidade de uma molécula sob irradiação de luz. Este processo pode ser monitorado analisando a diminuição da intensidade da banda Q do espectro eletrônico após a irradiação de luz em um determinado tempo.⁶⁷

A determinação da fotoestabilidade sob irradiação de luz é especialmente importante para reações fotocatalíticas, tais como na terapia fotodinâmica.⁶⁸ Contudo, estudos relacionados à fotodegradação também são importantes visando a aplicações em dispositivos fotovoltaicos, pois a degradação das moléculas interfere no desempenho e no tempo de vida das células solares.⁶⁹

Neste trabalho obtivemos o rendimento quântico de fotodegradação da CoPc não substituída e substituída axialmente, para avaliar a fotoestabilização dos compostos e sua viabilização em camadas de filmes e futuras células solares. A Figura 26 mostra o perfil dos espectros de absorção de UV-vis para os dois complexos, quando irradiado com luz de intensidade de 168,9 mW/cm².

Figura 26 - Espectros de absorção durante o estudo de fotodegradação da CoPc e do CoPc(BPP)₂ em DMSO mostrando a diminuição da banda Q em intervalos de cinco minutos.



Fonte: Do Autor.

Analisando a Figura 26 é possível observar que a CoPc é bastante fotoestável após a irradiação de luz neste período de tempo. Entretanto, para o complexo bisaxial é notável que quando exposto à irradiação de luz, a intensidade do pico em 657 nm diminui continuamente, o que é um indicativo de fotodegradação do composto. Além disso, o deslocamento batocrômico observado durante a irradiação indica que a fotodegradação ocorreu com fototransformação.⁷⁰

Em relação aos valores do rendimento quântico de fotodegradação (Φ_d), os valores calculados para a CoPc e o CoPc(BPP)₂ foram $5,67 \times 10^{-7}$ e $1,51 \times 10^{-5}$, respectivamente. Relatos da literatura mostram que ftalocianinas fotoestáveis possuem valores baixos como 10^{-6} e ftalocianinas menos fotoestáveis na ordem de 10^{-3} .⁷¹ Os valores obtidos, portanto, indicam uma fotoestabilidade alta para a CoPc e uma fotoestabilidade moderada para CoPc(BPP)₂.

O valor de Φ_d encontrado neste estudo para o complexo bisaxial é condizente com a faixa de 10^{-5} a 10^{-2} descrita para metalofalocianinas substituídas axialmente por diferentes ligantes no trabalho de Marre, Kuznetsova e Nyokong,⁷⁰ e sugere uma boa fotoestabilidade quando comparado com sistemas formados por outros ligantes axiais.

5 CONCLUSÃO

Em resumo, este trabalho traz uma nova sequência de solventes para a purificação de MPcs (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e a síntese e caracterização do complexo bisaxial CoPc(BPP)₂.

A escolha dos solventes etanol, metanol, água destilada e acetona para sequência de purificação das MPcs, foi baseada em testes de solubilidade dos produtos e dos precursores. Os espectros eletrônicos e vibracionais obtidos dos resíduos em cada solvente indicaram a remoção de subprodutos sintéticos a cada etapa. Além disso, a caracterização das sete MPcs sugere uma pureza considerável e ausência de solvente.

No espectro eletrônico para o CoPc(BPP)₂ foi observado um deslocamento hipsocrômico da banda B em 16 nm, o que sugere a interação entre o centro metálico do complexo CoPc e do ligante BPP. Observam-se ainda, deslocamentos e mudança de intensidade de algumas bandas no espectro vibracional. A decomposição térmica complexo bisaxial acontece em fragmentações, ocorrendo primeiro a remoção dos ligantes BPP e depois do CoPc.

Os valores do coeficiente de absorvidade para a banda Q foram $8,0 \times 10^3$ e $2,5 \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, para a CoPc e o CoPc(BPP)₂, respectivamente, indicando que a formação do complexo CoPc(BPP)₂ não afeta significativamente a posição desta banda e o valor da absorvidade. Porém, a banda B, após a substituição, apresenta deslocamentos e mudanças na absorvidade, de $5,2 \times 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ para a CoPc, para $1,2 \times 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹ para o CoPc(BPP)₂, sugerindo uma possível interação eletrônica entre a CoPc e o BPP.

Em relação ao espectro de emissão foi observado um deslocamento de 7 nm para o azul do máximo de emissão para o CoPc(BPP)₂ em comparação com o precursor CoPc. Sendo assim, os dados de espectroscopia de fluorescência também sugerem mudanças dos níveis eletrônicos devido à adição do ligante a cobalto(II)ftalocianina.

Os valores de rendimento quântico de fluorescência calculados foram 0,013 e 0,028 para a CoPc e CoPc(BPP)₂, respectivamente. Estes dados indicam que o complexo bisaxial tem melhores característica de fluorescência em relação ao complexo não substituído.

Já o rendimento quântico de fotodegradação foram $5,67 \times 10^{-7}$ e $1,51 \times 10^{-5}$ para a CoPc e CoPc(BPP)₂, respectivamente, indicando uma alta fotoestabilidade para a CoPc e moderada para o complexo CoPc(BPP)₂. Contudo, este valor obtido para o complexo bisaxial sugere

uma boa fotoestabilidade quando comparado com sistemas formados por outros ligantes axiais.

Neste sentido, os dados fotofísicos (maior absorção e emissão) e fotoquímicos (boa fotoestabilidade) obtidos mostram ser interessantes e estimulam futuras pesquisas do novo complexo bisaxial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

REFERÊNCIAS

- ¹ OSLO. **Nobels Fredspris for 2007 til Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) og Albert Arnold (Al) Gore Jr.** Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/peace/laureates/2007/press-no.html>. Acesso em: 28 Jan. 2014.
- ² GORE, A. A. **An Inconvenient Truth: The Planetary Emergency of Global Warming and What We Can Do About It.** Rodale: New York, 2006.
- ³ TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. Matriz energética brasileira: uma perspectiva. **Novo estudo – CEBRAP**, n. 79, 2007.
- ⁴ SURYAWANSHI, M. P.; et al. CZTS based thin film solar cells: a status review. **Materials Technology**, v. 28, p. 98-109, 2013.
- ⁵ ZHIGANG, Li.; et al. Organic thin-film solar cells: Devices and materials. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 4, p. 553-578, 2012.
- ⁶ SHARMA, G. D.; et al. Triazine-Bridged Porphyrin Triad as Electron Donor for Solution-Processed Bulk Hetero-Junction Organic Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 11, p. 5968-5977, 2014.
- ⁷ NIKOLAOU, V.; et al. A “click-chemistry” approach for the synthesis of porphyrin dyads as sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 1734-1747, 2015.
- ⁸ KC, C. B.; et al. Sequential Photoinduced Energy and Electron Transfer Directed Improved Performance of the Supramolecular Solar Cell of a Zinc Porphyrin–Zinc Phthalocyanine Conjugate Modified TiO₂ Surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 2, p. 763–773, 2013.
- ⁹ ADEGOKE, et al. Synthesis and Ultrafast Time Resolved Spectroscopy of Peripherally Functionalized Zinc Phthalocyanine Bearing Oligothienylene-ethynylene Subunits. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 40, p. 20912–20918. 2013.
- ¹⁰ TIAN, H.; et al. Enhancement of p-Type Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Supramolecular Assembly of Electron Donor and Acceptor. **Scientific Report**, v. 4, n. 4282, p. 1-9, 2014.

- ¹¹ TOLKKI, A.; et al. Directed electron transfer in Langmuir–Schäfer layers of porphyrin–fullerene and phthalocyanine–fullerene dyads in inverted organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 3498-3504, 2012.
- ¹² LACHAUD, F.; et al. Ground and Excited State Properties of New Porphyrin Based Dyads: A Combined Theoretical and Experimental Study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 44, p. 10736–10744, 2012.
- ¹³ MOLINA, D.; et al. Synthesis of a Fully Conjugated Phthalocyanine-Diketopyrrolopyrrole-Phthalocyanine Triad as Low Band Gap Donor in Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 21, p. 4585–4591. 2014.
- ¹⁴ SUN, X.; et al. Synthesis and photophysical properties of novel phthalocyanine–perylene-diimide–phthalocyanine triad and phthalocyanine–perylene-diimide dyads. **RSC Advances**, v. 4, p. 25616-25624, 2014.
- ¹⁵ FRISCHMANN, P. D.; MAHATA, K.; WÜRTHNER, F. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1847–1870, 2013.
- ¹⁶ MILGROM, L. R. **The colours of life**. Nova York, Oxford University Press, 1997.
- ¹⁷ KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis**, Academic Press: San Diego, v. 15, p. 61, 2003.
- ¹⁸ BRAUN, A. E.; TCHERNIAC, J. Phthalocyanines: Synthesis. **Annals of Biomedical Engineering**, v.40, p.2709- 2718, 1907.
- ¹⁹ ISHIMARU, Y.; et al. Effects of Substituents on the Size of Water-Dispersible Phthalocyanine Colloids Synthesized by Re-precipitation Molecular Crystals and Liquid Crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 592, n. 1, p. 218-228, 2014.
- ²⁰ KUBIAK, R.; JANCZAK, J. Structural characterisation of beryllium phthalocyaninato(2-) complexes axially ligated by O- and N-donating ligands. **Journal of Molecular Structure**, v. 935, p. 53–59, 2009.

- ²¹ AKKAYA, N.; et al. Novel metal(III) and metal free soft phthalocyanine metal ion sensors bearing (1-hydroxyhexan-3-ylthio)-substituents: Synthesis, characterization, aggregation behavior. **Polyhedron**, v. 85, p. 857–863, 2015.
- ²² LESSARD, B. H.; et al. P. From chloro to fluoro, expanding the role of aluminum phthalocyanine in organic photovoltaic devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 5047-5053, 2015.
- ²³ SHAABARI, A.; BAHADORAN, F.; SAFARI, N. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pt and Pd metals under solvent free conditions using microwave irradiation. **Indian Journal of Chemistry**, v. 40, p. 195-197, 2001.
- ²⁴ BARRETT, P. A.; DENT, C. E.; LINSTED, R. P. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanines as coordinating group. **Journal of the Chemical Society**, p. 1719-1736, 1936.
- ²⁵ HAN, M.; et al. Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells. **Polyhedron**, v. 85, p. 864–873, 2015.
- ²⁶ YAN, X.; FAN et al. Synthesis of an octathienyl-fused phthalocyanine as a donor material for organic solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 114, p. 124–128, 2015.
- ²⁷ SASAKI, T.; et al. Control of molecular orientation and morphology in organic bilayer solar cells: Copper phthalocyanine on gold nanodots. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 467–470, 2014.
- ²⁸ YU, L.; et al. Asymmetric zinc phthalocyanines with large steric hindrance as efficient red/near-IR responsive sensitizer for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, v. 114, p. 231–238, 2015.
- ²⁹ DEMIR, F.; ERDOGMUS, A.; KOCA, A. Titanyl phthalocyanines: Electrochemical and spectroelectrochemical characterizations and electrochemical metal ion sensor applications of Langmuir films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 703, p. 117–125, 2013.
- ³⁰ ADEGOKE, O.; NYOKONG, T.; Conjugation of mono-substituted phthalocyanine derivatives to CdSe@ZnS quantum dots and their applications as fluorescent-based sensors. **Synthetic Metals**, v. 188, p. 35– 45, 2014.

- ³¹ KUCINSKA, M.; et al. Phthalocyanine Derivatives Possessing 2-(Morpholin-4-yl)ethoxy Groups As Potential Agents for Photodynamic Therapy. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 2240–2255, 2015.
- ³² OGBODU, R. O.; et al. Photodynamic therapy effect of zinc monoamino phthalocyanine–folic acid conjugate adsorbed on single walled carbon nanotubes on melanoma cells. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 137, p. 1120–1125, 2015.
- ³³ JIAN B-P.; et al. One-Step Preparation of a Water-Soluble Carbon Nanohorn/Phthalocyanine Hybrid for Dual-Modality Photothermal and Photodynamic Therapy. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 20, p. 18008–18017, 2014.
- ³⁴ WANG, L.; et al. A novel approach to synthesize polymers for potential photodynamic therapy: from benzenedinitrile to phthalocyanine. **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 2872–2879, 2014.
- ³⁵ OGBODU, R. O.; et al, T. Photophysical properties and photodynamic therapy effect of zinc phthalocyanine-spermine-single walled carbon nanotube conjugate on MCF-7 breast cancer cell line. **Synthetic Metals**, v. 204, p. 122–132, 2015.
- ³⁶ YANG, Y. Effects Induced by Axial Ligands Binding to Tetrapyrrole-Based Aromatic Metallomacrocycles. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 9043–9054, 2011.
- ³⁷ HANACK, M.; KOBEL, W. Bisaxially coordinated (phthalocyninato)ruthenium(II) compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 103–107, 1986.
- ³⁸ CORDEIRO, M. R. **Síntese e caracterização de complexos mistos formados por ftalocianinas de zinco e cobalto e tetrafenilporfirina de zinco**. 123 f. (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- ³⁹ CORDEIRO, M. R. **Efeito do ligante espaçador nas propriedades eletrônicas de heterotriades formadas por cobaltoftalocianina e cobaltotetrafenilporfirina**. 160 f. (Doutorado em Química)– Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- ⁴⁰ MARTINS, J. M. **Síntese e caracterização de heteropêntameros formados por cabaltoftalocianina e cabaltotetrafenilporfirina**. 84 f. (Mestrado em Química) – Univesidades Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

- ⁴¹ MELO, C. C. **Síntese e investigação estruturais de arranjos supramoleculares formados por metaloporfirina e metaloftalocianina.** 99 f. (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ⁴² ZENG, Q.; et al. Bipyridine conformations control the solid-state supramolecular chemistry of zinc(II) phthalocyanine with bipyridines. **CrystEngComm**, v. 7, n. 38, p. 243–248, 2005.
- ⁴³ MARINHO, M.V.; et al. Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of *trans*-Bis[(*i*-1,3-bis(4Vpyridyl)propane)(*i*-(3-thiopheneacetate-*O*))- (3-thiopheneacetate-*O*)]dicopper(II), {[Cu₂(O₂CCH₂C₄H₃S)₄*i*-(BPP)₂]}*n*: From a Dinuclear Paddle-Wheel Copper(II) Unit to a 2-D Coordination Polymer Involving Monatomic Carboxylate Bridges. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 1539-1544, 2004.
- ⁴⁴ KIRIN, I. S.; MOSKALEV, P. N.; MASKASHEV, Y. A. New complexes of phthalocyanine with rare-earth elements. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 12, p. 369, 1967.
- ⁴⁵ HANACH, G.; SHNEIDER, O. Axial polymerisiertes(phthalocyaninato)eisen(II) mit Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als Brückenliganden; Darstellung, Charakterisierung und elektrische Leitfähigkeiten. **Chemische Berichte**, v. 116, p. 2088-2108, 1983.
- ⁴⁶ DEMIRKAPI, D.; et al. The synthesis of new silicon phthalocyanines and analysis of their photochemical and biological properties. **Synthetic Metal**, v. 187, p. 152–159, 2004.
- ⁴⁷ KIRBAC, E.; ATMACA, G. Y.; EROGMUS, A. Novel highly soluble fluoro, chloro, bromo-phenoxy-phenoxy substituted zinc phthalocyanines; synthesis, characterization and photophysical properties. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 752, p. 115-122, 2014.
- ⁴⁸ KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization.** Academic Press: San Diego, v. 16, p. 43, 2003.
- ⁴⁹ RIO, Y.; RODRÍGUEZ-MORGADE, M. S.; TORRES, T. Modulating the electronic properties of porphyrinoids: a Voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 6, p. 1877-1894, 2008.
- ⁵⁰ MACK, J.; KOBAYASHI, N. Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 281–321, 2011.

- ⁵¹ LIU, Z.; ZHANG, X. ZHANG, Y.; JIANG, J. Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 67, p. 1232–1246, 2007.
- ⁵² GHANI, F.; KRISTEN, J.; RIEGLER, H., Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, p. 439-449, 2012.
- ⁵³ LEZNOFF, C. C. **Phthalocyanines: Properties and Applications**. VCH Publishers: New York, 1996, v. 4.
- ⁵⁴ NYOKONG, T.; ISAGO, H. The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 8, p. 1083-1090, 2004.
- ⁵⁵ KOBAYASHI, T.; KUROKAWA, F.; UYEDA, N.; SUITO, E. The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanines. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 26, p. 1305-1311, 1970.
- ⁵⁶ ZIMINOV, A. V.; et al; Correlation dependences in infrared spectra of metal phthalocyanines. **Semiconductors**, v. 40, n. 10, p. 1131–1136, 2006.
- ⁵⁷ IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: GIZ, 2005.
- ⁵⁸ LEBEDEVA, N.S.; PAVLYCHEVA, N.A.; VÝUGIN, A.L.; Kinetics of thermal oxidative decomposition of zinc porphyrin and phthalocyanine complex. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 77, p. 629-640, 2007.
- ⁵⁹ COSUT, B.; YESILOT, S.; DURMUS, M.; KILIC, A.; AHSEN, V. Synthesis and properties of axially-phenoxycyclotriphosphazanyl substituted silicon phthalocyanine. **Polyhedron**, v. 29, p. 675-682, 2010.
- ⁶⁰ ERDOGDU, Y.; et al. Theoretical and experimental study on metal(II) halide complexes of 1,3-bis(4-pyridyl)propane. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 64, p. 341–355, 2009.
- ⁶¹ ERDUGDU, Y.; GULUUGLU, T.; KURT, M. Molecular structure and vibration spectra of 1,3-bis(4-pyridyl)propane by quantum chemical calculations. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 377–387, 2008.

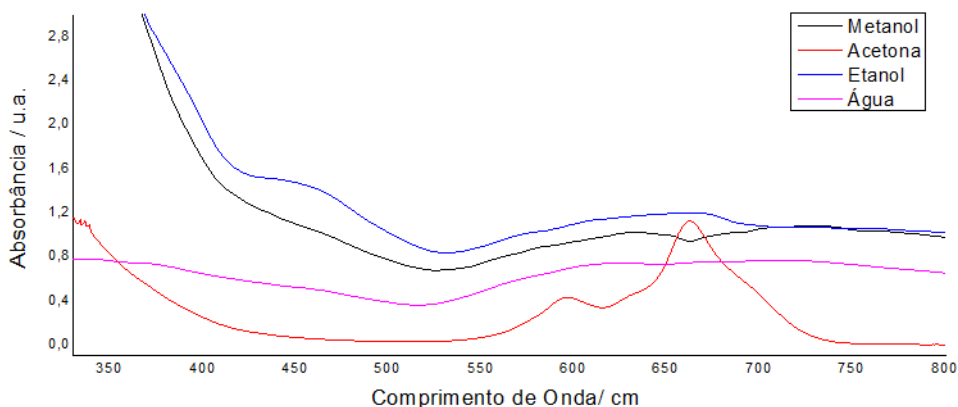
- ⁶² NASCIMENTO, C. J.; JR. BLOCH, C. Ressonância Magnética Nuclear: Gradus Primus. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 21, p. 52-61, 2001.
- ⁶³ ZHANG, X.; KOBAYASHI, N.; JIANG, J. NMR spectra of free-base porphine, porphyrazine, phthalocyanine and naphthalocyanine as well as their metal complexes: Density functional calculations. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 64, p. 526–531, 2006.
- ⁶⁴ NIKOLAOU, S.; et al. Triangular ruthenium acetate clusters containing the bis(pyridyl)propane ligand and their inclusion chemistry with β -cyclodextrin. **Transition Metal Chem**, v. 36, p. 775–783, 2011.
- ⁶⁵ VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, Wiley: VCH Verlag GmbH, 2001.
- ⁶⁶ TORRES, E.; BERBERAN-SANTOS, M. N.; BRITES, M. J. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of perylene dyes. **Dyes and Pigments**, v. 112, p. 298–304, 2015.
- ⁶⁷ BIYIKLIOGLU, Z.; CAKIR, D. Novel axially disubstituted non-aggregated silicon phthalocyanines. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 98, p. 178–182, 2012.
- ⁶⁸ GRANEM, B. S.; et al. Synthesis, photophysical and photochemical properties of novel phthalocyanines substituted with triptycene moieties. **Polyhedron**, v. 90, p. 85–90, 2015.
- ⁶⁹ ENRICO, T.; et al. Investigation of photodegradation in polymer solar cells blended with different fullerenes derivatives. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 123, p. 150–158, 2014.
- ⁷⁰ MAREE, M. D.; KUZNETSOVA, N.; NYOKONG, T. Silicon octaphenoxyphthalocyanines: photostability and singlet oxygen quantum yields. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 140, p. 117-125, 2001.
- ⁷¹ NYOKONG, T. Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 1707–1722, 2007.

ANEXO

ANEXO A – Dados de espectroscopia eletrônica e vibracional para os resíduos da purificação.

Análise dos espectros eletrônicos e vibracionais foram utilizados para investigar a eficiência da sequência de solventes na purificação das MPcs. Para isto, foram obtidos os espectros das soluções de lavagem recolhidas separadamente de cada solvente, para a purificação da CoPc. A Figura 27 mostra os espectros eletrônicos das soluções nos diferentes solventes.

Figura 27 - Espectro eletrônico das soluções de lavagem de cada solvente utilizado na purificação.

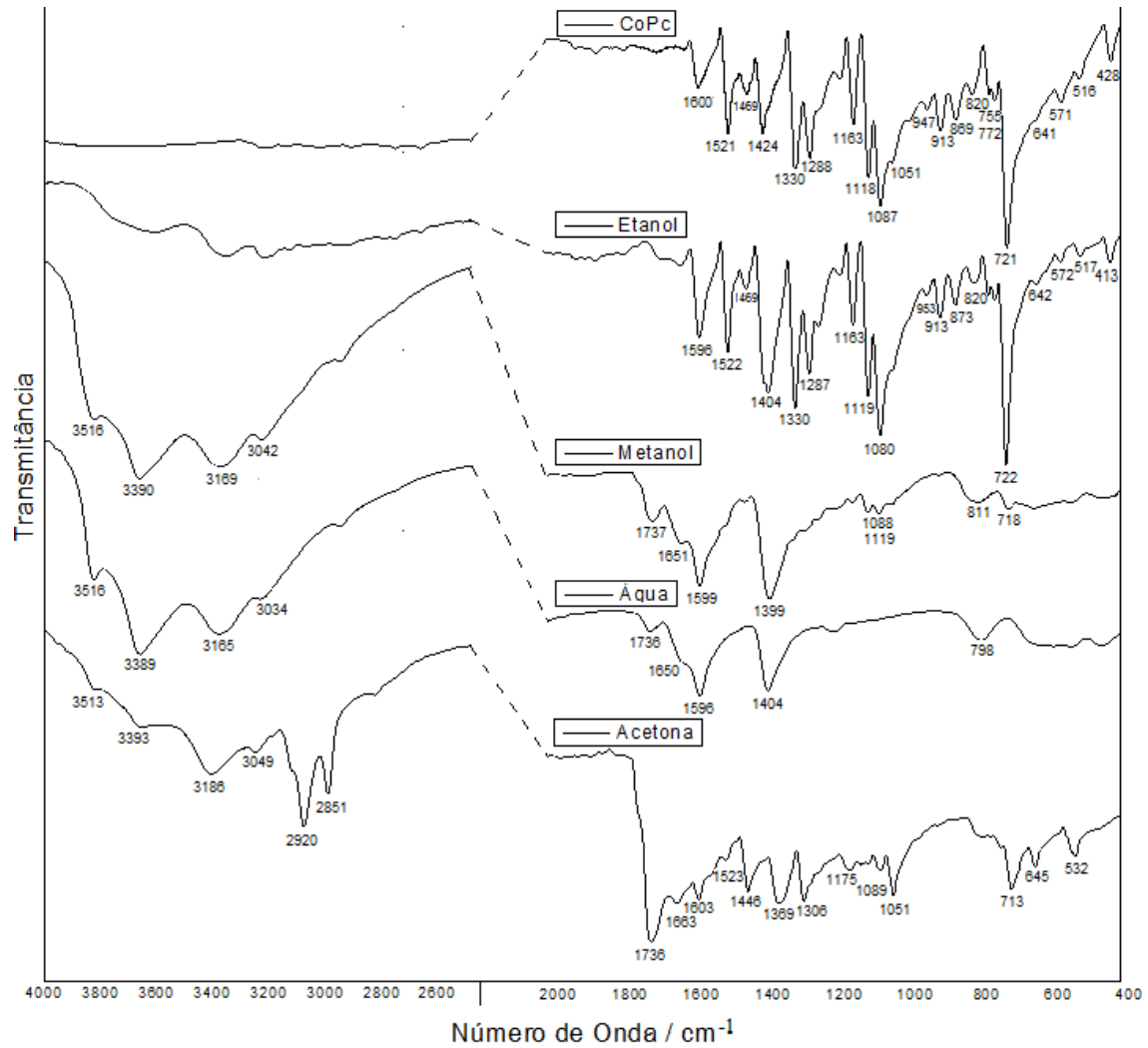


Fonte: Do Autor.

Todas as soluções de lavagem obtidas na purificação possuem coloração intensa entre azul e verde. Os espectros UV-vis obtidos não possuem bandas atribuídas às transições eletrônicas do macrociclo, exceto para a acetona. Portanto, a lavagem com etanol, metanol e água destilada foi responsável apenas por intermediário de síntese e do restante dos reagentes utilizados.

A Figura 28 apresenta estes espectros, e as atribuições tentativas para as bandas observadas encontram-se resumidas na Tabela 14.

Figura 28 - Espectro vibracional na região do infravermelho do CoPc e da solução de lavagem de cada solvente utilizado na purificação.



Fonte: Do Autor.

Tabela 14 - Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional dos resíduos de cada solvente utilizado na purificação.

Resíduos					
CoPc	Etanol	Metanol	Água Destilada	Acetona	Atribuição Tentativa
428	428				δ C-C-C
516	517				δ isoindol
				527	δ C-C fora do plano (ftalonitrila)
571	572				δ isoindol
641	642			645	δ isoindol
721	722	718		713	δ C-H fora do plano/ δ pirrol
			798		δ O-H fora do plano Respiração do isoindol
820	820				δ C-H fora do plano
869	873				δ M-Pc
913	913				δ C-H fora do plano
947	953				δ C-H no plano
1051				1051	δ C-H no plano
1087	1080	1088		1089	δ C-H no plano
1118	1119	1119			δ C-H no plano
1163	1163			1175	δ C-H no plano
1288	1287				ν (C=N)/ δ isoindol
				1299	δ C-H no plano (ftalonitrila) ν (C=N)
1330	1330				ν pirrol/ ν C=N (posição aza)
	1404	1399	1404	1369	ν isoindol
1469	1469			1446	Expansão do pirrol
1521	1522			1523	ν benzeno
1600	1596	1599	1596	1603	ν (C=C)
		1651	1650	1663	ν (C=O)
		1737	1736	1736	ν C-H (alifático)
		2815			ν C-H (alifático)
				2851	ν C-H (alifático)
				2920	ν C-H (alifático)
		3042		3049	ν C-H (aromático)
		3169	3165	3186	ν O-H
		3390	3389	3393	ν O-H
		3516	3516	3513	ν O-H

Fonte: Do Autor.

Pela análise dos espectros vibracionais observa-se a eliminação de impurezas em todas as etapas. Pode-se sugerir que o etanol e a água destilada foram responsáveis pela remoção de apenas subprodutos estruturalmente semelhantes às MPCs, pois o espectro destas soluções apresentaram diversas bandas características da CoPc e este complexo não é solúvel em etanol. Nos solventes metanol e acetona a solubilidade da CoPc é muito pequena, e portanto, apesar de comprometerem um pouco o rendimento, estes solventes são responsáveis por etapas importantes na purificação, como a remoção de intermediários compostos por grupos carboxílicos (bandas em torno de 1730 cm^{-1}) e no caso da acetona, subprodutos compostos por cadeias alifáticas (2851 e 2920 cm^{-1}).