

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Andressa da Cunha Bevilacqua

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS DE MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS**

Santa Maria, RS
2018

Andressa da Cunha Bevilacqua

**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE
MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**.

ORIENTADOR: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS
2018

Bevilacqua, Andressa
Estudo de primeiros princípios de propriedades
fotofísicas de macrociclos tetrapirrólicos / Andressa
Bevilacqua.- 2018.
95 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2018

1. Macrociclos tetrapirrólicos 2. Fotofísica 3.
Propriedade Ótica 4. Potenciais redox I. Piquini, Paulo
Cesar II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

©2018

Todos os direitos autorais reservados a Andressa da Cunha Bevilacqua. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Santana Piccini, n. 847/401A

Fone (0xx) 55 991217783; End. Eletr.: andressacb.ufsm@gmail.com

Andressa da Cunha Bevilacqua

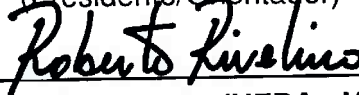
**ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE
MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física.**

Aprovado em 3 de agosto de 2018:



Paulo Cesar Piquini, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Roberto R. de Melo Moreno, Dr. (UFBA - Videoconferência)



Mário Lúcio Moreira, Dr. (UFPel)

Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)



Jonas Maziero, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

Por acreditar que seria possível, por confiar em pessoas que me guiariam pelo melhor caminho, ou pelo único possível, mas que tornariam esta etapa concreta, agradeço.

Ao meu orientador, Paulo, pelo seu exemplo como profissional, pela amizade, por conduzir o trabalho para que eu pudesse concretizá-lo.

Ao meu pai, Amauri e minha irmã Raíssa, que estiveram nos bastidores apoiando e acompanhando todo o processo e me incentivando a concluí-lo.

E principalmente, ao Mateus, meu companheiro, amigo e colega de profissão, que a tantos congressos e eventos pode me acompanhar, pela presença constante em cada etapa de meu trabalho, por entender cada palavra que fosse com ele discutida e concretizar comigo esta etapa.

E aos demais amigos, colegas e professores que de alguma forma participaram, compartilharam e contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

Muito obrigada!

RESUMO

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS

AUTORA: Andressa da Cunha Bevilacqua

ORIENTADOR: Paulo Cesar Piquini

Os macrociclos tetrapirrólicos são fotossensibilizadores bem conhecidos, absorvendo luz solar em comprimentos de onda na região ultravioleta e visível. A eficiência desses compostos em processos óticos e a possibilidade de alterar seu comportamento modificando suas características fotofísicas através do uso de substituintes os tornam candidatos promissores para aplicações em Células Solares Sensibilizadas por Corantes (DSSC) e reações fotocatalíticas. Estudos teóricos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), buscam estudar as propriedades óticas e redox destes compostos. Neste trabalho utilizamos a DFT para explorar as propriedades fotofísicas de anéis de porfirina, corrina, clorina e corrol com diferentes substituintes. Nossos resultados mostram que os espectros de absorção ótica dos compostos estudados encontram-se na região do ultravioleta e do visível. Mais do que isso, determinamos que anéis de porfirina e corrol com substituintes retiradores de elétrons em determinadas posições do anel possuem potenciais redox que satisfazem os requisitos para fotocatalise da molécula de água, bem como espectros de absorção com picos em diversos comprimentos de onda na região do ultravioleta e visível. Para moléculas de corrina e clorina com os substituintes de clorofila, nossos resultados revelaram a sua suscetibilidade a modificações nas propriedades fotocatalíticas e de absorção através da alteração de substituintes. Os resultados para os compostos com fulerenos (C_{60}) ligados em anéis de corrol, revelam a possibilidade de sintonizar sua absorbância ótica através de modificações nas posições dos substituintes de C_{60} . Além disso, as propriedades redox dos compostos com um fulereno ligado na posição β do corrol mostraram valores promissores dos potenciais redox para quebra de moléculas de água.

Palavras-chave: Fotocatálise. Potencial redox. Macrociclos tetrapirrólicos. DFT. Físico-química.

ABSTRACT

FIRST PRINCIPLES STUDY OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MACROCYCLES FOR PHOTOCATALYSIS

AUTHOR: Addressa da Cunha Bevilacqua

ADVISOR: Paulo Cesar Piquini

Tetrapyrrolic macrocycles are very well known photosensitive molecules, absorbing in the visible and ultra-violet (UV-vis) light range. Their efficiency in optical processes as well as the possibility of tuning their absorption behavior by simply modifying the substituents make them promising candidates for dyed sensitized solar cells (DSSC) and photocatalytic reactions. The density functional theory (DFT) through first principles calculations has been used to study the optical and redox properties of tetrapyrrolic macrocycles. Across the theses, we have implemented DFT calculations to assess the photophysical aspects of porphyrin, corrin, chlorin and corrole rings with different substituents. Our results indicate the absorption spectra of these molecules to be in the UV-vis range. Additionally, we have found that both porphyrin and corrole rings attached with electron-acceptor substituents exhibit redox potentials that satisfies the water breaking reaction necessary for the photocatalysis process. For the corrin- and chlorin-substituted chlorophyll, our results revealed their susceptibility to photocatalytic and absorption modifications due to the substituent choices. The results for the corrole-fullerene (C_{60}) dyads also reveal the possibility of tuning their optical absorbance through modifications in the positions at which the fullerene is attached. Markedly, the redox properties of the β -substituted corrole-fullerene indicates promising photocatalytic applications for these compounds.

Keywords: Photocatalysis. Redox Potentials. Tetrapyrrolic macrocycles. DFT. Physicochemical.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Processo de fotoexcitação eletrônica na estrutura de um semicondutor.	11
Figura 1.2 – Posições de bandas de alguns semicondutores e suas respectivas energias de <i>gap</i> . A escala de energia é indicada em elétron-volt. ...	12
Figura 1.3 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo (a) Fisher e (b) IUPAC.	14
Figura 2.1 – Fluxograma para solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.	23
Figura 2.2 – Ciclo termodinâmico utilizado para cálculo dos potenciais de oxidação/redução dos materiais de interesse.	29
Figura 3.1 – Espectro de absorção usando diferentes conjuntos de base para um anel de (a) porfirina e (b) corrol.	31
Figura 4.1 – Ilustração do anel de corrol com as diferentes posições para os substituintes estudados.	33
Figura 4.2 – Espectro de absorção para as diferentes posições do substituinte de CH ₃ nas posições (a) <i>meso</i> e (b) β do anel de corrol.	34
Figura 4.3 – Espectro de absorção para as diferentes posições do substituinte de NO ₂ nas posições (a) <i>meso</i> e (b) β do anel de corrol.	34
Figura 4.4 – Ilustração da estrutura de porfirina estudada para os diferentes substituintes nas posições <i>meso</i> -5-10-15-20 do anel.	37
Figura 4.5 – Ilustração da estrutura de corrol estudada para os diferentes substituintes nas posições <i>meso</i> -5-10-15 do anel.	38
Figura 4.6 – Comparativo dos potenciais de oxidação e redução, em diclorometano, usando os funcionais B3LYP (colunas preenchidas) e CAM-B3LYP (colunas listradas), para as estruturas de (a) porfirinas e (b) corróis estudados.	39
Figura 4.7 – Espectro de absorção para os macrociclos com anel de porfirina no (a) vácuo, (b) acetonitrila e (c) diclorometano.	40
Figura 4.8 – Espectro de absorção para os macrociclos com anel de corrol no (a) vácuo, (b) acetonitrila e (c) diclorometano.	40
Figura 4.9 – Ilustração da estrutura do anel de (a) clorina e (b) corrina estudados com os substituintes da clorofila.	42
Figura 4.10 – Espectros de absorção para clorofila (a) com substituinte CH ₃ (tipo a) e (b) com substituinte CHO (tipo b). As linhas vermelhas nos espectros e as caixas dos orbitais moleculares representam a estrutura com um íon de magnésio (II) dentro do anel de clorina, enquanto as linhas pretas se referem estrutura sem a presença do íon. Linhas tracejadas azuis referem-se ao átomo de Co coordenado no anel de clorina.	44
Figura 4.11 – Espectro de absorção para (a) Cor-a (com CH ₃ como substituinte) e (b) Cor-b (com COH). A linha vermelha representa o íon cobalto dentro do anel de corrina, enquanto a linha preta se refere ao anel vazio.	47
Figura 4.12 – DOS total (linha preta) e PDOS (projetada) para as diferentes espécies químicas presentes nas estruturas de clorofila e corrofila. A	

linha vermelha representa o íon metálico dentro do anel de clorina e corrina.	49
Figura 4.13 – Representação esquemática dos potenciais de redução e oxidação das moléculas estudadas. Barras sólidas representam solvente acetonitrila, enquanto as barras tracejadas referem-se ao diclorometano.	52
Figura 4.14 – Espectro de absorção para as seis geometrias (apresentadas ao lado dos respectivos gráficos) investigadas neste trabalho.	55
Figura 4.15 – Orbitais moleculares (HOMO-LUMO) associadas aos picos de absorção dos sistemas corrol-fulereno β e <i>meso</i> -substituídos.	56
Figura 4.16 – DOS total (linha preta) e PDOS para as diferentes espécies químicas presentes na estrutura do corrol, bem como para os átomos de carbono do fullereno (linha vermelha).	57
Figura 4.17 – Representação esquemática dos potenciais de redução e oxidação das moléculas estudadas.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Constantes dielétricas (ϵ) para os diferentes solventes utilizados nos cálculos deste trabalho através do método PCM.....	29
Tabela 3.1 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de porfirina e corrol para os conjuntos de base estudados (em acetonitrila).....	31
Tabela 4.1 – Potenciais de oxidação e redução para o anel de corrol com substituinte de CH_3 e NO_2 nas posições β e <i>meso</i> (em acetonitrila).....	35
Tabela 4.2 – Potenciais de oxidação experimentais para porfirinas em diclorometano.....	36
Tabela 4.3 – Potenciais de oxidação e redução para porfirina e corrol com substituintes ilustrados nas figuras 4.4 e 4.5, em solução de (a) acetonitrila, (b) diclorometano (B3LYP) e (c) diclorometano (CAM-B3LYP).....	39
Tabela 4.4 – Bandas de absorção <i>Soret</i> e <i>Q</i> para clorofila a e b, em nm.	45
Tabela 4.5 – Maiores contribuições dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas para as moléculas de clorofila.	46
Tabela 4.6 – Maiores contribuições dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas para as moléculas de clorofila.	48
Tabela 4.7 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de clorina e corrina estudados em acetonitrila e diclorometano.	50
Tabela 4.8 – Cálculo da energia de formação E_{form} por átomo para cada composto corrol-fulereno.	54
Tabela 4.9 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de corrol com substituintes de fulereno estudados.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	FOTOCATÁLISE	10
1.2	MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS.....	13
1.2.1	Objetivos	16
2	METODOLOGIA	17
2.1	O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	17
2.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	18
2.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	20
2.3.1	Equações de Kohn e Sham	21
2.4	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO	24
2.5	FUNÇÕES BASE.....	27
2.6	POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO.....	28
3	TESTES DE METODOLOGIA	31
4	RESULTADOS	33
4.1	CORROL.....	33
4.2	<i>MESO</i> -FENIL-PROFIRINA E <i>MESO</i> -FENIL-CORROL	36
4.3	CLOROFILAS E CORROFILAS.....	42
4.4	CORROL- C_{60}	53
5	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	ANEXO A – ‘ONE-POT’ SYNTHESIS AND REDOX EVALUATIONS OF CHIRAL CHALCOGENOCYSTEINOL AND β-BIS-CHALCOGENOAMINE DERIVATIVES FROM L-SERINE METHYL ESTER	69
	ANEXO B – OPTICAL AND REDOX PROPERTIES OF CHLOROPHYLL AND CORROPHYLL MOLECULES: A THEORETICAL STUDY	70
	ANEXO C – ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF COR-ROLE-FULLERENE DYADS	71

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética do mundo atual tem promovido a busca por energias alternativas limpas e renováveis. Energias que não dependam de combustíveis fósseis nem emitam dióxido de carbono. Fontes poluidoras de energia acabam gerando mudanças climáticas, efeito estufa, poluição das águas e do ar com a emissão de gases nocivos (WEST et al., 2013; LU, 2017). O aproveitamento da energia gerada pelo Sol é hoje uma das alternativas energéticas mais promissoras em desenvolvimento. Podemos citar seu uso em fotocatalise, na geração de hidrogênio, por exemplo, e em células solares para geração de energia elétrica (NI et al., 2007).

A fotocatalise é baseada na ativação por luz de um material semiconductor com propriedades fotocatalíticas. A luz do espectro solar excita os elétrons da banda de valência do material semiconductor para a banda de condução, deixando um buraco (ausência de elétron). Estes buracos reagem com as moléculas de água produzindo radicais hidroxila com um potencial oxidante muito elevado (em torno de 2,8 V) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Estes radicais têm a capacidade de degradar corantes, aniquilar bactérias, despoluir contaminantes do ar, além da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da quebra das moléculas de água (BONETTA et al., 2013; KRISHNA et al., 2018; OCHIAI; FUJISHIMA, 2012).

O hidrogênio é um elemento abundante, porém, encontrado em quantidades inexpressivas na natureza em seu estado molecular (H_2). Como é quimicamente muito ativo, o hidrogênio tem a tendência de se combinar com outros elementos químicos formando compostos (COUNCIL; ENGINEERING, 2004). Portanto, para o emprego do hidrogênio como combustível é necessário extraí-lo de sua origem (petróleo, água, biomassa, gás natural) (SMITH; SHANTHA, 2007).

Dentre os principais métodos de produção de hidrogênio em escala comercial, encontra-se a reforma a vapor de petróleo e gás natural e a gaseificação do carvão, que juntas correspondem a cerca de 95% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água. Contudo, ainda há um enorme potencial de pesquisa para uma produção mais sustentável de hidrogênio, como por exemplo os processos fotocatalíticos e gaseificação de biomassa (etanol, lixo, rejeitos industriais e da agricultura, etc.)(KHAKI et al., 2017).

A produção de hidrogênio através da eletrólise utiliza uma tensão de 1,23 V para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. Se a fonte de eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e o hidrogênio pode ser produzido com geração mínima (ou inexistente) de poluentes e gases de efeito estufa. A fotocatalise é um processo oxidativo avançado (POA) que vem surgindo como uma nova alternativa para a produção de hidrogênio de elevada

pureza, utilizando a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes, o hidrogênio e o oxigênio.

1.1 FOTOCATÁLISE

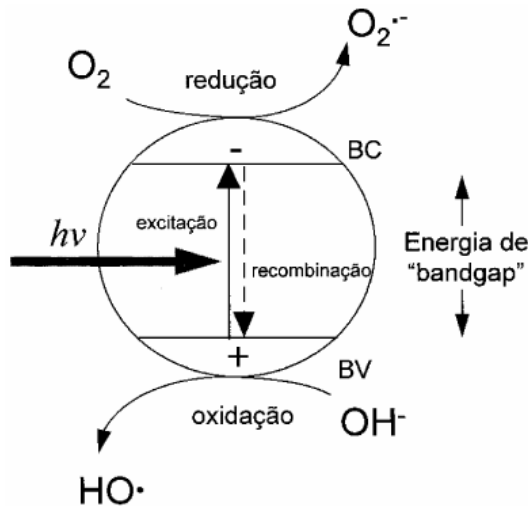
Na década de setenta iniciaram-se pesquisas em células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais de baixo custo, usando a transformação da energia solar em química. A partir dessa época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos.

Neste sentido, os materiais semicondutores têm sido utilizados com o propósito de conversão da energia luminosa em energia química ou elétrica, o que deu origem a fotocatalise heterogênea. TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , ZnS são alguns semicondutores fotossensíveis usados para fotocatalise (TSAI; ABILD-PEDERSEN; NØRSKOV, 2014; KIM et al., 2011; ZHANG et al., 2014). O dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado devido à algumas propriedades tais como, elevada estabilidade química, alta fotosensibilidade e natureza não tóxica (ETACHERI et al., 2015).

Grande parte dos semicondutores absorvem fótons na região do ultravioleta o que torna os processos fotocatalíticos pouco eficientes. Uma das alternativas é a dopagem do material com ametais como o nitrogênio, por exemplo, para aumentar o espectro de absorção até a região do visível. Isso possibilita que as reações de fotocatalise heterogênea sejam ativadas por radiação solar na faixa do visível e assim, reduzam-se os custos do processo.

Os semicondutores possuem níveis de energia em bandas distintas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Entre estas duas regiões existe uma zona de energia proibida (*gap*), na qual não existem níveis de energia possíveis de serem ocupados por elétrons. Na figura 1.1 é ilustrado este processo de fotocatalise em um semicondutor. Quando o semicondutor é excitado por fótons com energia igual ou superior a energia de *gap*, os elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando buracos de carga positiva na BV e condutividade elétrica na BC devido à livre movimentação dos elétrons através do cristal. Os elétrons e vacâncias fotoexcitados podem sofrer recombinação interna ou na superfície do semicondutor, provocando a dissipação da energia (NI et al., 2007). No entanto, os elétrons e vacâncias que conseguem migrar para a superfície do semicondutor, sem que ocorra o processo de recombinação, podem reduzir ou oxidar as moléculas adsorvidas na sua superfície, como H_2O e O_2 , por exemplo.

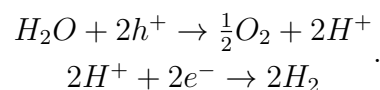
Figura 1.1 – Processo de fotoexcitação eletrônica na estrutura de um semiconductor.



Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Em outras palavras, o estado fotoexcitado de um semiconductor é geralmente instável, podendo facilmente se desfazer. O dióxido de titânio, por outro lado, mantém-se altamente estável, mesmo quando é fotoexcitado (YAO; YEUNG, 2011). Uma das razões que pelas quais o TiO_2 torna-se um excelente fotocatalisador.

Além dos materiais sólidos podemos utilizar para fotocatalise materiais moleculares que possuam características fotocatalíticas. Um eficiente material fotocatalisador necessita ter potenciais termodinâmicos apropriados para quebra da molécula de água, *gap* entre as bandas suficientemente estreito para capturar fótons visíveis e estabilidade contra fotocorrosão (MAEDA; DOMEN, 2010). No processo de geração de hidrogênio as reações químicas que ocorrem são:

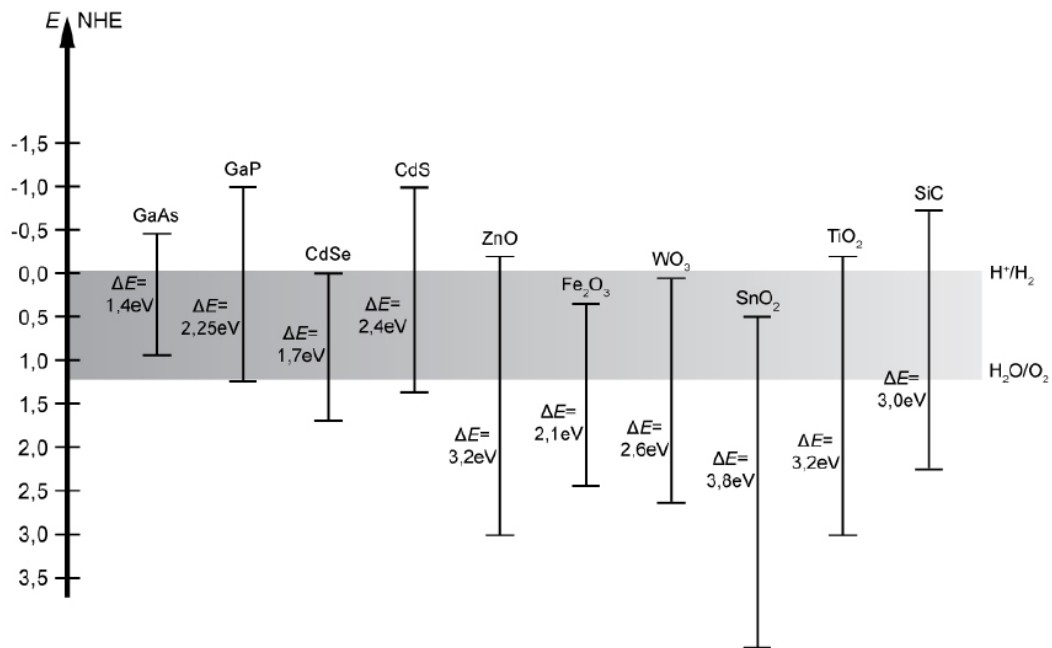


Nestas reações temos a formação de elétrons e^- e buracos h^+ , ou seja, duas meias reações se combinam para originar uma oxirredução (dupla redox). Assim, uma reação de oxirredução envolve a reação de um redutor com um oxidante. Essas reações são chamadas dessa forma porque o ganho de elétrons corresponde a um estado reduzido, enquanto que a perda de elétrons constitui um estado oxidado. O redutor ou agente redutor é o reagente que perde elétrons e o oxidante ou agente oxidante ganha elétrons.

A energia necessária para criação do par elétron-buraco está ligada ao valor do *gap* do material fotocatalítico, dessa forma, a posição do fundo da banda de condução e a posição do topo da banda de valência são importantes na determinação da

qualidade do composto a ser usado. A figura 1.2 mostra as posições das bandas de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa com elevada acidez e as respectivas energias de *gap* (MELO, 2010).

Figura 1.2 – Posições de bandas de alguns semicondutores e suas respectivas energias de *gap*. A escala de energia é indicada em elétron-volt.



Fonte: (MELO, 2010).

Um material adequado para conduzir uma dada reação de oxidação/redução deve apresentar estrutura de bandas com o fundo da banda de condução localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, enquanto que o topo da banda de valência deve estar posicionado em potenciais mais positivos do que o potencial de oxidação das espécies químicas que serão oxidadas. Na figura 1.2 o potencial de redução da molécula de água (-0,47 V) é centrado em zero, dessa forma o valor do potencial de oxidação da água encontra-se em 1,23 V, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*).

Portanto, a energia mínima dos fótons necessária para conduzir esta reação será a diferença entre as energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução. Torna-se assim de grande valia sabermos calcular os potenciais de oxidação e redução das espécies de interesse bem como seu valor de *gap* de energia.

Materiais que possuam potencial de oxidação com valores maiores que o potencial de oxidação da água (0,82 V (SHE)) e potenciais de redução menores que o potencial de redução da água (-0,47 V (SHE)), além de picos no espectro de absor-

ção ótica em comprimentos de onda correspondentes ao visível (400 - 700 nm), serão promissores para aplicações em fotocatalise (TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012).

As nanopartículas de TiO_2 possuem algumas desvantagens como o *gap* ótico (entre 3 e 3,2 eV), que limita sua aplicação utilizando luz solar, é também um material de difícil reutilização quando usado para degradação de poluentes e o seu uso em larga escala é inviabilizado pelo custo de funcionamento utilizando radiação artificial (TIAN et al., 2014).

Com a proposta de ampliar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , grupos de pesquisa tem investido no melhoramento da captura de radiação ultravioleta e com o uso de outros componentes a absorção na faixa da luz visível (CHEN et al., 2014). A adição de corantes ou pigmentos orgânicos através de tratamentos de superfície do semiconductor podem intensificar reações interfaciais de transferência de carga, acrescentando o funcionamento através da excitação pela luz solar visível (SATTLER et al., 2004).

Os macrociclos, como fulerenos e compostos tetrapirrólicos, com sua elevada absorvidade molar, destacam-se dentre os corantes e pigmentos amplamente utilizados em processos fotocatalíticos associados ao TiO_2 . As porfirinas e ftalocianinas ocupam uma posição especial devido a elevada fotoatividade que apresentam. Ftalocianinas e seus derivados metálicos tem atraído crescente interesse em diferentes campos, sobretudo na construção de novos materiais moleculares para eletrônica, optoeletrônicos e dispositivos para conversão de energia (CLAESSENS; HAHN; TORRES, 2008; HUISMAN; GOOSSENS; SCHOONMAN, 2002).

O emprego de macrociclos, que possuem um baixo custo de produção, tem se mostrado bastante promissor na ampliação da atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores. A possibilidade de aproveitamento da radiação solar, devido a ampliação da faixa de absorção, torna possível alcançar enormes contribuições na solução de problemas no tratamento de efluentes e obtenção de energia através da produção de hidrogênio (INO et al., 2005; CAO; YU, 2016).

1.2 MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS

Os macrociclos tetrapirrólicos são abundantes na natureza, tendo uma incontestável importância biológica. A versatilidade estrutural, aliada a propriedades físico-químicas, tornam estas estruturas um alvo para diversas aplicações.

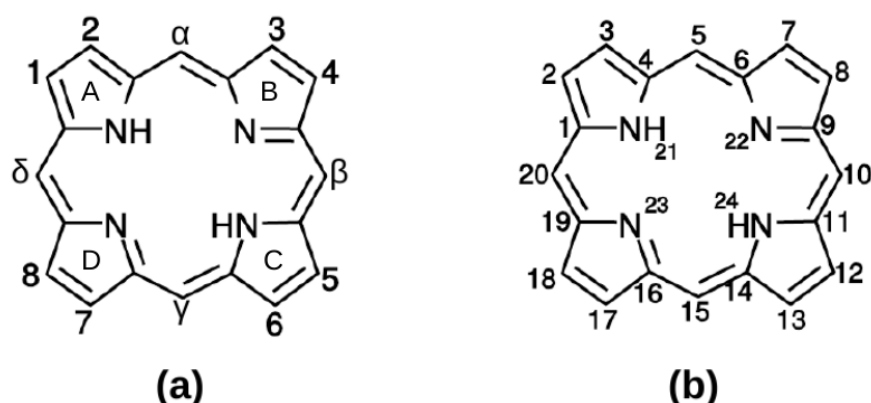
Küster, em 1902 propôs pela primeira vez a estrutura de uma porfirina (MILGROM, 1997). Porém somente em 1929 Fischer sintetizou o grupo heme, confirmando

a mesma estrutura de uma porfirina (FALK; SMITH, 1975) e também estabeleceu um sistema de nomenclatura para este macrociclo tetrapirrólico. Segundo a nomenclatura de Fischer, os anéis pirrólicos são designados pelas letras A, B, C e D, e os carbonos periféricos dos anéis pirrólicos por posições β e os carbonos interpirrólicos por posições *meso*.

As posições β -pirrólicas são numeradas de 1 a 8 e as posições *meso* são designadas pelas letras gregas $\alpha, \beta, \delta, \gamma$. Os carbonos pirrólicos adjacentes aos nitrogênios são designados por posições α -pirrólicas e não são numerados, conforme ilustrado na figura 1.3(a). Com a evolução de estudos de porfirinas um novo sistema de nomenclatura surgiu, IUPAC (IUPAC, 1987), em que propuseram a numeração para os macrociclos tetrapirrólicos, onde os carbonos são numerados de 1 a 20 e os nitrogênios pirrólicos de 21 a 24, figura 1.3(b).

A estrutura dos macrociclos tetrapirrólicos pode ser facilmente modelada através de introdução de grupos funcionais, tanto nas posições β -pirrólicas como nas posições *meso* do anel. Além destas transformações é também possível reduzir uma ou duas ligações duplas dos anéis pirrólicos das porfirinas obtendo duas novas famílias de compostos designados por clorinas e bacterioclorinas. A estrutura de uma clorofila é formada a partir de um anel de clorina (exploraremos nos resultados deste trabalho algumas propriedades deste macrociclo) (BATTERSBY et al., 1980). Se alterarmos uma ligação entre dois anéis pirrólicos (formando uma ligação C-C), teremos o surgimento de estruturas como corrinas e corróis (FLAMIGNI; GRYKO, 2009). Neste trabalho estudaremos o efeito de diferentes substituintes na estrutura de um anel de porfirina e corrol.

Figura 1.3 – Numeração de macrociclos tetrapirrólicos segundo (a) Fisher e (b) IUPAC.



As porfirinas possuem um total de 22 elétrons π , no entanto, apenas 18, destes elétrons π contribuem para o caráter aromático do macrociclo, respeitando assim a lei de Hückel (VOLLHARDT; SCHORE, 2014; AUWARTER et al., 2015; PAOLESSE, 2000) (elétrons π conjugados). A porfirina possui todos os átomos de carbono dos

anéis com hibridização sp^2 , já a clorina possui dois carbonos sp^3 , devido à ligação β -pirrólica reduzida. A porfirina, apesar de ser um macrociclo planar em sua forma mais simples (sem substituintes), pode adquirir formas torcidas conforme o número e tipo dos grupos de substituintes introduzidos ao redor do anel (DOLPHIN, 1978-1979).

O elevado número de ligações duplas conjugadas presentes no macrociclo tetrapirrólico permite a absorção de radiação na zona do visível do espectro eletromagnético. O espectro de absorção das porfirinas apresenta uma banda de forte intensidade na região de 400nm, designada por banda *Soret*. A banda *Soret* resulta da deslocalização dos 18 elétrons π conjugados do macrociclo (esta banda estará presente em macrociclos como clorina, bacterioclorina). Na região dos 500-650 nm existe uma série de bandas, normalmente quatro, de menor intensidade (em comparação com a *Soret*) denominadas por bandas *Q*, onde a intensidade destas é resultante do número e posição dos substituintes presentes nas posições periféricas do anel.

Os anéis de corrol possuem uma ligação C-C entre dois anéis pirrol vizinhos, quando comparados a um anel de porfirina. Por causa de sua estrutura, os corróis podem ser considerados como intermediários entre as porfirinas e corrinas. Possuindo um esqueleto de corrina e um sistema aromático de 18- π elétrons similar as porfirinas (KADISH; GUILARD; SMITH, 2012). Este fato fornece propriedades físico-químicas diferentes e uma certa reatividade ao corrol (BARATA et al., 2013). As limitações no uso dos corróis podem ser atribuídas à falta de estabilidade do anel. Vários relatos sobre estudos de estabilidade de corróis mostram que, na presença de ar e luz visível, esses macrociclos podem sofrer transformações de polimerização ou abertura de anel (PAOLESSE, 2008).

Estes macrociclos possuem inúmeras aplicações, uma vez que suas propriedades são bastante sensíveis ao tipo de substituinte adicionado ao anel. Podemos citar sua aplicabilidade em catálise (RYBICKA-JASINSKA et al., 2016; LIN et al., 2015), sensores (DING; ZHU; XIE, 2017), em medicina (terapia fotodinâmica – PDT, foto inativação de vírus e bactérias) (ALEMAYEHU et al., 2016; DAI; HUANG; HAMBLIN, 2009) e nanotecnologia (TOMA; KOITI, 2009; CHENG et al., 2015).

Os macrociclos porfirínicos possuem um papel importante como catalisadores de processos de oxidação, por exemplo, alguns sistemas conseguem imitar a atividade de um citocromo P450 (CYP), denominado desta forma devido ao pico de absorção característico na faixa de 450nm (DANIELSON, 2002). O P450 faz parte da família de proteínas importantes na catalisação oxidativa de drogas, sendo extremamente relevantes na farmacologia clínica.

1.2.1 Objetivos

Neste trabalho pretendemos estudar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas de macrociclos tetrapirrólicos, explorando os potenciais de oxidação e redução, visando sua aplicação em fotocatalise. A gama de possibilidades de combinações de diferentes substituintes nas diferentes posições de ligação em um macrociclo tetrapirrólico é gigantesca.

Estamos interessados nas mudanças das propriedades óticas, através da análise dos espectros de absorção destas estruturas devido a introdução de substituintes doadores e aceitadores de elétrons no anel do macrociclo tetrapirrólico de porfirinas, corróis, clorinas e corrinas.

Buscamos explorar também a influência destes substituintes nas propriedades fotocatalíticas destes materiais. Este estudo foi feito através da análise dos seus potenciais de oxidação e redução frente a posição e a característica do substituinte no anel do macrociclo. Uma vez que as posições destes potenciais em relação aos potenciais redox da molécula de água podem tornar estes materiais promissores para geração de hidrogênio através da quebra de molécula de água.

Realizamos um estudo preliminar com calcogenetos, que são compostos com propriedades antioxidantes com diversas aplicações na prevenção de doenças. Neste estudo, além de seu valor intrínseco, buscamos uma calibração da metodologia empregada nas demais estruturas estudadas.

No próximo capítulo serão descritos os métodos de cálculo que utilizamos para estudar as propriedades destes macrociclos.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho realizamos um estudo de propriedades fotofísicas de algumas moléculas de interesse com aplicações para fotocatalise. A metodologia aplicada é descrita a seguir.

2.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

No desenvolvimento da mecânica quântica, Schrödinger concluiu que seria possível determinar corretamente a energia em um sistema atômico com a inclusão do comportamento ondulatório proposto por De Broglie para todas as partículas (núcleos e elétrons) que constituem o sistema. Schrödinger propôs que a solução de problemas de mecânica quântica (SCHRÖDINGER, 1926), devem obedecer a seguinte equação:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Na equação 2.1 \hat{H} é o operador hamiltoniano (soma da energia cinética e energia potencial) do sistema, equivalentemente à equação clássica que define a energia total E como sendo uma soma das energias cinética \hat{T} e potencial \hat{V} . Tomando a energia potencial como independente do tempo podemos escrever $\Phi(\vec{r}, t)$ como produto de duas funções, uma dependente do tempo e outra com dependência espacial, então:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \tau(t). \quad (2.2)$$

Usando o método de separação de variáveis, temos como solução da parte temporal (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004):

$$\tau(t) = \exp -i \frac{E}{\hbar} t.$$

A parte espacial será descrita pela equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H\phi(\vec{R}, \vec{r}) = E\phi(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.3)$$

Na equação 2.3 a função de onda ϕ depende das coordenadas \vec{R} de todos os núcleos e das coordenadas \vec{r} de todos os elétrons que compõem o sistema, e E é a energia total do sistema. Nosso trabalho consiste em resolver o problema quântico que possui $(N + M)$ partículas (N elétrons e M núcleos), onde o hamiltoniano deste sistema será dado por:

$$H = \underbrace{-\sum_i^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{en}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{nn}}. \quad (2.4)$$

Aqui, \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_n é a energia cinética dos núcleos, o termo \hat{V}_{en} representa o potencial de interação elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} o potencial de interação elétron-elétron e o termo \hat{V}_{nn} o potencial de interação núcleo-núcleo. Para um sistema descrito pelo hamiltoniano acima, não existem soluções analíticas exatas por tratar-se de um problema de mais de duas partículas, logo precisamos fazer uso de aproximações.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Considerando a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas (núcleos e elétrons) independente do tempo, a equação a ser resolvida seria a 2.3, onde as coordenadas nucleares e eletrônicas não são independentes, pois temos que uma única função de onda deve descrever tanto o comportamento dos núcleos quanto dos elétrons, onde o hamiltoniano é dado pela equação 2.4.

Born e Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) propuseram separar o movimento eletrônico do nuclear, partindo da hipótese que a massa do elétron é suficientemente pequena em relação a massa do núcleo, de forma que os núcleos não acompanham a rápida mudança dos elétrons e podem ser considerado fixos. Na aproximação de Born-Oppenheimer consideramos que os elétrons se adaptam de forma "instantânea" às posições nucleares, portanto teremos que a função de onda fica descrita como:

$$\phi(\vec{R}, \vec{r}) = \Omega(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.5)$$

onde $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ é a função de onda da parte eletrônica e $\Omega(\vec{R})$ é a função de onda da parte nuclear. Para a parte eletrônica as coordenadas nucleares são apenas parâme-

tros (posições dos núcleos) e não variáveis.

Teremos que, a parte nuclear obedecerá a seguinte equação:

$$H_n \Omega(\vec{R}) = E_n \Omega(\vec{R}), \quad (2.6)$$

cujo hamiltoniano nuclear H_n é dado por: $H_n = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + E_{el}(\vec{R})$, onde podemos perceber que a energia eletrônica $E_{el}(\vec{R})$ faz o papel de uma energia potencial efetiva das interações elétron-núcleo, que por sua vez é obtida através da equação 2.7.

$$H_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.7)$$

Neste caso, o hamiltoniano eletrônico H_{el} é dado pela equação:

$$H_{el} = - \sum_i^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}, \quad (2.8)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_e , o segundo termo \hat{V}_{ext} representa a energia potencial de atração núcleo-elétron (\hat{V}_{en}) e o último termo é a energia de interação entre os elétrons \hat{V}_{ee} . Ao compararmos a equação 2.8 com a equação 2.4, temos que o termo de energia cinética dos núcleos é nulo, $\hat{T}_n = 0$ e o potencial de interação núcleo-núcleo constante, ou seja, $\hat{V}_{nn} = cte$ (omitido da equação).

Com uso da aproximação de Born-Oppenheimer o problema está mais simples que o original, no entanto continua sem uma solução analítica, devido a interação elétron-elétron que acopla os movimentos eletrônicos. A partir deste ponto uma das possíveis abordagens é usar a aproximação de Hartree-Fock (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004), na qual a função de onda é escrita como um determinante dos orbitais de partícula única (determinantes de Slater), ou seja, o problema de N elétrons passa a ser n problemas de um único elétron.

Na teoria de Hartree-Fock os efeitos de troca (*exchange*) são explicitamente obtidos, porém ignora por completo os termos de correlação eletrônica. Originalmente a teoria de Hartree-Fock surgiu fazendo uma correção para os orbitais de Hartree, ou seja, a função de onda total não é um produto direto de orbitais moleculares (OM) e sim um produto antissimétrico. Os métodos semi-empíricos de química quântica buscam melhorar o método Hartree-Fock original introduzindo parâmetros, o que diminui os custos computacionais e fornece resultados satisfatórios.

Pode-se ainda fazer uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a qual substitui a função de onda eletrônica pela densidade eletrônica como variável básica

do sistema. A densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é determinada através da resolução de um conjunto de equações para um problema auxiliar de elétrons não interagentes.

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Os primeiros trabalhos a tratar a densidade eletrônica como variável fundamental foram feitos independentemente por Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1927). Somente quatro décadas depois, em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) apresentaram a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que formaliza o papel da densidade eletrônica como variável fundamental para a descrição do comportamento de um sistema eletrônico e que está fundamentada em dois teoremas (KOHANOFF; GIDOPOULOS, 2003):

- i) O potencial externo é univocamente determinado pela densidade eletrônica, a menos de uma constante aditiva.
- ii) A energia total do sistema, $E_t(\rho)$, tem seu valor mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Portanto, para qualquer densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, teremos $E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})]$.

De acordo com o primeiro teorema não existem dois potenciais diferentes gerados pela mesma densidade eletrônica que levem a mesma energia para o estado fundamental. O segundo teorema nos diz que a energia do estado fundamental será mínima para uma densidade correta. Se:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle. \quad (2.9)$$

Então, $E[\rho]$ será mínima e igual a energia do estado fundamental se $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. A equação 2.9 mostra que a energia é um funcional de $\rho(\vec{r})$. Na equação 2.9 temos que \hat{T} é a energia cinética dos elétrons, \hat{U} a repulsão entre os elétrons e \hat{V} o potencial externo que atua sobre os elétrons. Podemos também reescrever a equação 2.9 como:

$$E[\rho] = F[\rho] + \hat{V}[\rho], \quad (2.10)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal, válido para qualquer sistema eletrônico, e $\hat{V}[\rho]$ é o funcional de energia associado ao potencial externo. O modo de empregar esta teoria

em cálculos de estrutura eletrônica foi apresentado em 1965 por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965).

2.3.1 Equações de Kohn e Sham

Kohn e Sham propuseram a separação do funcional universal $F[\rho]$:

$$F[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.11)$$

Na equação 2.11 $\hat{V}_H[\rho]$ é a energia associada ao potencial coulombiano, conhecido como termo de Hartree, $\hat{T}_0[\rho]$ é a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação eletrônica para um sistema de elétrons interagentes (que inclui ainda a correlação advinda do termo de energia cinética).

Substituindo a equação 2.11 na equação 2.10, ficamos com o funcional da energia total dado por:

$$E[\rho] = \hat{V}_H[\rho] + \hat{T}_0[\rho] + \hat{V}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

↓ Potencial de Hartree ↓ Energia Cinética gás de elétrons não interagente ↓ Potencial Externo ↓ Potencial de Troca e Correlação

A $E[\rho]$ dada pela equação acima pode ser minimizada através do princípio variacional, considerando ainda como vínculo o fato que o número de elétrons é fixo, ou seja, $\int \rho(\vec{r}) dr^3 = N$. Com isso o funcional a ser minimizado é:

$$\delta (E[\rho] - \epsilon N) = 0, \quad (2.12)$$

onde ϵ é um multiplicador de Lagrange. Aplicando então o teorema variacional em $E[\rho]$, temos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho] + \frac{\delta \hat{T}_0}{\delta \rho}. \quad (2.13)$$

Lembrando que:

$$\hat{T}_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r,$$

e que a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.14)$$

ficamos com:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2, \quad (2.15)$$

onde $v_{KS} = v_H[\rho] + v(\vec{r}) + v_{xc}[\rho]$ é o potencial de Kohn-Sham.

Este processo de minimização leva às equações de Kohn-Sham, dada por:

$$h_{KS} \psi_i(\vec{r}) = \left(v_{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.16)$$

As funções $\psi_i(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham, os autovalores de Kohn-Sham correspondem às auto-energias para os estados de partícula única que são muitas vezes chamados de orbitais moleculares.

Agora para determinar $\rho_0(\vec{r})$ é necessário o conhecimento da função de onda $\psi_i(\vec{r})$, ou seja, temos que resolver as equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente (SCF - *Self Consistent Field*).

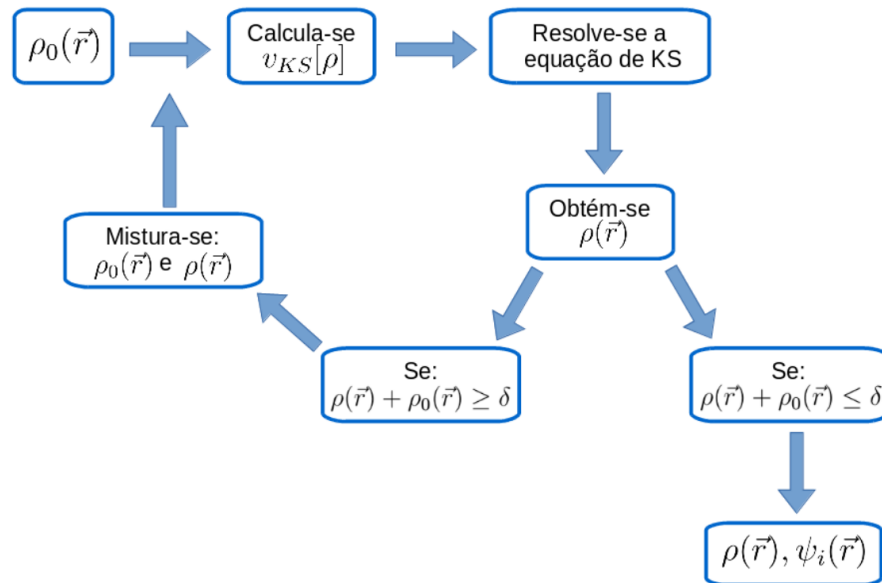
No fluxograma da figura 2.1 podemos ver o método autoconsistente, onde escolhemos um valor inicial para a densidade $\rho(\vec{r})$ e obtemos os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$.

Com estes orbitais, escrevemos uma nova densidade eletrônica:

$$\rho'(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}).$$

Se esta nova densidade for igual (segundo um critério de convergência pré-estabelecido δ) à densidade do ciclo autoconsistente anterior, o problema está solucionado, caso contrário o processo é reiniciado, escrevendo uma nova densidade que é uma combinação entre a densidade de entrada e com uma participação percentual das densidades de entrada e saída que é previamente definida. Este processo deve continuar até que a convergência seja atingida.

Figura 2.1 – Fluxograma para solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.



A determinação da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, através do processo autoconsistente descrito na figura 2.1, depende que se conheça a forma exata para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. A maior fonte de erro em DFT está no desconhecimento da forma funcional exata para a energia de troca e de correlação. Por isso, numerosos trabalhos têm sido desenvolvidos para obter formas funcionais mais precisas do funcional para esta energia.

Podemos citar alguns exemplos de funcionais como: LDA (*Local Density Approximation*) (CEPERLEY; ALDER, 1980), GGA (*Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) em suas diversas versões como PBE, BP91, etc, funcionais híbridos como B3LYP (BECKE, 1993), HSE (HEYD; SCUSERIA, 2004), entre outros desenvolvidos para cálculos com DFT (ATKINS; FRIEDMAN, 2005). Uma breve descrição de alguns funcionais foi apresentada no trabalho de Mota e colaboradores: (MOTA et al., 2015)

- B2PLYP: Funcional híbrido de troca e correlação da DFT com correção de perturbação de 2ª ordem (Beck, *three-parameter*, Lee-Young-Parr, modificado por Stefan Grimme).
- B3LYP: (Beck, *three-parameter*, Lee-Young-Parr) É um funcional híbrido de correlação, incluindo 3 parâmetros de Becke para a troca e termos não-locais de Lee, Yang e Parr para a correlação.
- CAM-B3LYP: Funcional híbrido de troca e correlação com correlação de longo alcance (Beck, *three-parameter*, Lee-Young-Parr, modificado por Handy e colaboradores).

- M062X: Funcional híbrido de troca e correlação da DFT com dupla função de troca (*Hybrid Functional of Truhlar and Zhao*).
- wB97XD: Um funcional híbrido de Head-Gordon, o qual inclui um modelo empírico de dispersão no algoritmo (CHAI; HEAD-GORDON, 2008).

Fonte: Adaptado de (MOTA et al., 2015).

De acordo com as propriedades de interesse devemos fazer a escolha do funcional mais indicado. Em nossos cálculos optamos pelos funcionais B3LYP e o CAM-B3LYP, que são funcionais bastante utilizados na comunidade acadêmica para cálculos envolvendo sistemas moleculares. O funcional B3LYP é um funcional híbrido que contém em sua formulação funcionais GGA de troca e correlação e que inclui uma contribuição vinda do método de Hartree-Fock para o termo de troca. A parte de troca deste funcional foi proposta por Becke (indicado pela letra B), e o termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (sigla LYP). Este funcional possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3) (PEREIRA, 2008).

2.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

Runge e Gross (RUNGE; GROSS, 1984), em 1984, desenvolveram um conjunto de equações de Kohn-Sham dependentes do tempo que permitiram o estudo das propriedades dos estados excitados, uma vez que a Teoria do Funcional da Densidade originalmente era aplicada apenas para estados fundamentais de moléculas e átomos.

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é útil para a investigação da resposta de sistemas moleculares a campos elétricos e magnéticos. A TD-DFT pode ser usada para determinar as energias de excitação e os espectros de absorção eletrônica. O objetivo da TD-DFT é descobrir como a densidade muda em resposta ao potencial externo variável (ATKINS; FRIEDMAN, 2005).

A fundamentação da TD-DFT nos diz que: *Dado um sistema de elétrons em um dado estado inicial $\psi_0 = \psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t_0)$, há uma correspondência biunívoca entre o potencial externo dependente do tempo $\vec{V}_{ext}(\vec{r}, t)$ e a densidade eletrônica dependente do tempo $\rho(\vec{r}, t)$.*

Neste caso, a equação de Schrödinger 2.1, terá um hamiltoniano eletrônico de um sistema de N elétrons interagentes submetidos a um potencial externo dependente do tempo é dado por:

$$H_{el}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j=1}^N \vec{V}_{ext}(\vec{r}, t), \quad (2.17)$$

Na equação 2.17, o primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons, o segundo termo à repulsão elétron-elétron e o último termo é o potencial externo dependente do tempo.

Ainda considerando-se o teorema de Runge e Gross, se dois potenciais $\vec{V}(\vec{r}, t)$ e $\vec{V}'(\vec{r}, t)$ diferem por mais que uma função dependente do tempo, estes não produzem a mesma densidade dependente do tempo, ou seja, $\vec{V}(\vec{r}, t) \neq \vec{V}'(\vec{r}, t) + c(t)$. Portanto, $\rho(\vec{r}, t) \neq \rho'(\vec{r}, t)$.

Para determinarmos um conjunto de equações de Kohn-Sham análogas à DFT, aplicadas a TD-DFT, definimos um sistema auxiliar de elétrons não interagentes sobre o qual atua um potencial dependente do tempo que satisfaz a dinâmica da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s\right)\Psi_i(\vec{r}, t) = i\frac{d\Psi_i(\vec{r}, t)}{dt}, \quad (2.18)$$

onde $\Psi_i(\vec{r}, t)$ são os orbitais do sistema de elétrons não interagentes, os quais definem a densidade do sistema interagente original, dada pela relação:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.19)$$

O potencial de Kohn-Sham é definido por:

$$v_s(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}, t) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.20)$$

onde o primeiro termo corresponde ao potencial externo, o segundo termo ao potencial de Hartree e o terceiro termo ao potencial de troca e correlação.

A expressão exata para este funcional é desconhecida, fazendo-se necessárias aproximações. A análise da mudança linear sofrida pela densidade frente ao potencial de magnitude perturbativa é capaz de fornecer o espectro de absorção ótica do sistema considerado, pois a aplicação de campos fracos confere a vantagem de não ser necessário conhecer potenciais para densidades que variam significativamente com o tempo, mas apenas aqueles potenciais para densidades próximas ao estado fundamental.

Em t_0 o sistema sofre uma perturbação $v^{(1)}$, ocorrendo uma mudança no potencial externo, onde: $v_{ext} = v^{(0)} + v^{(1)}$. A mudança no potencial externo ocasiona uma mudança na densidade $\rho^{(1)}$. Expandindo em série perturbativa, temos:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^{(0)}(\vec{r}) + \rho^{(1)}(\vec{r}, t) + \rho^{(2)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.21)$$

Na equação 2.21, considerando-se apenas perturbações fracas, temos apenas o termo linear, truncado a série em primeira ordem ($\rho^{(1)}$). Logo, a densidade pode ser escrita, no espaço das frequências, como:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{(1)}(\vec{r}', \omega) d^3 r', \quad (2.22)$$

onde χ representa a função resposta do sistema interagente. A determinação da quantidade χ é bastante complicada. Uma alternativa é utilizar as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo, onde a densidade de um sistema interagente é obtida a partir de um sistema fictício de elétrons não interagentes. Neste caso, a modificação linear da densidade é dada por:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi_S(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v_S^{(1)}(\vec{r}', \omega) d^3 r'. \quad (2.23)$$

Na equação 2.23, a função resposta χ_S da densidade pode ser escrita através da representação de Lehmann:

$$\chi_S(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \rho(\vec{r}) | m \rangle \langle m | \rho(\vec{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(\vec{r}') | m \rangle \langle m | \rho(\vec{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right], \quad (2.24)$$

onde, $|m\rangle$ e E_m são os autoestados e energias do sistema interagente, respectivamente. E $|0\rangle$ representa o estado fundamental (MARQUES; GROSS, 2004).

É possível observar que a função densidade resposta contém polos de frequências que correspondem às energias de excitação do sistema interagente, logo, a determinação destes polos de frequência leva ao conhecimento das energias de excitação. E para conhecermos os espectros de absorção precisamos conhecer a probabilidade de transições, que está relacionada à seção de choque de fotoabsorção, definida em termos da polarizabilidade (BAUERNSCHMITT; AHLRICH, 1996).

2.5 FUNÇÕES BASE

Orbitais atômicos são soluções da função de onda para um elétron no átomo. Os primeiros tipos de funções de base utilizados foram os orbitais do tipo Slater (STO "*Slater Type Orbital*") devido à suas similaridades com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio.

Orbitais moleculares são descritos através de combinações lineares de conjuntos de orbitais atômicos ou funções de base atômicas. Conjuntos de funções de base atômica que contenham somente os orbitais atômicos ocupados (ou parcialmente ocupados) são chamados de mínimos. Funções adicionais à estes conjuntos mínimos introduzirão uma maior flexibilidade à nuvem eletrônica do sistema molecular, permitindo uma melhor descrição do sistema eletrônico. Conjuntos de funções de base simples resultarão um cálculo rápido, mas menos preciso, enquanto outros mais sofisticados farão com que o cálculo seja mais demorado e supostamente mais preciso. Os conjuntos de bases são aproximações à verdadeira função de onda.

Funções de base do tipo STO são computacionalmente muito caras para o cálculo de integrais de dois elétrons. Por esta razão, os orbitais do tipo Gaussianos (GTO "*Gaussian Type Orbitals*") foram introduzidos. A forma das funções STO pode ser aproximada por uma combinação de funções GTO com diferentes expoentes e coeficientes. Mesmo que se utilize 4 ou 5 funções GTO para representar uma função STO, o cálculo das integrais de dois elétrons será muito mais rápido do que usando a STO original. (LEACH, 2001)

O conjunto de base conhecido pela sigla STO-3G usa três funções Gaussianas para formar cada orbital do tipo Slater. Este é um modelo um pouco mais simples que o STO-4G que usa quatro Gaussianas. As camadas de valência podem, de uma maneira geral, ser melhor descritas quando representa-se cada orbital molecular por mais de uma função. Estes conjuntos de base são denominados como de valência dividida (do inglês "split valence"). Estes conjuntos de base podem ainda ser chamados de duplo-zeta, pois uma função de valência será representada por duas funções gaussianas com expoentes (zeta) diferentes.

Conjunto de bases com valências divididas são geralmente designadas como *a-bcG*, onde cada letra corresponde ao número de funções Gaussianas usadas em cada região das nuvens eletrônicas atômicas: *a* descreve o número de funções gaussianas contraídas que representam cada orbital de camada interna, *b* e *c* descrevem o número de funções gaussianas contraídas em cada uma das funções que representarão um orbital atômico de valência. Quanto maior a flexibilidade do conjunto de base, mais preciso o cálculo.

Estes conjuntos de bases podem ainda ser aprimorados considerando-se orbitais atômicos adicionais ao conjunto de base mínima. Estes orbitais adicionais podem

ser de dois tipos: de polarização e difusos. Os orbitais chamados de polarização são aqueles com número quântico de momento angular maiores do que os da base mínima. Os orbitais difusos, por outro lado, são orbitais com distribuição mais abrangente (geralmente funções do tipo s). Orbitais de polarização são usualmente designados por asteriscos. Assim, o conjunto de funções base 6-31G** indica que incluiu-se funções adicionais de polarização ao conjunto de base 6-31G. O primeiro asterisco indica que funções de polarização são adicionadas a todos os átomos, com exceção do hidrogênio. O segundo asterisco inclui os átomos de hidrogênio.

Cálculos envolvendo ânions podem requerer o uso adicional de funções difusas, que são indicadas pelo sinal +. Desta forma, 6-31+G* inclui tanto funções de polarização quanto funções difusas (HUZINAGA, 1965).

Em nossos cálculos a escolha do conjunto de base foi feita levando em consideração o tamanho do sistema e os tipos de substituintes que iríamos analisar. Um estudo preliminar foi feito usando três dos principais conjuntos de base presentes na literatura: 6-31G, 6-31G+(d,p) e o conjunto de base LANL2DZ (dupla zeta com uma combinação de caroço efetivo (ECP) e base de valência, que abrange os elementos de H-Bi) (HAY; WADT, 1985c, 1985b, 1985a).

Bases utilizando caroços efetivos não consideram explicitamente os elétrons das camadas eletrônicas completamente preenchidas. Nesses casos, o potencial que age sobre os elétrons de valência é um potencial efetivo, gerado pelo campo nuclear atrativo mais o campo eletrônico repulsivo das camadas eletrônicas (de simetria esférica) preenchidas.

Após a definição dos parâmetros mínimos para os cálculos, como o funcional de troca e correlação e conjunto de base a ser usado, para os estudos de materiais para aplicação em fotocatalise, estabelecemos uma metodologia de cálculo para os potenciais de oxidação e redução dos compostos estudados.

2.6 POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

Para a determinação dos potenciais de oxidação e redução, utilizou-se os valores de uma análise termoquímica resultante de cálculos de otimização de geometria seguidos da determinação do espectro vibracional dos compostos envolvidos. Estes valores nos permitem calcular as energias livres de Gibbs, necessárias para a determinação dos potenciais redox. Nestes cálculos, consideramos um meio solvente, a acetonitrila, através do método do Modelo de um Meio Contínuo Polarizável (do inglês *Polarizable Continuum Model* - PCM) (TOMASI; MENNUCCI; CAMMI, 2005).

No método PCM a energia livre molecular em solução é calculada como a soma

de três termos: contribuições eletrostáticas, de dispersão e repulsão, e a energia de cavitação. Em nossos cálculos utilizamos solventes com diferentes constantes dielétricas (descritas na tabela 2.1) para estudar a influência da polaridade do solvente nas propriedades dos materiais de interesse.

Tabela 2.1 – Constantes dielétricas (ϵ) para os diferentes solventes utilizados nos cálculos deste trabalho através do método PCM.

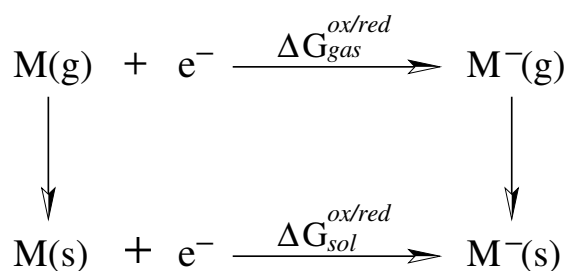
Solvente	ϵ
Acetonitrila	35.688
Tolueno	8.93
Diclorometano	2.3741

Iniciamos nossos cálculos otimizando as geometrias do estado fundamental das moléculas em estudo. Os potenciais de redução/oxidação e a variação da energia livre de Gibbs foram calculados para o processo de redução e oxidação (ΔG^{red} e ΔG^{ox}), através do uso do ciclo termodinâmico de Born-Haber, ilustrado na figura 2.2, onde a energia livre padrão de Gibbs de meia reação redox, consiste na mudança de energia livre na fase gasosa e nas energias livres de solvatação das espécies oxidadas e reduzidas (ROY; BATISTA; HAY, 2008).

Como pode ser observado na figura 2.2, duas etapas são necessárias para o cálculo de $\Delta G^{ox/red}$:

- i) cálculo da energia-livre de redução em fase gasosa;
- ii) cálculo da energia livre de solvatação das formas oxidadas e reduzidas (ARUMUGAM; BECKER, 2014).

Figura 2.2 – Ciclo termodinâmico utilizado para cálculo dos potenciais de oxidação/redução dos materiais de interesse.



Utilizando o ciclo de Born-Haber, a obtenção da $\Delta G^{red/ox}(solv)$ se dá seguindo-se os seguintes passos:

- i) Otimização das estruturas neutra, oxidada e reduzida, na fase gasosa;
- ii) Energias das estruturas já otimizadas em solução através do método PCM, sem otimização;
- iii) Aplica-se então o ciclo de Born-Haber utilizando a equação 2.25.

Nossos cálculos consideram como referência o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*). Conforme Junming Ho e colaboradores (HO et al., 2016), os potenciais de redução experimentais não são medidos isoladamente, e sim em função do potencial deste eletrodo de referência. Cálculos teóricos dos potenciais de redução são tipicamente realizados por uma meia reação, com a subtração do potencial de redução do eletrodo de referência, ou seja:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^{red/ox}(solv)}{nF} - E_r, \quad (2.25)$$

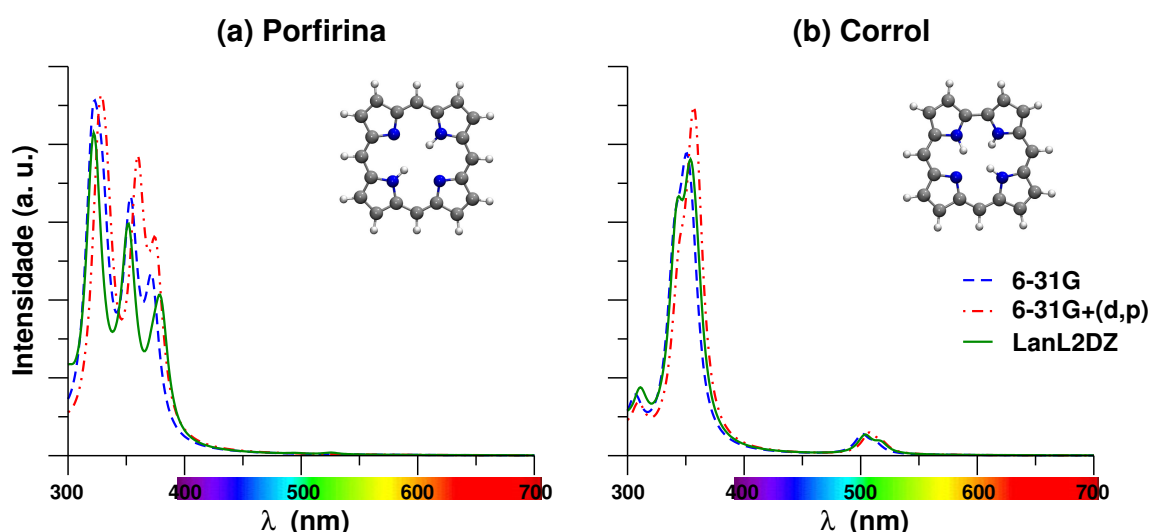
onde E^0 é potencial de redução/oxidação, $\Delta G^{red/ox}(solv)$ é a energia livre de Gibbs para redução/oxidação, E_r é o potencial do eletrodo de referência, n é o número de elétrons transferidos (no nosso caso $n = 1$) e F é a constante de Faraday (23,061 kcal mol⁻¹V⁻¹). Os cálculos dos potenciais de oxidação são feitos considerando também que: $nFE^0 = -\Delta G^{red} = \Delta G^{ox}$, conforme o trabalho publicado por Capobianco e colaboradores (CAPOBIANCO; VELARDO; PELUSO, 2015).

3 TESTES DE METODOLOGIA

Determinamos as geometrias de equilíbrio de anéis de porfirina e corrol saturados por hidrogênio na posições β e *meso* assim como seus espectros de absorção.

A figura 3.1 apresenta os espectros de absorção e as estruturas otimizadas dos anéis. Não observamos uma diferença significativa no comportamento da curva de absorção para os três tipos de conjunto de base selecionados. Portanto, a escolha do conjunto de base a ser usado em nossos estudos se deu conforme o tipo de sistema em estudo, considerando ainda também o custo computacional envolvido.

Figura 3.1 – Espectro de absorção usando diferentes conjuntos de base para um anel de (a) porfirina e (b) corrol.



Utilizando os anéis de porfirina e corrol da figura 3.1, aplicamos a metodologia para os potenciais redox usando os três conjuntos de base: 6-31G, 6-31G+(d,p) e LanL2DZ, estes valores estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de porfirina e corrol para os conjuntos de base estudados (em acetonitrila).

	Porfirina		Corrol	
	E_{ox}	E_{red}	E_{ox}	E_{red}
	(V vs. SHE)		(V vs. SHE)	
6-31G	0.51	-1.76	0.17	-1.96
6-31G+(d,p)	0.75	-1.43	0.41	-1.63
LanL2DZ	0.72	-1.35	0.42	-1.63

Podemos observar, que os conjuntos de base que possuem funções difusas e de polarização (6-31G+(d,p) e LanL2DZ) possuem valores mais próximos entre si, o que nos mostrou que bases mais completas podem produzir melhores resultados para os potenciais redox. A metodologia de cálculo descrita acima e utilizada para obtenção dos resultados foi implementada através do pacote computacional Gaussian09 (FRISCH et al.,).

Num segundo momento, cálculos *ab initio* foram realizados com funcional de *exchange* e correlação híbrido B3LYP e um conjunto de base 6-31G*. Nestes cálculos foram determinados os valores da variação da energia livre de Gibbs para o processo de oxidação de moléculas de calcogeneto. Parte destes estudos resultaram numa publicação em colaboração com o grupo de pesquisa do departamento de Química da UFSM, anexo I (FOLETTTO et al., 2017).

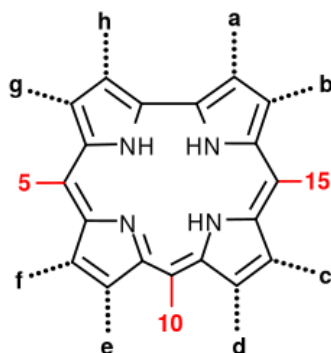
4 RESULTADOS

Nesta seção iremos estudar as propriedades fotofísicas, espectros de absorção eletrônica e os potenciais redox, de diferentes macrociclos tetrapirrólicos com diferentes substituintes nas posições *meso* e β do anel.

4.1 CORROL

Iniciamos a análise das propriedades fotocatalíticas dos macrociclos tetrapirrólicos partindo de um anel de corrol saturado por hidrogênio nas posições β , agora representadas pelas letras *a, b, c, d, e, f, g* e *h* e posições *meso*, representadas pelos números 5, 10, 15, como ilustrado na figura 4.1. Após a otimização da geometria desta estrutura, inserimos nas posições 5, 10, 15, *a, b, c* e *d*, substituintes de caráter doador de elétrons CH_3 e caráter retirador de elétrons NO_2 .

Figura 4.1 – Ilustração do anel de corrol com as diferentes posições para os substituintes estudados.



Após a obtenção das estruturas de equilíbrio com os diferentes substituintes, determinamos os espectros de absorção para as estruturas de corrol com os substituintes doadores e retiradores nas diferentes posições do corrol, conforme ilustrado nas figuras 4.2 e 4.3.

Na figura 4.2-(a), temos os picos de absorção para o substituinte na posição *meso*, podemos observar que as bandas *Q* (menores energias) sofre deslocamentos que dependem da posição de ligação do substituinte no anel. Quando o CH_3 se liga nas posições 5, 10 e 15 as bandas *Q* se deslocam para maiores comprimentos de onda (*red-shift*), ao passo que para o CH_3 ligado às posições β , ilustrados na parte (b) da figura, as bandas *Q* deslocam-se para valores de comprimentos de onda menores

(*blue-shift*), quando comparados a curva preta tracejada que corresponde ao corrol sem substituintes.

Ainda considerando-se a figura 4.2, notamos que os picos mais intensos na banda *Soret* se afastam em energia com a presença do substituinte doador de elétrons, para todas as posições ocupadas. Observa-se também uma tendência de um *blue-shift* para o CH₃ nas posições β .

Figura 4.2 – Espectro de absorção para as diferentes posições do substituinte de CH₃ nas posições (a) *meso* e (b) β do anel de corrol.

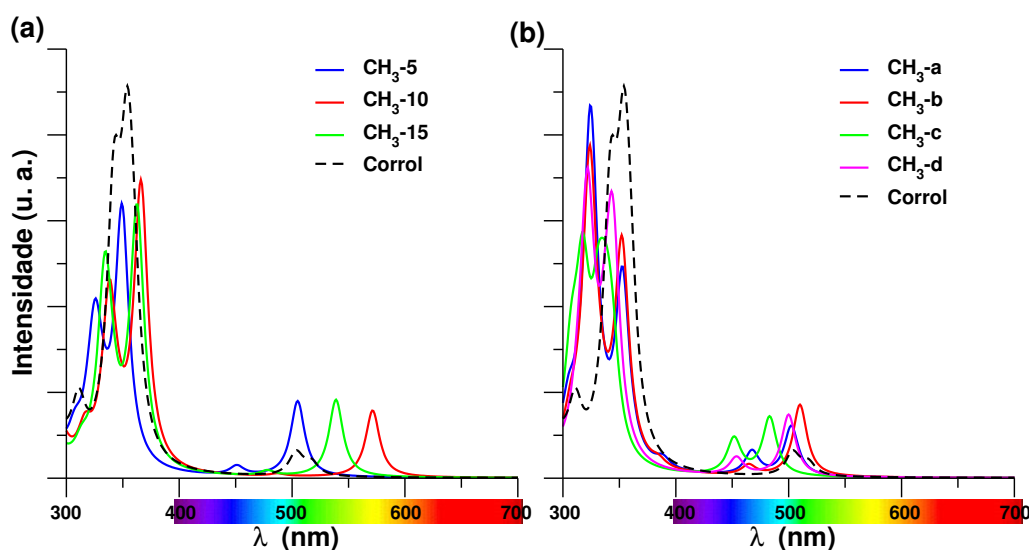
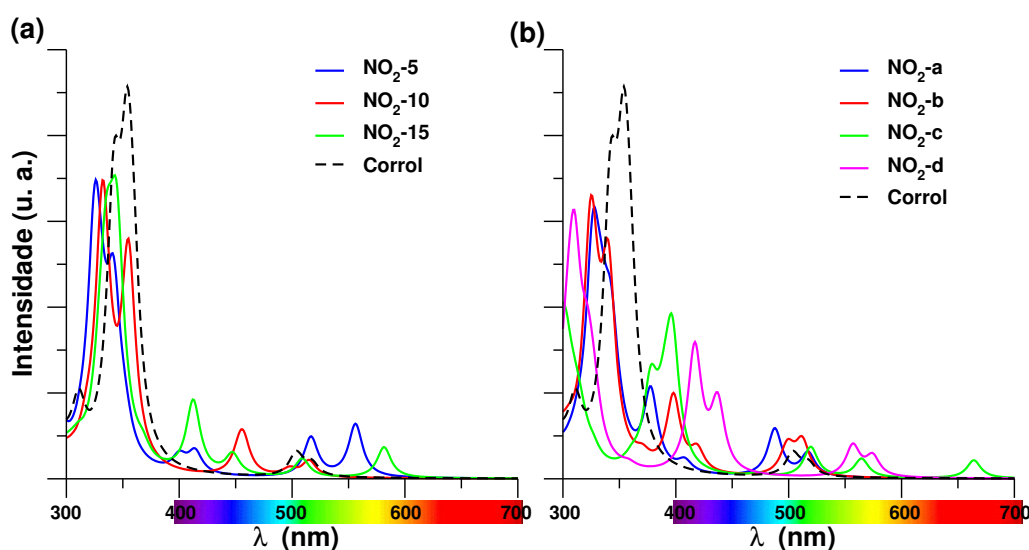


Figura 4.3 – Espectro de absorção para as diferentes posições do substituinte de NO₂ nas posições (a) *meso* e (b) β do anel de corrol.



Para o caso de substituintes retiradores de elétrons, figura 4.3 nas posições (a) *meso* e (b) β , notamos a presença de picos de absorção em faixas de comprimento

de onda para as quais praticamente não havia absorção nenhuma. Podemos destacar as faixas entre 400 e 450 nm e maiores que 600 nm, evidenciando uma diversidade nos espectros óticos de absorção muito maior que no caso do substituinte doador.

Utilizando a metodologia descrita no capítulo anterior para a obtenção dos potenciais de oxidação e redução, foi possível construir a tabela 4.1 abaixo, para os potenciais redox deste anel de corrol com os substituintes doadores e retiradores de elétrons, valores dados em relação ao SHE. Em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE), os potenciais de redução e oxidação da água são de -0,47 V e +0,82 V, respectivamente (TACHIBANA; VAYSSIERES; DURRANT, 2012).

Tabela 4.1 – Potenciais de oxidação e redução para o anel de corrol com substituinte de CH₃ e NO₂ nas posições β e *meso* (em acetonitrila).

	CH ₃			NO ₂		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)			(V vs. SHE)		
<i>meso</i> -5	0,44	-1,79	2,24	0,97	-0,84	1,81
<i>meso</i> -10	0,35	-1,80	2,15	0,98	-1,08	2,06
<i>meso</i> -15	0,39	-1,68	2,07	1,02	-0,88	1,89
β -a	0,45	-1,94	2,40	0,73	-0,97	1,70
β -b	0,43	-1,84	2,28	0,83	-0,92	1,73
β -c	0,46	-1,82	2,28	0,72	-0,84	1,55
β -d	0,40	-1,77	2,17	0,72	-0,89	1,61

É possível observar que para o substituinte doador de elétrons (CH₃), não há uma variação significativa nos valores dos potenciais de oxidação e redução quando estes ocupam as posições β do anel, com uma ligeira distinção entre os valores obtidos para as posições *a* e *d*, com a posição β -d se aproximando dos valores da diferença de potencial redox da água (1,23 V). A produção de H₂ a partir da água depende da conversão eficiente de energia de fótons em pares de elétrons-buracos por materiais com um *gap* de energia entre 1,8 a 2,4 eV.

O mesmo comportamento é observado nas posições *meso*, onde os valores não sofrem uma grande modificação, apenas reduzindo o valor de $E_{ox} - E_{red}$ de forma que: 5 > 10 > 15, com os valores deste último ficando mais próximo ao valor redox para molécula de água. Porém, observando-se isoladamente os potenciais de redução, estes possuem valores mais negativos que o potencial de redução para água (-0.47 V). Já os valores para os potenciais de oxidação ficam menores que o valor para água (0,82 V).

Para o substituinte retirador de elétrons NO₂, observamos um aumento nos valores dos potenciais de oxidação e redução quando comparados ao substituinte doador CH₃, ou seja, a diferença $E_{ox} - E_{red}$ sofre um deslocamento para valores mais

positivos. Em relação aos potenciais de oxidação e redução da água (0,82 V e -0,47 V, respectivamente), temos que estes mesmos potenciais para o substituinte retirador de elétrons resulta em valores mais favoráveis para aplicação em fotocatalise.

Neste ponto destacamos que a presença do substituinte retirador de elétrons nas posições do corrol levam a potenciais de oxidação ligeiramente maiores que o da água e, ao mesmo tempo, a potenciais de redução menores que o da água. Estes valores satisfazem os critérios exigidos para a quebra da molécula de água via fotocatalise, o que coloca estes compostos como candidatos promissores para essa aplicação.

4.2 MESO-FENIL-PROFIRINA E MESO-FENIL-CORROL

A colaboração com o grupo de pesquisa do Departamento de Química da UFSM possibilitou que tivéssemos acesso a resultados experimentais da eletroquímica de três tipos de porfirinas já sintetizadas: TPP (*meso*-tetra-(fenil)-porfirina), TCH₃PP (*meso*-tetra-(metilfenil)-porfirina) e TC₆F₅PP (*meso*-tetra-(pentafluorofenil)-porfirina). Os valores experimentais dos potenciais de oxidação destes compostos são mostrados estão na tabela 4.2 abaixo e foram obtidos em diclorometano. O acesso estes resultados permitiu que pudéssemos realizar um comparativo direto com a experiência e estabelecer um critério de qualidade aos nossos resultados teóricos.

Tabela 4.2 – Potenciais de oxidação experimentais para porfirinas em diclorometano.

	E_{ox1}	E_{ox2}
	(V vs. SHE)	
TPP	0,994	1,320
TCH ₃ PP	0,879	1,207
TC ₆ F ₅ PP	1,507	—

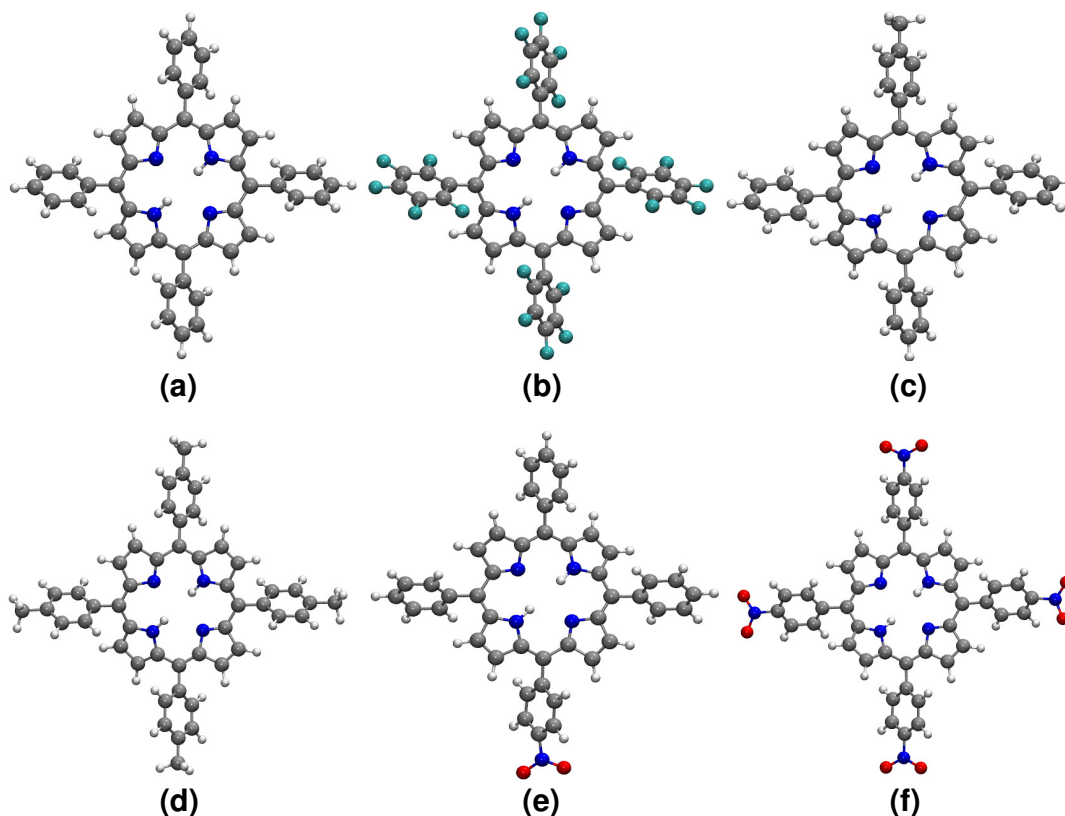
Desse ponto em diante, denominaremos as estruturas TPP por Porf-ph, TCH₃PP por Porf-4CH₃ e TC₆F₅PP por Porf-C₆F₅. Além destas três estruturas, mostradas nas figuras 4.4 (a), (b) e (d), respectivamente, estudamos as estruturas designadas como Porf-CH₃, figura 4.4 (c), Porf-NO₂, figura 4.4 (e), e Porf-4NO₂, figura 4.4 (f).

Ampliamos nosso estudo de modo a incluir compostos onde o anel de porfirina é substituído pelo anel do corrol, levando às estruturas designadas por Cor-ph, Cor-C₆F₅, Cor-CH₃, Cor-3CH₃, Cor-NO₂ e Cor-3NO₂, cujas estruturas são mostradas na figura 4.5.

Nossos resultados foram obtidos para dois solventes diferentes: diclorometano e acetonitrila. Isso tornou possível um comparativo com os valores experimentais e

ainda permitiu-nos explorar a influência da polaridade do solvente nas propriedades dos macrociclos.

Figura 4.4 – Ilustração da estrutura de porfirina estudada para os diferentes substituintes nas posições *meso*-5-10-15-20 do anel.

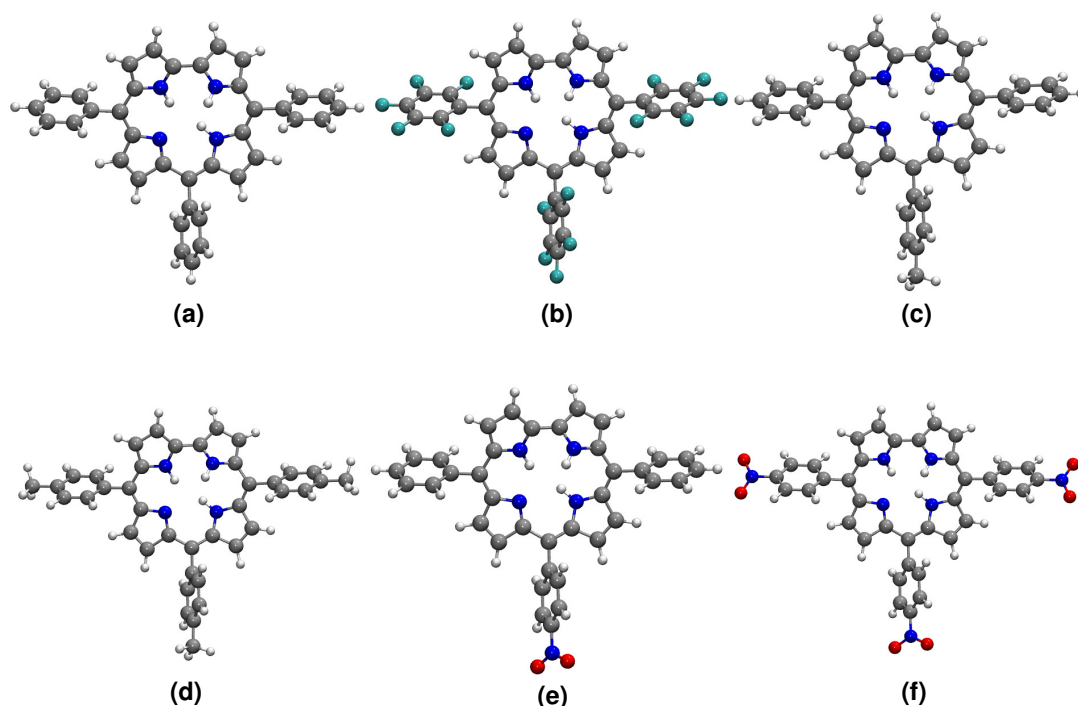


Os valores obtidos para os potenciais de oxidação e redução destes macrociclos, com os substituintes em diferentes posições, são mostrados na tabela 4.3, para os dois solventes estudados. Uma comparação entre os resultados experimentais e teóricos, tabelas 4.2 e 4.3, mostra que os resultados teóricos se aproximam dos experimentais em valor absoluto, além de reproduzir a ordem de valores observada experimentalmente, comparando com a tabela 4.2.

Os valores obtidos para os potenciais redox dos demais compostos estudados, são mostrados na tabela 4.3. Uma análise da destes potenciais com relação aos critérios necessários para a quebra da molécula de água mostra que o substituinte retirador de elétrons C_6F_5 possuem valores de potencial de oxidação superiores ao da água, tanto para os compostos com anéis de porfirina quanto para os com anéis de corrol. Esta mesma condição é satisfeita pelo composto Porf-4NO₂.

Para os potenciais de redução todos os valores obtidos para os macrociclos de porfirina e corrol apresentam valores mais negativos que o potencial de redução da molécula de água (-0,47 V), satisfazendo este requisito para fotocatálise. A análise da diferença entre os potenciais de oxidação e redução ($E_{ox} - E_{red}$) destes macrociclos

Figura 4.5 – Ilustração da estrutura de corrol estudada para os diferentes substituintes nas posições *meso*-5-10-15 do anel.



aponta que todos possuem valores maiores também que 1,23 V. Unindo todas estas informações em relação aos potenciais de oxirredução destes macrociclos no solvente acetonitrila, as estruturas (b) e (f) da figura 4.4 e (b) da figura 4.5, para porfirina e corrol respectivamente, satisfazem os requisitos para aplicação em fotocatalise.

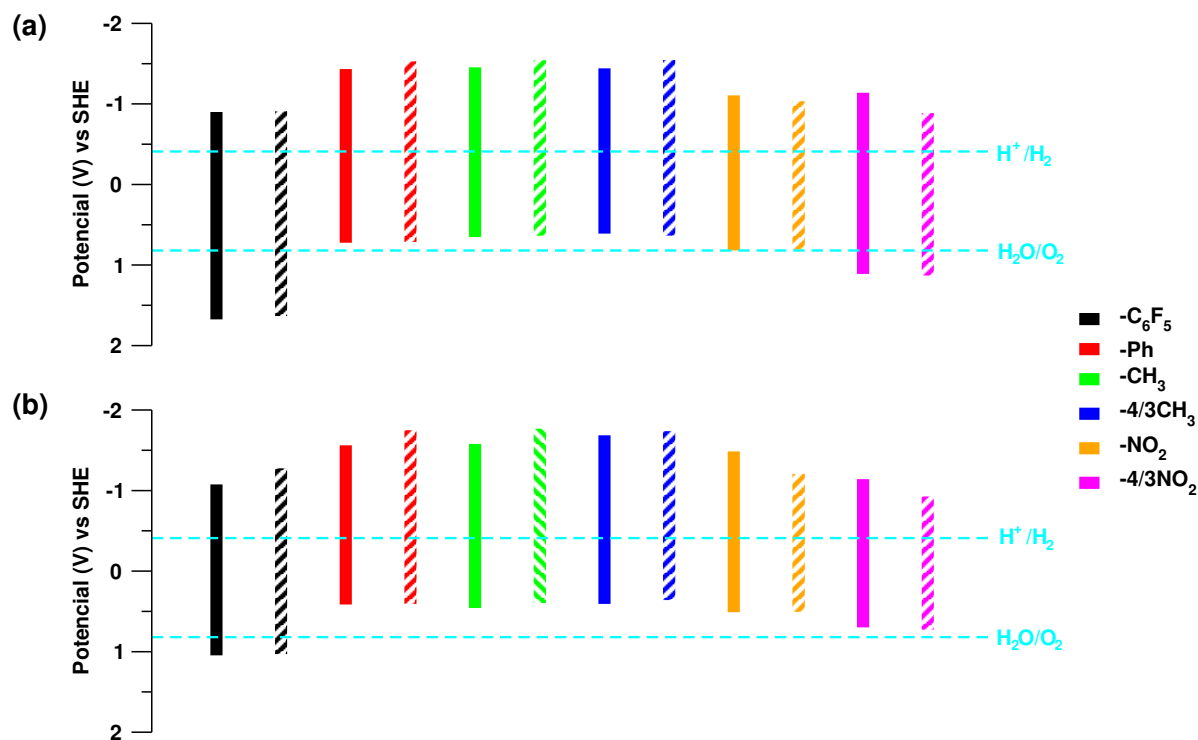
Analisando os valores com solvente diclorometano, usando o funcional B3LYP, (tabela 4.3-(b)), temos um incremento na diferença entre os potenciais de oxidação e redução ($E_{ox} - E_{red}$), ou seja, observamos valores mais positivos para os potenciais de oxidação e mais negativos para os potenciais de redução, em relação aos mesmos valores para a acetonitrila, o que está em concordância com resultados obtidos por Tsierkezos e colaboradores (TSIERKEZOS, 2007).

Os potenciais em diclorometano foram também calculados utilizando o funcional CAM-B3LYP. O CAM-B3LYP combina as qualidades híbridas do B3LYP com a correção de longo alcance de Tawada e colaboradores (TAWADA et al., 2004). Para melhor visualizar o comparativo entre os resultados obtidos com estes dois funcionais, ilustramos os potenciais redox na figura 4.6, onde as colunas preenchidas correspondem aos valores para o funcional B3LYP e as colunas listradas os valores para o funcional CAM-B3LYP. Na figura 4.6(a), temos os potenciais redox para as estruturas de porfirinas estudadas e em (b) para os coróis. Observamos que as posições relativas aos potenciais de oxidação e redução da água não sofrem alterações significativas.

Tabela 4.3 – Potenciais de oxidação e redução para porfirina e corrol com substituintes ilustrados nas figuras 4.4 e 4.5, em solução de (a) acetonitrila, (b) diclorometano (B3LYP) e (c) diclorometano (CAM-B3LYP).

	(a) acetonitrila			(b) diclorometano			(c) diclorometano		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)			(V vs. SHE)			(V vs. SHE)		
Porf-ph	0,65	-1,34	2,0	0,71	-1,52	2,24	0,72	-1,43	2,15
Porf-C ₆ F ₅	1,5	-0,81	2,31	1,63	-0,91	2,54	1,67	-0,90	2,57
Porf-CH ₃	0,58	-1,35	1,94	0,64	-1,54	2,18	0,65	-1,45	2,10
Porf-4CH ₃	0,59	-1,36	1,95	0,63	-1,54	2,18	0,60	-1,44	2,05
Porf-NO ₂	0,73	-0,87	1,59	0,81	-1,03	1,85	0,82	-1,10	1,92
Porf-4NO ₂	0,98	-0,81	1,79	1,13	-0,89	2,02	1,11	-1,12	2,24
Cor-ph	0,32	-1,59	1,91	0,40	-1,75	2,15	0,41	-1,56	1,98
Cor-C ₆ F ₅	0,88	-1,29	2,06	1,02	-1,27	2,30	1,04	-1,08	1,98
Cor-CH ₃	0,31	-1,61	1,92	0,40	-1,77	2,16	0,45	-1,58	2,04
Cor-3CH ₃	0,28	-1,57	-1,85	0,36	-1,74	2,09	0,40	1,69	2,09
Cor-NO ₂	0,40	-1,01	1,41	0,50	-1,20	1,71	0,50	-1,48	1,99
Cor-3NO ₂	0,57	-0,83	1,40	0,73	-0,93	1,65	0,70	-1,14	1,83

Figura 4.6 – Comparativo dos potenciais de oxidação e redução, em diclorometano, usando os funcionais B3LYP (colunas preenchidas) e CAM-B3LYP (colunas listradas), para as estruturas de (a) porfirinas e (b) corróis estudados.



Além das propriedades redox destes macrociclos, determinamos seus espectros de absorção. Isso nos permite analisar a influência destes substituintes nas pro-

priedades óticas destes compostos, nos diferentes solventes. As figuras 4.7 e 4.8 ilustram os espectros para os macrociclos com anel de porfirina e corrol, respectivamente. Podemos observar que a presença do solvente não afeta o comportamento das curvas de absorção, independentemente da polaridade do mesmo. Isto é observado em ambos os macrociclos. Dentre as pequenas modificações que podemos observar, o substituinte retirador de elétrons NO_2 , tanto para o anel de porfirina quanto de corrol, provoca um deslocamento para maiores valores de comprimento de onda (*red-shift*) dos picos na banda *Q*, em ambos os solventes.

Figura 4.7 – Espectro de absorção para os macrociclos com anel de porfirina no (a) vácuo, (b) acetonitrila e (c) diclorometano.

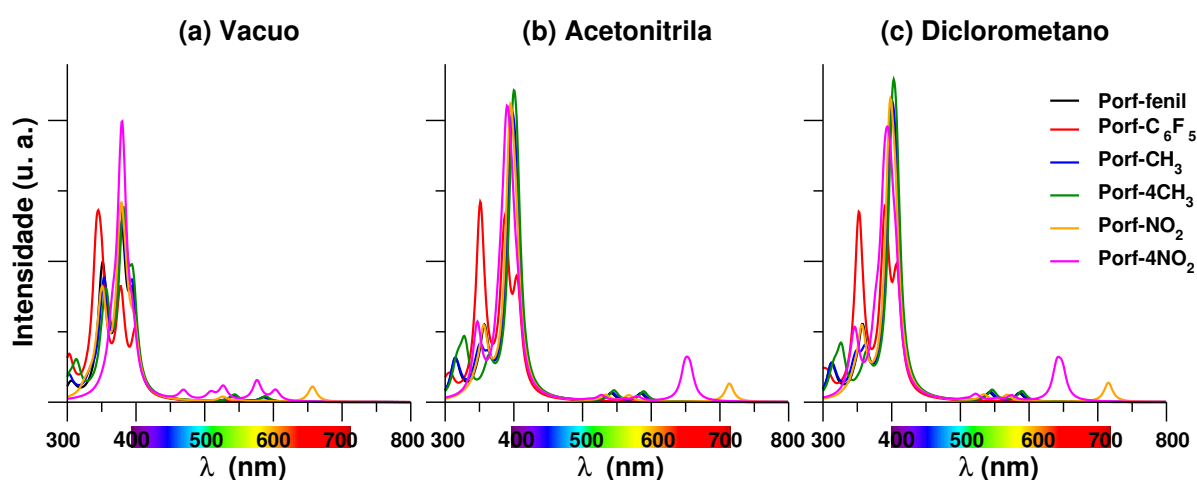
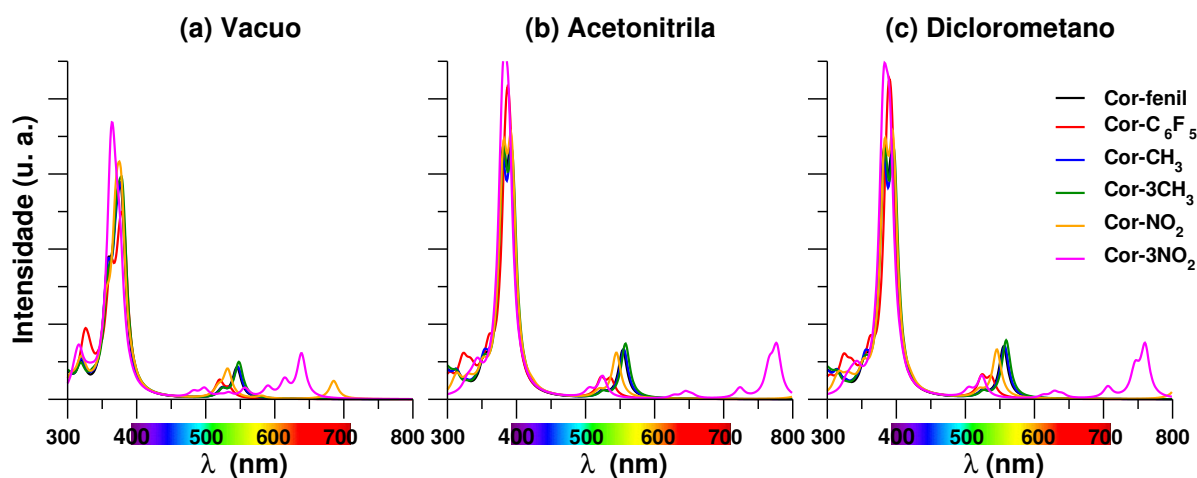


Figura 4.8 – Espectro de absorção para os macrociclos com anel de corrol no (a) vácuo, (b) acetonitrila e (c) diclorometano.



A análise de macrociclos compostos por porfirinas e corróis motivou a busca por outras estruturas existentes na natureza que pudessem apresentar propriedades

fotocatalíticas com aplicabilidade na quebra da molécula de água e geração de hidrogênio. Partindo deste objetivo, simulamos moléculas de clorofila, substituindo também o anel principal de clorina por um anel de corrina. Simulamos corróis ligados a fulerenos (retiradores de elétrons), explorando suas propriedades fotocatalíticas. Estes resultados serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

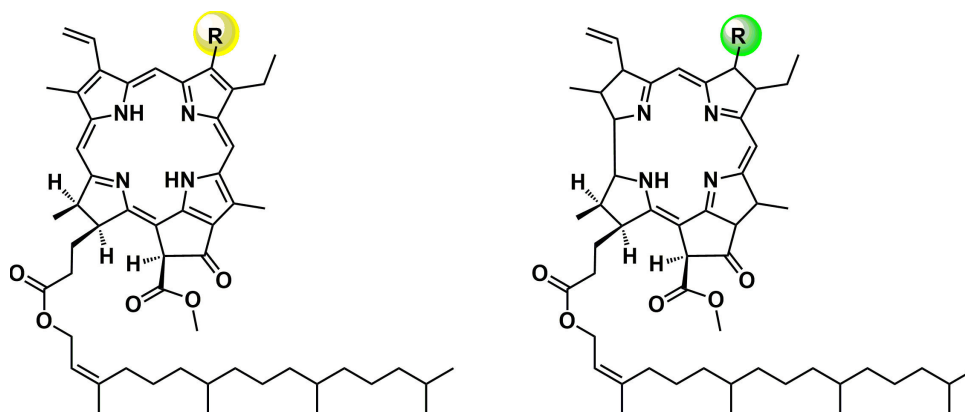
4.3 CLOROFILAS E CORROFILAS

Diversos materiais orgânicos e inorgânicos têm sido propostos para transformação de energia solar e quebra da molécula de água. Derivados de macrociclos têm sido amplamente utilizados como fotossensibilizadores em sistemas fotossintéticos artificiais, principalmente porque estes pigmentos que ocorrem naturalmente (como porfirinas e clorinas) desempenham papéis importantes em vários processos biológicos, sendo, portanto, referidos como os "pigmentos da vida".

As clorinas contendo magnésio e os demais substituintes ilustrados na figura 4.9(a) são chamadas clorofilas e são o pigmento fotossensível central nos cloroplastos. As clorofilas do tipo *a* possuem CH_3 na posição *R* da figura 4.9 e do tipo *b* possuem CHO em *R*. Por outro lado, a corrina é um composto heterocíclico, sendo o macrociclo central da vitamina B12. Todos estes derivados porfirinóides possuem posições *meso* e β -pirrol, que permitem a adição de substituintes, permitindo a adaptação do espectro para aplicações fotossensíveis.

Nesta etapa do trabalho utilizamos DFT, com os potenciais de troca e correlação descritos pelo funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases atômicas de valência dividida 6-31G(d), implementados no código computacional Gaussian, para estudar as propriedades óticas e de oxidação e redução da clorofila e a estrutura obtida pela substituição do anel de clorina pela corrina, ilustrada na figura 4.9(b). Nós também consideramos a influência de um íon Mg (II) na clorina e um íon Co (I) nas cavidades centrais. A molécula com um anel de corrina foi denominado de corrofila. Nossos resultados mostram que essas moléculas apresentam resposta ótica e potencial redox adequado para reações de evolução de hidrogênio (HER), dependendo dos substituintes acoplados aos anéis macrocíclicos.

Figura 4.9 – Ilustração da estrutura do anel de (a) clorina e (b) corrina estudados com os substituintes da clorofila.



As coordenadas atômicas foram inicialmente obtidas a partir dos dados crista-

logríficos para a clorofila. A estabilidade da estrutura de energia mínima foi verificada através de uma simulação de dinâmica molecular *ab-initio* (MD) de 2.500 passos, com um intervalo de tempo de 0.1 fs, e uma temperatura de 300 K. Observamos que a estrutura permanece quase inalterada ao longo do ciclo MD. A estrutura otimizada foi então usada para construir as demais estruturas. Os espectros óticos das moléculas foram calculados a partir de geometrias otimizadas através de DFT dependente do tempo (TD-DFT).

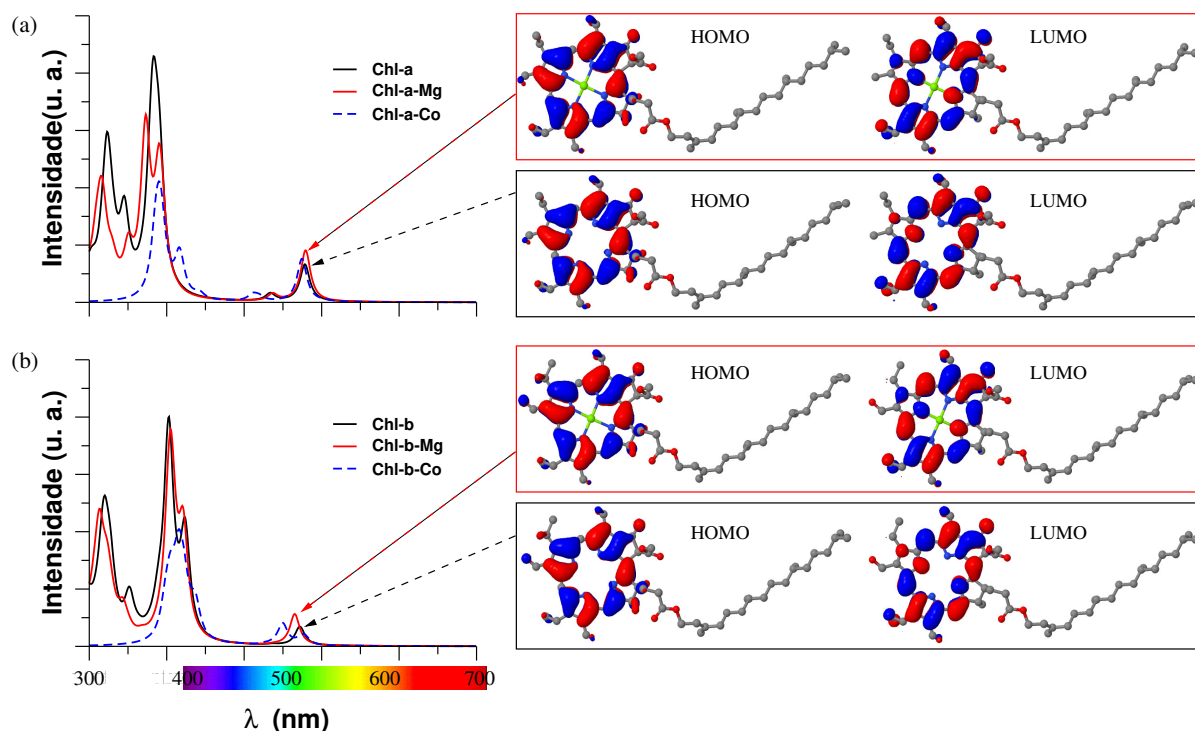
O cálculo dos potenciais de oxidação e redução das moléculas estudadas pode ser feito usando o ciclo de Born-Haber (BH), que requer a avaliação das propriedades moleculares tanto nas fases de gás como de solução. Para a simulação da fase em solução usamos o método PCM para simular as propriedades nos solventes: polar (acetoneitrila) e não-polar (diclorometano).

Oito diferentes moléculas fotossensíveis foram investigadas neste trabalho, dependendo dos anéis porfirínicos (clorina e corrina), dos substituintes nas posições *meso* e β -pirrol, bem como do átomo de metal na cavidade central, como mostra a figura 4.9.

As moléculas compostas pelo anel de clorina com a presença do íon Mg no interior do anel são as estruturas presentes na natureza da clorofila-a e clorofila-b. Sem a presença do íon Mg são chamadas de feofitina a e b. As outras quatro moléculas são aquelas obtidas pela substituição da clorina por um anel corrina, considerando os mesmos substituintes e o íon metálico cobalto (Co).

Na figura 4.10 mostramos os espectros de absorção para a clorofila a (Chl-a-Mg) e b (Chl-b-Mg), e para essas mesmas moléculas sem o átomo de Mg (Chl-a e Chl-b) coordenado no macrociclo do anel.

Figura 4.10 – Espectros de absorção para clorofila (a) com substituinte CH_3 (tipo a) e (b) com substituinte CHO (tipo b). As linhas vermelhas nos espectros e as caixas dos orbitais moleculares representam a estrutura com um íon de magnésio (II) dentro do anel de clorina, enquanto as linhas pretas se referem estrutura sem a presença do íon. Linhas tracejadas azuis referem-se ao átomo de Co coordenado no anel de clorina.



Vamos primeiro considerar os casos em que as espécies de Mg (II) estão presentes nas moléculas. Para esses casos, os principais picos das bandas *Soret* e *Q* para a Chl-a-Mg são encontrados em 373 nm e 579 nm, respectivamente. Os picos de banda equivalentes para a Chl-b-Mg estão localizados em 406 nm e 565 nm.

Podemos observar na figura 4.10 que existem dois picos próximos nas bandas *Soret*, um a 373 nm e outro a 393 nm para o Chl-a-Mg, e a 406 nm e 421 nm, para a Chl-b-Mg. E há um pequeno pico de absorção para a banda *Q* na Chl-a-Mg, localizada a 537 nm. A diferença de energia entre os principais picos das bandas *Soret* e *Q* é menor para a Chl-b-Mg (0,86 eV, ou 159 nm) do que para a Chl-a-Mg (1,25 eV, ou 206 nm), que está de acordo com observações experimentais (STOCKETT et al., 2015).

O grupo de Nielsen (STOCKETT et al., 2015) relatou resultados experimentais e teóricos para as bandas *Soret* e *Q* da Chl-a-Mg e Chl-b-Mg. Seus resultados teóricos para as bandas *Soret* são de 358 nm e 378 nm, para Chl-a-Mg e Chl-b-Mg, respectivamente, enquanto suas observações experimentais para esses mesmos picos são 405 nm e 413 nm.

Em relação às bandas *Q*, seus resultados teóricos são 608 nm para a Chl-a-Mg e 582 nm para a Chl-b-Mg, enquanto os experimentais são 642 nm e 626 nm, para a

Chl-a-Mg e Chl-b- Mg, respectivamente. Estes resultados estão resumidos na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Bandas de absorção *Soret* e *Q* para clorofila a e b, em nm.

	<i>Soret band</i>		<i>Q-band</i>	
	Chl-a	Chl-b	Chl-a	Chl-b
Nossos resultados	373	406	579	565
Teóricos ^(a)	358	378	608	582
Experimental ^(a)	405	413	642	626

Fonte: (a)(STOCKETT et al., 2015; MILNE et al., 2015).

Os valores máximos da banda *Soret* encontrados em nosso estudo estão mais próximos dos valores experimentais, enquanto que os valores máximos para banda *Q* obtidos por Nielsen e colaboradores (STOCKETT et al., 2015; MILNE et al., 2015) melhor reproduzem seus próprios valores experimentais. Este conjunto de dados espectroscópicos revela uma boa concordância entre os resultados obtidos em nosso trabalho e os resultados experimentais e teóricos recentes.

A ausência de átomos de Mg na cavidade central para Chl-a e Chl-b não possui uma influência tão significativa para os espectros de absorção. As principais consequências estão relacionadas à diferença entre as transições eletrônicas na banda *Soret*. Para Chl-a, os dois picos na banda *Soret* se aproximam em comprimento de onda, resultando em apenas um pico a 382 nm, considerando um alargamento de 15 nm usado no ajuste lorentziano dos espectros teóricos de absorção eletrônica. Para a Chl-b, não são observadas diferenças expressivas na banda *Soret*, havendo um pequeno desvio para o vermelho (6,64 nm) da banda *Q* que agora está localizada em 571 nm.

As bandas *Q* de baixa energia ($500 < \lambda < 600$ nm) estão associadas a transições eletrônicas HOMO (mais altos orbitais moleculares ocupados) → LUMO (orbitais moleculares mais baixos desocupados), ilustrado na figura 4.10.

As bandas de maior energia (*Soret*) não podem ser simplesmente representadas por uma transição única entre dois orbitais moleculares específicos, portanto na tabela 4.5 apresentamos uma descrição dos níveis envolvidos nessas transições eletrônicas. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores teóricos (KOBAYASHI et al., 2007) e experimentais (SUNDHOLM, 1999).

Na figura 4.11 abaixo, mostramos os espectros de absorção para as corofilas do tipo a (Cor-a) e do tipo b (Cor-b). Um átomo de Co foi usado como o íon metálico na cavidade central do anel de corrina, que chamamos as moléculas de Cor-a-Co e Cor-b-Co. Em nossos cálculos, o estado singleto foi encontrado como sendo 0,19 eV mais estável que o estado tripleto para ambas as moléculas Cor-a-Co e Cor-b-Co.

Apesar do fato de essas estruturas serem adquiridas experimentalmente com esses íons metálicos muito característicos dentro do anel (Mg para anel de clorina e

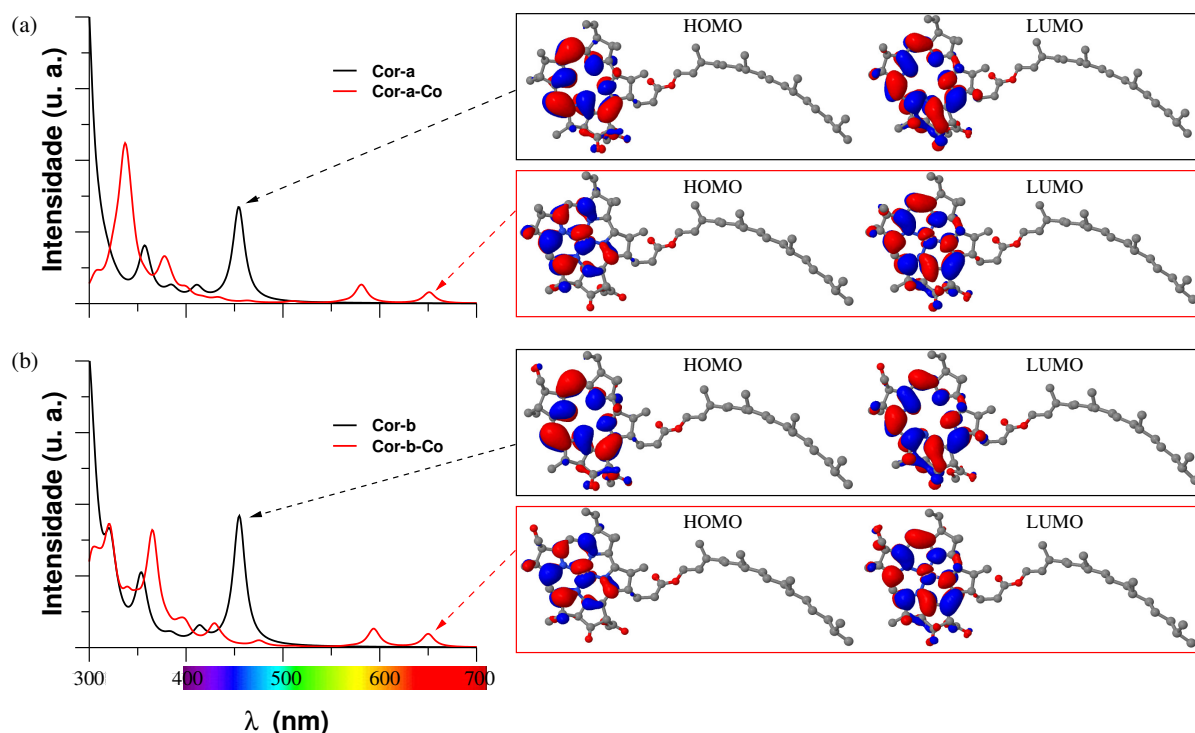
Tabela 4.5 – Maiores contribuições dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas para as moléculas de clorofila.

λ (nm)	Orbitais envolvidos	<i>oscillator strengths</i>	Complexos
330	63% HOMO→LUMO+2	0.093	Chl-a
345	59% HOMO-2→LUMO+1 22% HOMO-1→LUMO+1	0.3029	
382	45% HOMO→LUMO+1 24% HOMO-1→LUMO	0.6366	
533	60% HOMO-1→LUMO 40% HOMO→LUMO+1	0.0307	
317	54% HOMO-3→LUMO+1 38% HOMO-2→LUMO+1	0.1736	Chl-a-Mg
350	67% HOMO-5→LUMO	0.1623	
372	58% HOMO-1→LUMO+1 24% HOMO→LUMO	0.6573	
392	47% HOMO-4→LUMO 38% HOMO→LUMO+1	0.2613	
536	59% HOMO-1→LUMO 36% HOMO→LUMO+1	0.0286	
326	45% HOMO→LUMO+2 33% HOMO-1→LUMO+2 30% HOMO-4→LUMO+1	0.17	Chl-b
351	65% HOMO-2→LUMO+1	0.1648	
402	46% HOMO→LUMO+1 36% HOMO-1→LUMO	0.8608	
423	49% HOMO-1→LUMO+1 31% HOMO→LUMO	0.4217	
323	61% HOMO→LUMO+2 20% HOMO-3→LUMO+1	0.2035	Chl-b-Mg
349	68% HOMO-2→LUMO+1	0.0164	
405	38% HOMO-2→LUMO 33% HOMO-1→LUMO+1 30% HOMO→LUMO+1	0.4758	
421	48% HOMO-1→LUMO+1 33% HOMO→LUMO+1	0.4175	

Co para anel de corrina) (JORNET-SOMOZA et al., 2015; KJAER et al., 2016; KOT-KOWIAK; DUDKOWIAK; FIEDOR, 2017), a fim de permitir uma comparação justa das propriedades das estruturas de clorina e corrina sob a influência do íon metálico, introduzimos um átomo de Co coordenado no anel de clorina. Na figura 4.10 podemos observar que a substituição de Mg 2+ por Co 2+ dentro do anel de clorina (tipos a e b) não afeta significativamente a posição dos picos nos espectros de absorção.

Em comparação com os compostos de clorofila, observamos na figura 4.11 que as bandas Q das moléculas Cor-a-Co e Cor-b-Co mostram um desvio para o vermelho,

Figura 4.11 – Espectro de absorção para (a) Cor-a (com CH₃ como substituinte) e (b) Cor-b (com COH). A linha vermelha representa o íon cobalto dentro do anel de corrina, enquanto a linha preta se refere ao anel vazio.



com dois picos a 651 e 581 nm para Cor-a-Co e em 650 e 594 nm para Cor -b-Co, com quase a mesma intensidade.

Para a Chl-b-Co, este segundo pico é muito fraco, não aparecendo no espectro da figura 4.10. As bandas *Soret* da Cor-a-Co e Cor-b-Co mostram dois picos intensos, que são deslocados para o azul em comparação com as bandas *Soret* da Chl-a-Co e Chl-b-Co. Além disso, vários picos de baixa intensidade em energias mais baixas aparecem no espectro.

Este efeito pode estar relacionado à menor simetria assumida pelos anéis de corrina quando comparada às estruturas do tipo clorofila (SENIGE et al., 2014). Essas mudanças nas posições das bandas *Soret* e *Q* ocasionam um aumento na diferença de energia entre esses dois conjuntos de bandas, em comparação com as moléculas baseadas na clorofila.

A maior diferença de energia *Soret-Q* é de 1,43 eV (279 nm) para Cor-a-Co, e 1,46 eV (282 nm) para Cor-b-Co, permanecendo maior na molécula tipo b, como foi o caso da Chl.

Para as moléculas Cor-a e Cor-b, observa-se um desvio significativo para o azul nas bandas *Soret* e *Q*, em comparação com os casos com um átomo de Co na cavidade central. A banda *Q* é representada por um pico intenso a 454 nm para Cor-a e 455 nm para Cor-b, no limite de alta energia do espectro visível, sendo quase

independente dos substituintes presentes na posição R na figura 4.9. O pico mais intenso das bandas *Soret* está localizado em 297 nm para Cor-a e 292 nm para Cor-b, na região ultravioleta. A diferença *Soret-Q* é 1,44 eV (157 nm) e 1,52 eV (163 nm) para Cor-a e Cor-b, respectivamente.

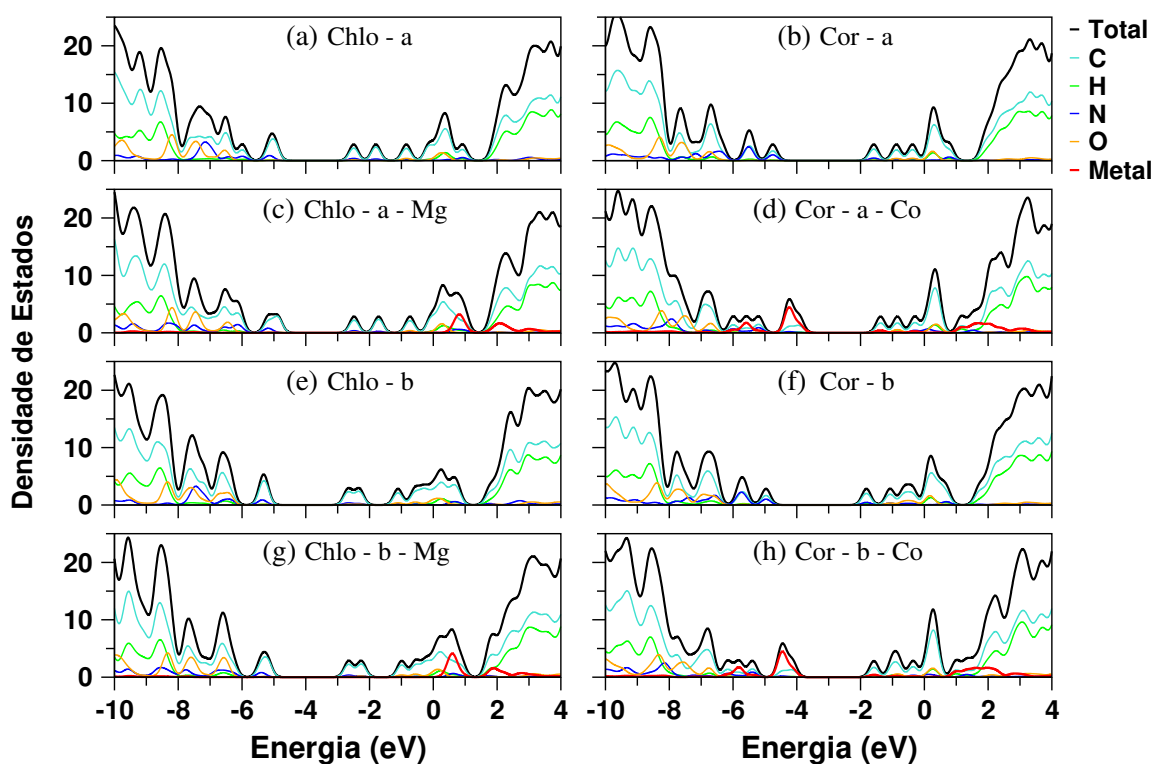
Isso mostra que a presença de um átomo de Co nas moléculas baseadas na Cor produz um importante desvio para o vermelho nas bandas *Soret* e *Q*, com uma maior separação de comprimento de onda entre os picos mais intensos nas duas bandas, introduzindo um centro de cor devido a sua fotorresposta. Mais detalhes sobre as transições eletrônicas para os compostos de corrina podem ser encontrados na tabela 4.6 abaixo.

Tabela 4.6 – Maiores contribuições dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas para as moléculas de clorofila.

λ (nm)	Orbitais envolvidos	<i>oscillator strengths</i>	Complexos
357	39% HOMO-1 → LUMO 37% HOMO → LUMO+2	0.0968	Cor-a
385	54% HOMO → LUMO+1 41% HOMO-1 → LUMO	0.0190	
411	63% HOMO-2 → LUMO 20% HOMO-1 → LUMO	0.0239	
336	33% HOMO-1 → LUMO+3 28% HOMO-2 → LUMO+3 24% HOMO-3 → LUMO	0.2393	Cor-a-Co
382	38% HOMO → LUMO+3 20% HOMO-3 → LUMO	0.0161	
581	50% HOMO → LUMO+1 38% HOMO → LUMO+2	0.0366	
321	45% HOMO → LUMO+2 37% HOMO → LUMO+3	0.1173	Cor-b
353	39% HOMO → LUMO+2 36% HOMO → LUMO+1	0.1012	
413	57% HOMO-2 → LUMO 36% HOMO-1 → LUMO	0.0235	
321	40% HOMO-1 → LUMO+4 31% HOMO-2 → LUMO+4	0.1409	Cor-b-Co
365	35% HOMO-3 → LUMO 31% HOMO-4 → LUMO 25% HOMO-1 → LUMO+2	0.1691	
429	39% HOMO-1 → LUMO+2 25% HOMO-2 → LUMO+2 23% HOMO-1 → LUMO+1	0.0317	
593	52% HOMO → LUMO+1 28% HOMO → LUMO+2	0.0301	

A estrutura eletrônica de um material está intimamente relacionada com seus espectros de absorção eletrônica. Na figura 4.12 mostramos a densidade total e projetada dos estados (DOS) para todas as moléculas. Existem diferenças notáveis entre os sistemas do tipo clorofila e corrofila. Por exemplo, a presença de um íon metálico dentro do anel de clorina não afeta o *gap* da molécula, levando a um comportamento das curvas na DOS total muito semelhante. Por outro lado, o íon metálico introduz estados eletrônicos na parte superior da banda de valência tanto para Cor-a quanto para Cor-b. De fato, na figura 4.11 observamos o aumento de dois picos de excitação eletrônica na banda Q devido ao átomo de Co. Portanto, os níveis eletrônicos induzidos pelo íon metálico têm efeitos profundos nas propriedades ópticas da corrofila. Este fenômeno é útil para modular a gama de absorção óptica destas moléculas.

Figura 4.12 – DOS total (linha preta) e PDOS (projetada) para as diferentes espécies químicas presentes nas estruturas de clorofila e corrofila. A linha vermelha representa o íon metálico dentro do anel de clorina e corrina.



A clorofila é conhecida como um componente chave na estratégia das plantas de usar energia solar para produzir glicose e O_2 a partir de H_2O e CO_2 (AMAO et al., 2012). Importante para essa tarefa é a capacidade da clorofila de absorver a luz solar nas faixas do visível e UV. Este fato desperta interesse sobre o potencial destes macrociclos como sistemas candidatos para aplicação fotocatalítica na geração de H_2 . Para tanto, algumas condições devem ser satisfeitas:

- i) seu potencial de redução deve ser mais negativo que o da água;
- ii) seu potencial de oxidação deve ser mais positivo que o da água;
- iii) a diferença entre seus potenciais de redução e oxidação deve ser maior que 1,23 V.

Em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão (SHE), os potenciais de redução e oxidação da água são de -0,47 V e +0,82 V, respectivamente (TACHIBANA; VAYS-SIERES; DURRANT, 2012).

Os potenciais de oxidação e redução dos sistemas porfirinóides são suscetíveis a alterações de acordo com os substituintes ligados nas posições *meso* e β -pirrol e o átomo metálico na cavidade central. Essa variabilidade pode ser usada para ajustar seus potenciais redox a fim de satisfazer os requisitos para o Reação de Evolução do Hidrogênio (HER).

Como mostrado na tabela 4.7, os potenciais de oxidação e redução de Cor-a e Cor-b são nitidamente diferentes dos de Chl-a e Chl-b, isto é, as mudanças na estrutura do anel afetam diretamente os potenciais redox.

Tabela 4.7 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de clorina e corrina estudados em acetonitrila e diclorometano.

	acetonitrila			diclorometano		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)			(V vs. SHE)		
Chl-a	0.42	-1.59	2.02	0.58	-1.66	2.25
Chl-b	0.59	-1.23	1.82	0.76	-1.28	2.04
Cor-a	0.12	-2.26	2.38	0.27	-2.36	2.64
Cor-b	0.32	-2.18	2.50	0.48	-2.26	2.75
Chl-a-Mg	0.25	-1.65	1.91	0.43	-1.71	2.14
Chl-b-Mg	0.35	-1.33	1.69	0.55	-1.37	1.92
Cor-a-Co	1.37	-2.23	3.61	1.38	-2.32	3.71
Cor-b-Co	1.25	-2.21	3.46	1.27	-2.28	3.56

Para as moléculas sem um íon metálico no anel central, os potenciais de oxidação e redução das moléculas de corrina são menores que os de clorina em $\sim 0,3$ e $\sim 0,8$ V, respectivamente.

A ligação de átomos metálicos nos anéis centrais da corrina e da clorina tem diferentes impactos nos potenciais redox dessas moléculas. Os potenciais de redução de Cor-a-Co e Cor-b-Co, e de Chl-a-Mg e Chl-b-Mg são ligeiramente menores do

que quando os átomos de metal estão ausentes. Para esses casos, os potenciais de redução são reduzidos por valores que variam de 0,02 a 0,10 V.

O mesmo comportamento de redução nos valores é visto para o potencial de oxidação quando o átomo de Mg é introduzido nas moléculas de Chl-a e Chl-b, o que pode ser atribuído à grande eletropositividade de íons de magnésio.

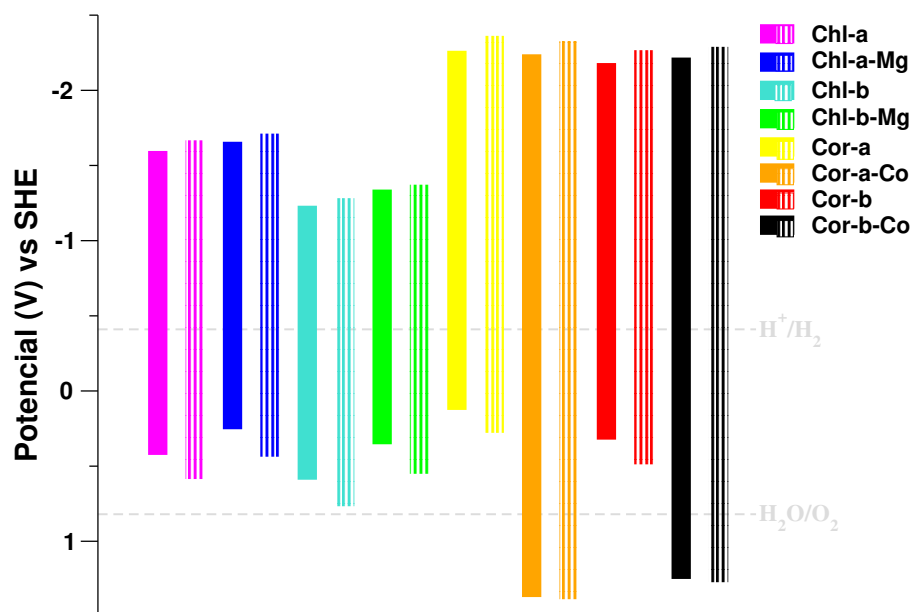
No entanto, uma situação completamente diferente é observada para os potenciais de oxidação de Cor-a e Cor-b. A presença de um íon Co no anel central aumenta os potenciais de oxidação em valores que variam de 0,79 a 1,25 V.

A troca do substituinte tipo a (CH_3) por substituinte do tipo b (NO_2) na posição β -pirróol (R na figura 4.9) aumenta os potenciais de oxidação e redução de moléculas com clorina tanto com como sem um átomo de Mg, ou seja, os substituintes doadores tendem a diminuir os potenciais de oxidação e redução, o que está de acordo com o trabalho que publicamos para calibração da metodologia com os calcogenetos (FOLETTO et al., 2017). O mesmo comportamento é observado para as moléculas com corrina sem o íon de cobalto em seu anel central.

Porém, para as moléculas de corrina com um íon Co (I) há uma diminuição dos potenciais de oxidação, alterando-se o tipo a pelo substituinte tipo b, provavelmente devido à forte influência exercida pelo íon Co (I), que se sobressai ao efeito da troca de substituinte.

Por fim, analisando a influência de solventes com maior (acetonitrila) e menores constantes dielétricas (diclorometano) nos potenciais de redução e oxidação, ilustramos na figura 4.13 o efeito do solvente no intervalo de oxidação-redução. Observa-se que os potenciais redox não são fortemente alterados pela mudança na polaridade do solvente, com as magnitudes das mudanças variando de 0,01 a 0,20 V, o que está de acordo com estudos anteriores (TSIERKEZOS, 2007), mostrando a tendência dos potenciais redox serem maiores para solventes com menor constante dielétrica, ou seja, Diclorometano > Acetonitrila.

Figura 4.13 – Representação esquemática dos potenciais de redução e oxidação das moléculas estudadas. Barras sólidas representam solvente acetonitrila, enquanto as barras tracejadas referem-se ao diclorometano.



A partir da figura 4.13, verifica-se que as moléculas de Chl-b, independentemente de terem ou não o átomo de Mg no centro do anel, terão os potenciais de redução mais baixos (-1,23 V), mais próximo do da água. Com relação aos potenciais de oxidação, é claramente visto na figura 4.13 que os maiores valores serão fornecidos pelas moléculas de Cor-a-Co e Cor-b-Co, que estarão $\sim 0,5$ V longe do potencial de oxidação da água, portanto adequado para a reação de quebra da água.

É importante notar a possibilidade de ajustar as propriedades óticas e de oxidação e redução dessas moléculas apenas com a introdução de íons metálicos ou a adição de substituintes aceitadores/doadores, permitindo sua aplicação em fotocatalise. Os resultados para as estruturas de clorina e corrina acima descritos encontram-se em fase de submissão e o artigo está no anexo II. Na próxima seção apresentaremos os resultados para corróis com substituintes de fulereno nas posições do anel.

4.4 CORROL-C₆₀

O fulereno (C₆₀) é um candidato proeminente como aceitador de elétrons, principalmente devido à sua estrutura tridimensional, forte absorção na região UV-visível e pequena energia de reorganização nas reações de transferência de elétrons.

A maioria dos sistemas compostos com substituintes de fulereno são construídos utilizando porfirina (DESCHAMPS et al., 2016). Por outro lado, quando comparados com porfirinas, os macrociclos de corrol exibem menores potenciais de oxidação, maiores rendimentos quânticos de fluorescência e absorção relativamente mais intensa de luz vermelha, todas estas características são desejáveis em processos de recombinação de carga foto-induzida (GHOSH, 2017).

Ao contrário das estruturas com porfirina, a físico-química das estruturas corrol-fulereno permanece como um assunto aberto, largamente inexplorado e pouco compreendido.

Investigamos a influência da presença de fulereno nas posições β e *meso* do corrol. Três geometrias com duas variações posicionais são consideradas: um fulereno conectado a uma posição β do corrol (a saber, β -1a e β -1b), dois fulerenos conectados a posições β (β -2a e β -2b), e um fulereno ligado a uma posição *meso* com e sem um anel fenílico entre o corrol-fulereno (*meso*-ph e *meso*, respectivamente).

Os potenciais de troca e correlação foram descritos usando funcional híbrido B3LYP. Os orbitais moleculares são representados por combinações lineares do conjunto de bases de caroço efetivo LANL2DZ.

Seis moléculas fotossensíveis diferentes foram investigadas. Elas diferem na posição em que o fulereno está ligado, bem como no número de moléculas C₆₀ ligadas ao macrociclo corrol. As estruturas estão representadas juntamente aos espectros de absorção da figura 4.14. Uma vez que a estabilidade representa uma questão relevante na família dos corróis, escolhemos corróis *meso*-substituídos com três grupos pentafluorofenílicos nas posições 5, 10 e 15-*meso*, devido a diversos estudos apontando sua maior estabilidade (BARATA et al., 2010; PIVETTA et al., 2017; PARIYAR et al., 2013).

Derivados de corrol e porfirinas compartilham estruturas similares, porém a pequena diferença estrutural entre elas resulta em propriedades distintas de estabilidade, fotofísica e de potenciais redox. Particularmente, a análise da estabilidade estrutural é uma questão importante nos derivados de corrina. Para analisarmos a estabilidade energética associada ao conjunto de corrol-fulereno, a energia de formação foi calculada como:

$$E_{form} = E_{tot} - E_{corrol} - E_{C_{60}} - n_c \mu_c, \quad (4.1)$$

onde o termo E_{tot} representa a energia total do sistema corrol-fulereno, E_{corrol} é a energia associada com um 5,10,15-tris(pentafluorofenil)-corrol isolado, $E_{C_{60}}$ é a energia de um fulereno, n_c é o número de átomos de C e μ_c é o potencial químico correspondente. O potencial químico atômico μ_c é obtido como a energia total por átomo da molécula C_2 .

As energias de formação das seis geometrias analisadas neste trabalho são mostradas na tabela 4.8. Como pode ser observado, os sistemas β -substituídos com um fulereno (β -1a e -1b) são os mais estáveis entre todas as geometrias, com uma ligeira vantagem energética para a estrutura β -1b. A tendência geral segue a ordem: $E_{form}(\beta$ -1b) < $E_{form}(\beta$ -1a) < $E_{form}(\beta$ -2b) < $E_{form}(meso$ -ph) < $E_{form}(\beta$ -2a) < $E_{form}(meso)$, que destaca a estabilidade energética dos sistemas β -1a e -1b.

Tabela 4.8 – Cálculo da energia de formação E_{form} por átomo para cada composto corrol-fulereno.

Estrutura	E_{form} (eV/átomo)
β -1a	-0.7715
β -1b	-0.7731
β -2a	-0.5630
β -2b	-0.7306
<i>meso</i>	-0.4993
<i>meso-ph</i>	-0.5839

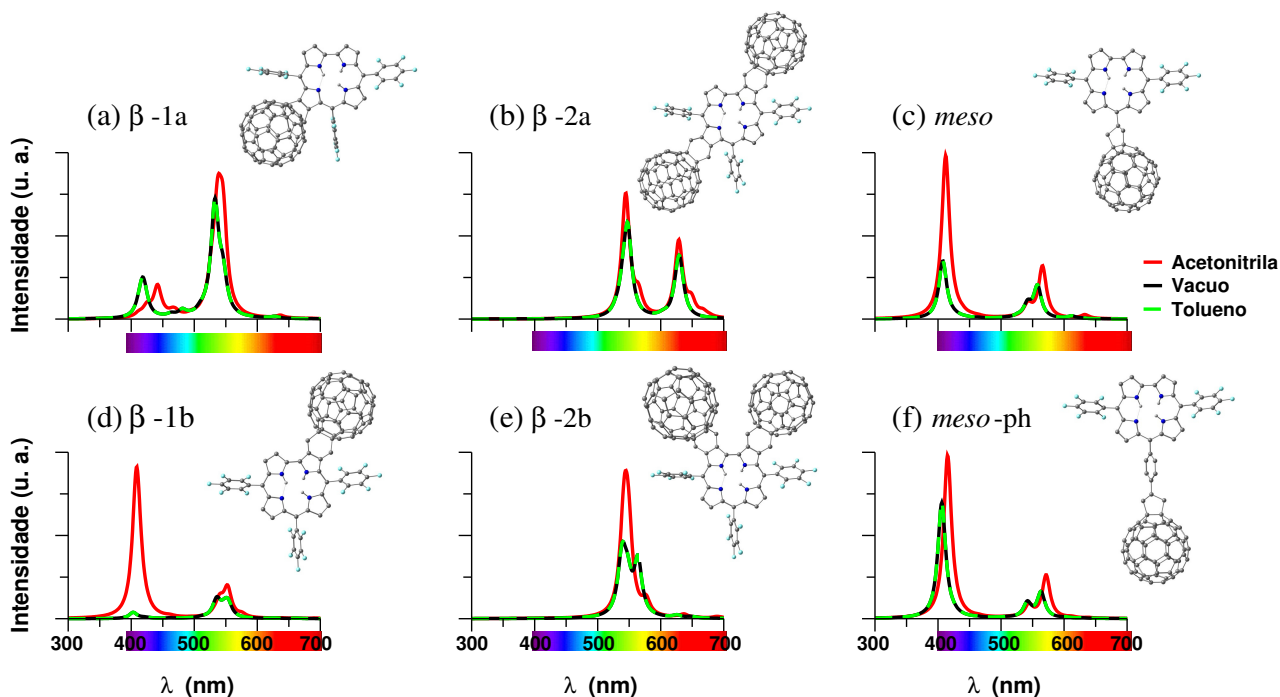
A razão por trás da energia menos favorável dos sistemas *meso*, em comparação com as geometrias de corrol-fulereno substituídas na posição β , pode estar no fato de que quando colocamos um fulereno na posição *meso*, removemos um anel de pentafluorofenil. Espera-se que os grupos pentafluorofenil forneçam estabilidade ao corrol, e sua remoção impacta diretamente a estabilidade estrutural do corrol-fulereno, como podemos observar na tabela 4.8.

Há uma considerável diferença de energia entre os sistemas com dois fulerenos (β -2a e -2b). Esta diferença energética está provavelmente associada à distribuição posicional dos fulerenos ao longo do macrociclo corrol. Na β -2a (figura 4.14(b)) os fulerenos são alinhados diagonalmente, com uma distribuição que coloca os fulerenos o mais longe possível. Por outro lado, na geometria β -2b (figura 4.14(e)) os fulerenos são organizados paralelamente uns aos outros, aumentando o número de interações carbono-carbono, o que pode contribuir para estabilidade do sistema.

A figura 4.14 mostra os espectros de absorção para as seis estruturas de corrol-fulereno em dois solventes diferentes (acetonitrila e tolueno) e no vácuo. A polaridade do solvente pode influenciar as propriedades óticas e eletrônicas dos corróis. Para o

caso do tolueno não polar ($\epsilon = 2,3$) não observamos qualquer diferença nos espectros de absorção em comparação com o vácuo.

Figura 4.14 – Espectro de absorção para as seis geometrias (apresentadas ao lado dos respectivos gráficos) investigadas neste trabalho.



Por outro lado, ao considerarmos a acetonitrila notamos ligeiras diferenças no espectro de absorção em relação ao vácuo. Nota-se que o solvente induz pequenos desvios nos picos de absorção para maiores comprimentos de onda, que são mais evidentes nos casos β -1a, *meso* e *meso-ph*, figuras 4.14 (a), (c) e (f), respectivamente. Além disso, nota-se alterações nas intensidades de absorção para os compostos *meso* e β -1b, conforme evidenciado nas figuras 4.14 (c) e (d). É interessante notar, no entanto, que ambos os solventes apresentam resultados semelhantes para o comportamento de absorção dos sistemas estudados.

Uma influência muito maior nos espectros de absorção é provocada pelo número e posicionamento relativo dos fulerenos. Quando temos um fullereno ligado à posição β ou *meso* do macrociclo, dois picos são observados em torno de ~ 400 e ~ 550 nm, como pode ser visto nas figuras 4.14 (a), (c), (d) e (f).

A introdução de um segundo fullereno leva a um desvio dos picos de absorção para energia mais baixas (*red-shift*). No caso em que os fulerenos estão em lados opostos do anel, observa-se dois picos de absorbância próximos a 550 nm e 625 nm, ilustrado na figura 4.14 (b). Entretanto, quando os dois fulerenos estão a sítios β vizinhos na molécula, o pico em 625 nm é praticamente suprimido, restando somente

o pico próximo a 550 nm. Observamos que nesta estrutura os picos de absorção localizam-se na região de máxima incidência solar.

Figura 4.15 – Orbitais moleculares (HOMO-LUMO) associadas aos picos de absorção dos sistemas corrol-fulerenos β e *meso*-substituídos.

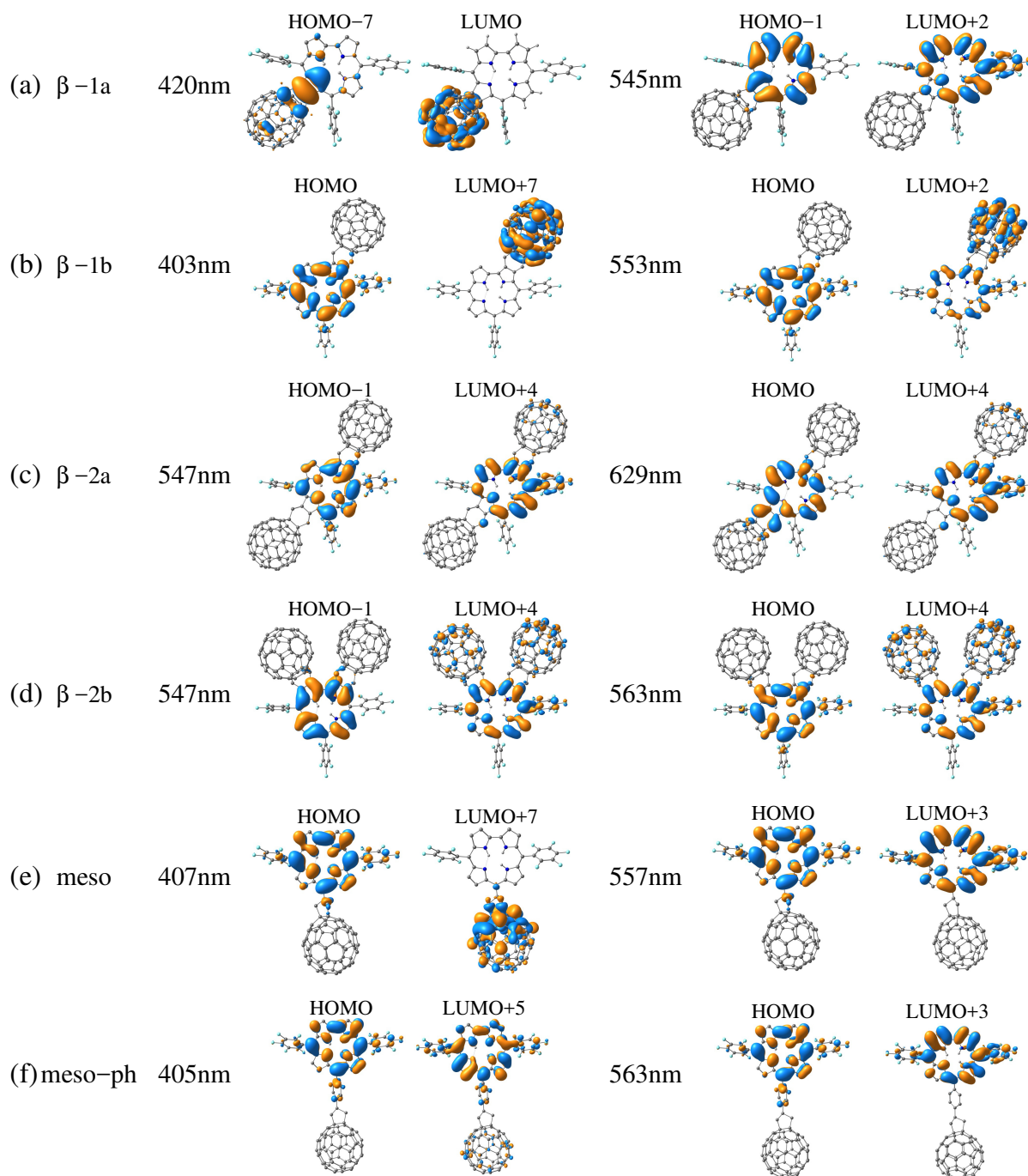
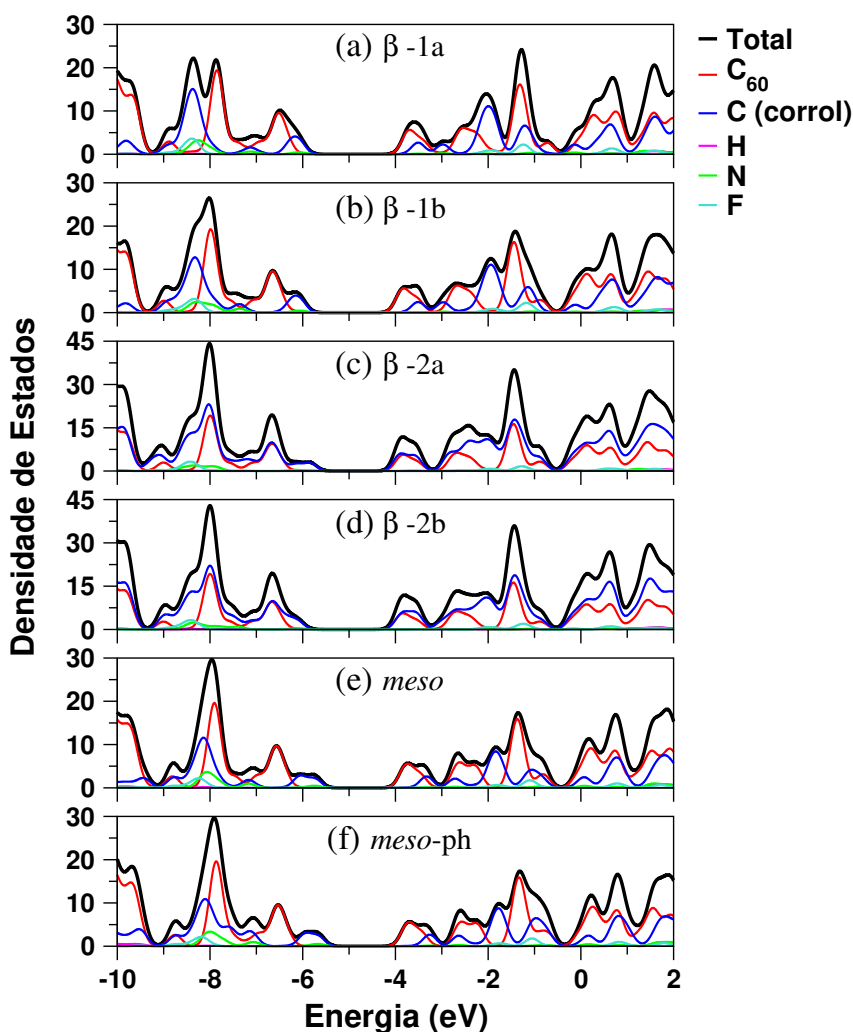


Figura 4.16 – DOS total (linha preta) e PDOS para as diferentes espécies químicas presentes na estrutura do corrol, bem como para os átomos de carbono do fulereno (linha vermelha).



Os orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas associadas aos picos dos espectros de absorção da figura 4.14 podem ser observados na figura 4.15. Uma análise destes orbitais mostra dois tipos principais de transição eletrônica. Um primeiro tipo envolve transições entre orbitais do tipo π dentro do anel do corrol. Esta descrição pode ser aplicada às transições ocorrendo em 545 nm no composto β -1a, em 547 e 629 nm para o composto β -2a, 547 e 563 nm para β -2b, 557 nm para o *meso* e 405 e 563 nm para o composto *meso*-ph. Um segundo tipo de transição eletrônica envolve a transferência de carga de orbitais π do anel do corrol para orbitais distribuídos no fulereno. Este tipo de transição é observado para os picos de absorção em 403 e 553 nm no composto β -1b e 407 nm no composto *meso*. A transição observada para o pico de absorção em 420 nm do composto β -1a apresenta uma característica distinta, com o elétron sendo promovido para o fulereno a partir de um orbital situado na região de ligação química entre o anel de corrol e o fulereno.

Em particular, podemos observar que para os casos em que temos dois fulerenos ligados ao anel de corrol, β -2a e β -2b, assim como para o caso em que o fulereno está ligado à posição *meso* do anel através de um grupo fenil, *meso*-ph, todas as transições óticas estão restritas ao anel de corrol. Em outras palavras, a influência dos substituintes sobre os fenômenos de transferência de carga é diminuída pela adição de dois fulerenos em comparação com o caso de um fulereno, e pela presença de grupos intermediários conectando o fulereno ao anel de corrol. A figura 4.16 mostra as densidades de estados total e projetada para os seis compostos estudados.

Para os casos em que temos apenas um fulereno ligado ao macrociclo corrol (β -1a e -1b, *meso* e *meso*-ph), os resultados mostram claramente uma influência dos átomos de carbono do fulereno (curvas vermelhas) nos estados eletrônicos de fronteira, principalmente nos estados desocupados de menor energia (LUMO). Nesses sistemas, os átomos de carbono do fulereno participam das transições eletrônicas introduzindo estados eletrônicos na parte inferior da banda de condução, como pode ser visto na figuras 4.16 (a), (b), (e) e (f).

Por outro lado, quando temos dois fulerenos ligados ao corrol (β -2a e -2b) a contribuição dos átomos de fulereno para os níveis eletrônicos é reduzida, sendo menos pronunciada que a dos átomos de carbono do corrol. Isso também reflete a contribuição modesta do fulereno para as transições eletrônicas presentes no espectro de absorção figura 4.15 (c) e (d).

Como já foi discutido anteriormente, os potenciais de oxidação e redução dos corróis são suscetíveis a alterações, de acordo com os substituintes ligados nas posições *meso* e β -pirrol. Essa variabilidade pode ser usada para ajustar seus potenciais redox a fim de satisfazer os requisitos para o HER.

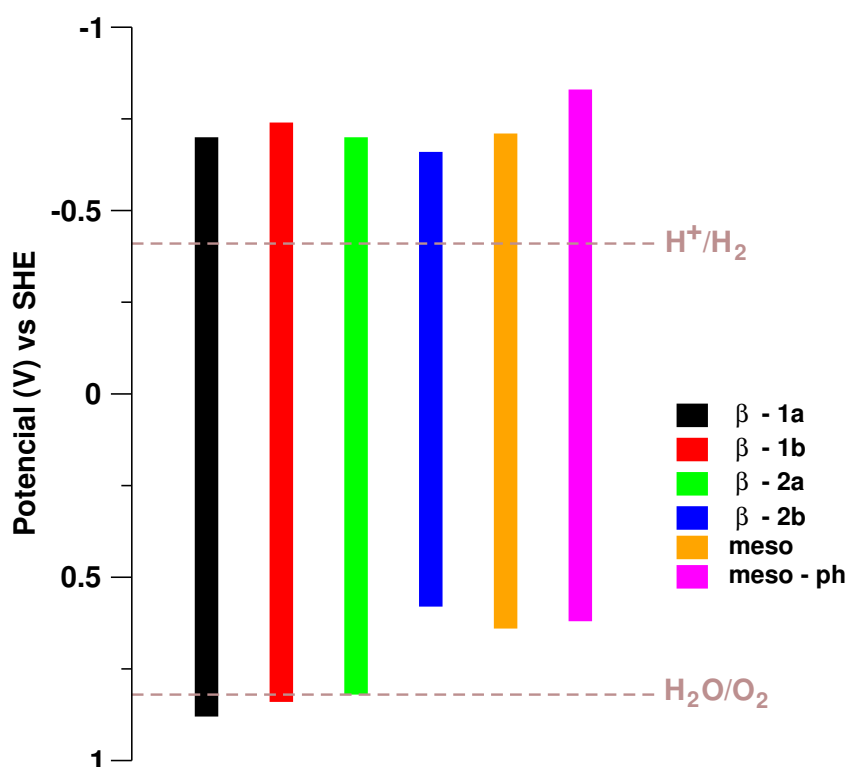
Como mostrado na tabela 4.9, os potenciais de oxidação e redução das estruturas de corrol-fulereno apresentam comportamentos distintos. As estruturas β -1a e -1b, por exemplo, mostram um potencial de oxidação ligeiramente maior que o da água $\sim 0,8$, o que é adequado para o HER. Os corróis *meso*-substituídos apresentam oxidação na faixa de $\sim 0,6$, abaixo do requerido para o HER da molécula de água. Os sistemas com dois fulerenos (β -2a e -2b) mostram tendências diferentes para o potencial de oxidação, com uma variação de 0,25 V. Em outras palavras, as posições relativas dos fulerenos é decisiva para alcançar potenciais de oxidação em a faixa de oxidação da água para a evolução do hidrogênio.

Substituintes doadores tendem a reduzir os potenciais redox, enquanto os substituintes aceitadores tendem a aumentar estes potenciais. A interação de todos esses fatores que afetam os potenciais de oxidação e redução da estrutura corrol-fulereno são resumidos na figura 4.17, onde os potenciais redox da água, medidos relativamente ao SHE, também são mostrados.

Tabela 4.9 – Potenciais de oxidação e redução para os anéis de corrol com substituintes de fulereno estudados.

	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)		
β -1a	0.88	-0.70	1.58
β -1b	0.84	-0.74	1.58
β -2a	0.82	-0.70	1.52
β -2b	0.58	-0.66	1.24
meso	0.64	-0.71	1.35
meso-ph	0.62	-0.83	1.45

Figura 4.17 – Representação esquemática dos potenciais de redução e oxidação das moléculas estudadas.



Observamos que três dos seis sistemas apresentam um intervalo redox adequado para o processo de quebra de água requerido no HER: os corrols substituídos com um fulereno (β -1a e -1b) e o sistema com dois fulerenos β -2a. O sistema β -2b mostra a menor oxidação entre todos os sistemas. Embora β -2a tenha demonstrado bons resultados de redox em comparação com o sistema β -2b, a estabilidade energética é um desafio para o uso dessas estruturas como fotocatalisadores, como mostrado na tabela 4.8. Por outro lado, β -1a e -1b exibem simultaneamente propriedades estruturais, ópticas e redox promissoras, que colocam esses sistemas em uma posição

favorável como candidatos a fotocatalisadores. Um artigo científico relatando os resultados discutidos nesta seção está em fase de elaboração. Uma versão preliminar é apresentada no anexo III.

5 CONCLUSÕES

Em nosso estudo das propriedades fotofísicas de anéis de porfirina e corróis, com substituintes doadores e retiradores de elétrons, foi possível observar que a polaridade do solvente não implica em alterações consideráveis nos espectros de absorção e nos valores dos potenciais de oxidação e redução. Considerando-se a aplicação destas estruturas para fotocatalise, resultados satisfatórios foram obtidos para porfirina e corrol com substituinte retirador de elétrons nas posições *meso*, ou seja, Porf-4NO₂, Porf-C₆F₅ e Cor-C₆F₅, em acetonitrila. Os valores obtidos com o solvente diclorometano, resultaram mais positivos para os potenciais de oxidação e mais negativos para os potenciais de redução, com relação aos obtidos para acetonitrila, em concordância com resultados já existentes na literatura. Os resultados para potenciais redox (em diclorometano) obtidos utilizando-se dois funcionais híbridos que diferem pelo tratamento dado às interações de longo alcance, B3LYP e CAM-B3LYP, mostram que os potenciais redox não sofrem alterações significativas.

No estudo de macrociclos derivados de clorina e corrina, determinamos as propriedades óticas e os potenciais redox dos macrociclos tetrapirrólicos Chl-a (-Mg), Chl-b (-Mg), Cor-a (-Co) e Cor-b (-Co). Obtivemos que o íon Co(I) no anel central da corrofila altera consideravelmente as propriedades de absorção e os potenciais redox dessas moléculas. Os espectros de absorção óticos de Cor-a-Co e Cor-b-Co mostraram um forte deslocamento para o azul, com a banda Q mudando cerca de ~ 1 eV (~ 200 nm). Os potenciais de oxidação de Cor-a-Co e Cor-b-Co são substancialmente maiores do que quando o átomo de Co metálico está ausente, tornando-os $\sim 0,5$ V mais altos do que o potencial de oxidação da água. As moléculas de clorofila tipo b (Chl-b e Chl-b-Mg) apresentam os maiores potenciais de redução entre todas as amostras, encontrando-se próximas aos valores de redução necessários para quebra de molécula de água.

Nossos resultados para as estruturas de corrol-fulereno, possibilitaram a análise da influência da posição e da quantidade de substituintes retiradores de elétrons (C₆₀) ao redor do anel de corrol. A estabilidade energética das estruturas foi testada, apontando para a formação favorável de sistemas com corrol β -substituído. Os resultados mostram a possibilidade de ajustar a absorção das moléculas alterando o número e a posição dos fulerenos ligados ao anel de corrol. Quando um fulereno é ligado ao macrociclo, os potenciais de oxidação dos sistemas substituídos em β são substancialmente mais elevados do que os *meso*-substituídos, tornando-os mais adequados para HER. Os sistemas com dois fulerenos mostram diferentes tendências de oxidação, para o β -2a temos um *gap* redox maior.

Podemos então determinar que as propriedades dos macrociclos estão sujeitas

a alterações via presença de diferentes substituintes, ou ainda, de como/onde este substituinte se acoplar ao anel. Isso demonstra a aplicabilidade destes compostos em optoeletrônica e fotocatalise, uma vez que os potenciais de oxirredução podem ser ajustados e a absorção modificada de acordo com a escolha do substituinte/posição adequados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEMAYEHU, A. B. et al. Gold Tris(carboxyphenyl)corroles as Multifunctional Materials: Room Temperature Near-IR Phosphorescence and Applications to Photodynamic Therapy and Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 29, p. 18935–18942, 2016.

AMAO, Y. et al. Artificial leaf device for solar fuel production. **Faraday Discuss.**, v. 155, p. 289–296, 2012.

ARUMUGAM, K.; BECKER, U. Computational Redox Potential Predictions: Applications to Inorganic and Organic Aqueous Complexes, and Complexes Adsorbed to Mineral Surfaces. **Minerals**, v. 4, p. 345–387, 2014.

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mecanics**. New York: Oxford University Press Inc, 2005. 4 ed.

AUWARTER, W. et al. Porphyrins at interfaces. **Nature Chemistry**, v. 7, p. 105–120, 2015.

BARATA, J. et al. Functionalization of corroles. **Synthesis and Modifications of Porphyrinoids**, v. 33, p. 79, 2013.

BARATA, J. F. et al. How light affects 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrole. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 12, p. 1537 – 1540, 2010.

BATTERSBY, A. R. et al. Biosynthesis of the pigments of life: formation of the macrocycle. **Nature**, v. 285, p. 17–21, 1980.

BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 256, n. 4, p. 454 – 464, 1996.

BECKE, A. D. Density functional thermochemistry III The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BONETTA, S. et al. Photocatalytic bacterial inactivation by TiO₂-coated surfaces. **AMB Express**, v. 3, 2013.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Quantum theory of the molecules. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457–484, 1927.

CAO, S.; YU, J. Carbon-based H₂ - production photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 27, p. 72–99, 2016.

CAPOBIANCO, A.; VELARDO, A.; PELUSO, A. DFT predictions of the oxidation potential of organic dyes for opto-electronic devices. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1070, p. 68–75, 2015.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 566–569, 1980.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, p. 6615–6620, 2008.

CHEN, Z. et al. Photocatalytic Activity Enhancement of Anatase TiO₂ by using TiO. **J. Nanomaterials**, p. 298619, 2014.

CHENG, M. et al. Tailoring metal-porphyrin-like active sites on graphene to improve the efficiency and selectivity of electrochemical CO₂ reduction. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 37, p. 21345–21352, 2015.

CLAESSENS, C. G.; HAHN, U.; TORRES, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, v. 8, n. 2, p. 75–97, 2008.

COUNCIL, N. R.; ENGINEERING, N. A. of. **The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs**. Washington, DC: The National Academies Press, 2004.

DAI, T.; HUANG, Y.-Y.; HAMBLIN, M. R. Photodynamic therapy for localized infections – state of the art. **Photodiagnosis Photodyn Ther**, v. 6, p. 170, 2009.

DANIELSON, P. B. The Cytochrome P450 Superfamily: Biochemistry, Evolution and Drug Metabolism in Humans. **Current Drug Metabolism**, v. 3, n. 6, p. 561, 2002.

DESCHAMPS, J. et al. Cyclotrimeratrylene-containing porphyrins. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 18, p. 9230–9239, 2016.

DING, Y.; ZHU, W.; XIE, Y. Development of ion chemosensors based on porphyrin analogues. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 4, p. 2203–2256, 2017.

DOLPHIN, D. **The Porphyrins**. New York: Academic Press, 1978–1979.

ETACHERI, V. et al. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1 – 29, 2015.

FALK, J.; SMITH, K. M. **Porphyrins and Metalloporphyrins**. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1975.

FERMI, E. Un metodo statistico per la deteminazione di alcune priorieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.

FLAMIGNI, L.; GRYKO, D. T. Photoactive corrole-based arrays. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 6, p. 1635, 2009.

FOLETTTO, P. et al. 'One-pot' synthesis and redox evaluations of chiral chalcogenocysteinol and β -bis-chalcogenoamine derivatives from L-serine methyl ester. **New J. Chem.**, v. 41, p. 7424, 2017.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09 Revision C**. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

GHOSH, A. Electronic structure of corrole derivatives: Insights from molecular structures, spectroscopy, electrochemistry, and quantum chemical calculations. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 4, p. 3798–3881, 2017.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985.

_____. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 284–298, 1985.

_____. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004.

HO, J. et al. Theoretical calculation of reduction potentials. In: HAMMERICH, O.; SPEISER, B. (Ed.). **Organic Electrochemistry**. 5. ed. Boca Raton FL: CRC Press, 2016. cap. 4, p. 229–259.

HOHENBERG, K.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HUISMAN, C. L.; GOOSSENS, A.; SCHOONMAN, J. Photodoping of zinc phthalocyanine: Formation, mobility, and influence of oxygen radicals in phthalocyanine-based solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 41, p. 10578, 2002.

HUZINAGA, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, p. 1293–1302, 1965.

INO, D. et al. Electron Transfer Dynamics from Organic Adsorbate to a Semiconductor Surface: Zinc Phthalocyanine on TiO₂(110). **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 38, p. 18018–18024, 2005.

IUPAC. Nomenclature of tetrapyrroles. **Pure and Applied Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 779, 1987.

JORNET-SOMOZA, J. et al. Insights into colour-tuning of chlorophyll optical response in green plants. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 26599–26606, 2015.

KADISH, K.; GUILARD, R.; SMITH, K. **The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis**. [S.I.]: Elsevier Science, 2012. (The porphyrin handbook).

KHAKI, M. R. D. et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - a review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78 – 94, 2017.

KIM, H.-i. et al. Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Activity in the Ternary Hybrid of CdS/TiO₂/WO₃ through the Cascadal Electron Transfer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 19, p. 9797–9805, 2011.

KJAER, C. et al. Strong impact of an axial ligand on the absorption by chlorophyll a and b pigments determined by gas-phase ion spectroscopy experiments. **J. Phys. Chem. B**, v. 120, p. 12105–12110, 2016.

KOBAYASHI, M. et al. Redox potential of chlorophyll d in vitro. **Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.**, v. 1767, p. 596–602, 2007.

KOHANOFF, J.; GIDOPOULOS, N. I. Density functional theory: Basics, new trends and applications. **Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry**, v. 2, n. 26, p. 532–568, 2003.

KOHN, W.; SHAM, J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOTKOWIAK, M.; DUDKOWIAK, A.; FIEDOR, L. Intrinsic photoprotective mechanisms in chlorophylls. **Angew. Chem.**, v. 56, p. 10457–10461, 2017.

KRISHNA, V. et al. Contaminant-Activated Visible Light Photocatalysis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1894, 2018.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling**. England: Pearson Education, 2001. 2 ed.

LIN, S. et al. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. **Science**, v. 349, n. 6253, p. 1208–1213, 2015.

LU, W.-C. Greenhouse gas emissions, energy consumption and economic growth: A panel cointegration analysis for 16 asian countries. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 11, 2017.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 2655–2661, 2010.

MARENICH, A. V. et al. Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 15068–15106, 2014.

MARQUES, M. A. L.; GROSS, E. K. U. Time-dependent density functional theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 55, n. 1, p. 427–455, 2004.

MELO, M. de O. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol**. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) — Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

MILGROM, L. R. **The Colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds**. Uxbridge: Oxford University Press, 1997.

MILNE, B. F. et al. Unraveling the intrinsic color of chlorophyll. **Angew. Chem.**, v. 127, p. 2198–2201, 2015.

MOTA, A. A. R. et al. Fotofísica teórica (DFT) de sondas fluorescentes benzotiadiazólicas. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 357–389, 2015.

NI, M. et al. Review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401–425, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 247 – 262, 2012.

PAOLESSE, R. **Syntheses of corroles**. [S.I.]: Academic Press, New York, 2000. 201 p.

_____. Corrole: The little big porphyrinoid. **Synlett**, v. 15, p. 2215–2230, 2008.

PARIYAR, A. et al. Catalytic hydrocarbon oxidation by iron complex of 5,10,15-tris(difluorophenyl)corrole via activation of hydroperoxides. **Catalysis Communications**, v. 32, p. 23 – 27, 2013.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PEREIRA, A. M. **Estudo ab-initio e DFT das Nitrosaminas**. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PIVETTA, R. C. et al. Synthesis, photophysical properties and spectroelectrochemical characterization of 10-(4-methyl-bipyridyl)-5,15-(pentafluorophenyl)corrole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 306 – 315, 2017.

ROY, L. E.; BATISTA, E. R.; HAY, P. J. Theoretical Studies on the Redox Potentials of Fe Dinuclear Complexes as Models for Hydrogenase. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 20, p. 9228–9237, 2008.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 52, p. 997–1000, 1984.

RYBICKA-JASINSKA, K. et al. Porphyrins as photoredox catalysts: Experimental and theoretical studies. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 47, p. 15451–15458, 2016.

SATTLER, C. et al. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**, v. 29, n. 5, p. 835, 2004.

SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, v. 79, p. 361–376, 1926.

SENGE, M. et al. Chlorophylls, symmetry, chirality, and photosynthesis. **Symmetry**, v. 6, p. 781–843, 2014.

SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas – A Review of Technical Advancements and Prospects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5, 2007.

STOCKETT, M. H. et al. The soret absorption band of isolated chlorophyll a and b tagged with quaternary ammonium ions. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 2198–2201, 2015.

SUNDHOLM, D. Density functional theory calculations of the visible spectrum of chlorophyll a. **Chem. Phys. Lett.**, v. 302, p. 480–484, 1999.

TACHIBANA, Y.; VAYSSIERES, L.; DURRANT, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. **Nature**, v. 6, p. 511–518, 2012.

TAWADA, Y. et al. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 18, p. 8425–8433, 2004.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

TIAN, J. et al. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 6920–6937, 2014.

TOMA, H. E.; KOITI, A. Exploring the supramolecular coordination chemistry-based approach for nanotechnology. In: _____. **Progress in Inorganic Chemistry**. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2009. cap. 5, p. 379–486.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999–3094, 2005.

TSAI, C.; ABILD-PEDERSEN, F.; NØRSKOV, J. K. Tuning the MoS₂ Edge-Site Activity for Hydrogen Evolution via Support Interactions. **Nano Letters**, v. 14, n. 3, p. 1381–1387, 2014.

TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. **J. Solution Chem.**, v. 36, p. 289–302, 2007.

VIANNA, J. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004. 401 p.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Organic Chemistry: Structure and Function**. New York: W. H. Freeman - 7ed, 2014.

WEST, J. J. et al. Co-benefits of mitigating global greenhouse gas emissions for future air quality and human health. **Nature Climate Change**, v. 3, p. 885, 2013.

YAO, N.; YEUNG, K. L. Investigation of the performance of TiO₂ photocatalytic coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 13–21, 2011.

ZHANG, L. J. et al. Highly Efficient CdS/WO₃ Photocatalysts: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism for Their Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3724–3729, 2014.

**ANEXO A – ‘ONE-POT’ SYNTHESIS AND REDOX EVALUATIONS OF CHIRAL
CHALCOGENOCYSTEINOL AND β -BIS-CHALCOGENOAMINE DERIVATIVES
FROM L-SERINE METHYL ESTER**

Abstract

The synthesis of a new class of chiral chalcogenocysteinols and bis- chalcogenoamines is described in this study. The compounds were prepared from commercially available L-serine using simple reactions to obtain the desired products. Additionally, the compounds were evaluated for potential antioxidant applications by cyclic voltammetry and shown to have an appropriate electrochemical oxidation potential. Density functional theory (DFT) calculations were used to better characterize the oxidative sites in the bis-chalcogenoamines, giving theoretical support to the experimental findings.



Cite this: *New J. Chem.*, 2017, 41, 7424

Received 16th January 2017,
Accepted 19th June 2017

DOI: 10.1039/c7nj00194k

rsc.li/njc

'One-pot' synthesis and redox evaluations of chiral chalcogenocysteinol and β -bis-chalcogenoamine derivatives from L-serine methyl ester†

Patrícia Foletto,^a Luciano Dornelles,^{id}^a Bernardo A. Iglesias,^a Andressa C. Bevilacqua,^{id}^b Paulo Piquini^{id}^b and Oscar E. D. Rodrigues^{id}^{*a}

The synthesis of a new class of chiral chalcogenocysteins and bis-chalcogenoamines is described in this study. The compounds were prepared from commercially available L-serine using simple reactions to obtain the desired products. Additionally, the compounds were evaluated for potential antioxidant applications by cyclic voltammetry and shown to have an appropriate electrochemical oxidation potential. Density functional theory (DFT) calculations were used to better characterize the oxidative sites in the bis-chalcogenoamines, giving theoretical support to the experimental findings.

Introduction

Over the past few decades, organochalcogenides have been established as functional elements in biochemistry and medicine.¹ In particular, organochalcogenium compounds have been gaining increasing attention due to their biological properties, including antitumoral,² antiviral,³ and antimicrobial⁴ activities, for instance. Another important property is that such compounds are considered cholesterol reducing agents.⁵ A relevant biological field involving organochalcogenium compounds is related with the antioxidant behavior of these molecules. It is known that their antioxidant activity⁶ is related to the prevention of several diseases, including Parkinson's, Alzheimer's, cancer,^{7,8} relapse prevention after antipsychotic discontinuation in first-episode schizophrenia,⁹ diabetes, and atherosclerosis,¹⁰ among others. Reactive oxygen species (ROS) may trigger a variety of biological processes that may induce the development of such diseases due to oxidative/antioxidant imbalance.¹¹ The use of antioxidant agents for ROS depletion consists of chemo-protective action against these diseases.¹² In this context, organochalcogenium compounds appear to be effective to achieve this objective.¹³ Several organosulfur, organoselenium and organotellurium compounds are described in the literature as antioxidant agents, showing higher levels for ROS depletion.¹⁴ At this point, the development of efficient synthetic methods for the introduction of sulfur,

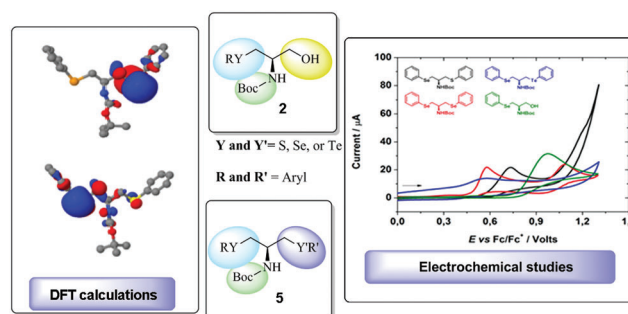


Fig. 1 Synthesis and redox evaluation of chiral β -organochalcogen amines.

selenium (Se) and tellurium (Te) atoms in organic molecules remains a challenge. In this context and in the course of our ongoing research towards the synthesis and application of organochalcogenium compounds, an efficient methodology for the synthesis of chiral chalcogenocysteins **2a–f** and β -bis-chalcogenoamine **5a–t** derivatives from L-serine methyl ester is described here, in addition to the redox behavior of the synthesized compounds *via* electrochemical studies and DFT calculations, which is depicted in Fig. 1.

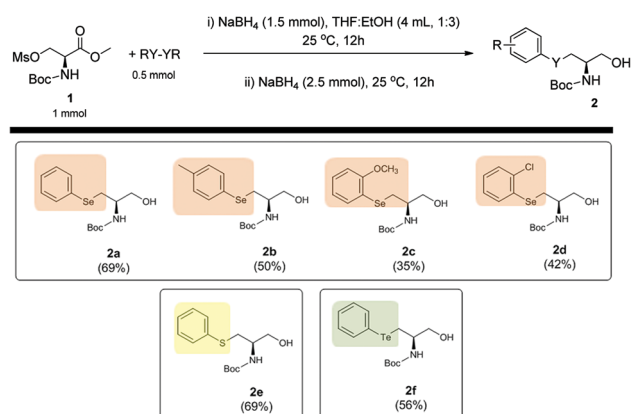
Results and discussion

In order to identify the optimal protocol for the synthesis of the desired β -organochalcogeno aminoalcohol **2a**, the reactions were first carried out under an argon atmosphere employing mesyl N-Boc protected methyl ester **1** (1 mmol), PhSeSePh (0.5 mmol) and a reducing agent for the selenolate formation.

^a Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil. E-mail: rodriguesoed@smail.ufsm.br; Tel: +55 55 3220 8761

^b Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Física, Santa Maria, RS, 97105-900, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7nj00194k



Scheme 1 Mesylation and preparation of chiral bis-chalcogen- β -amino derivatives.

^aYields refer to pure isolated products and are characterized by ¹H and ¹³C NMR.

Fig. 2 Preparation of β -chalcogenocysteins 2.

The desired β -phenylselenocysteinol **2a** was then obtained in the most effective yield using NaBH₄ (1.5 mmol) as a reducing agent in a mixture of THF : EtOH (4 mL, 1 : 3) when left at 25 °C for 12 h. Next, NaBH₄ (2.5 mmol) was added and the mixture was stirred for an additional 12 h involving a one-pot process of nucleophilic selenium introduction followed by aminoester reduction. The use of Zn⁰/HCl in [bmim]-BF₄ as a promoter for selenolate formation or the use of NaBH₄ under reflux afforded the respective compound **2a** in lower yields.

The optimal reaction conditions were obtained using NaBH₄ as a reducing agent for the cleavage of diphenyldiselenide and ester reduction at 25 °C in a one-pot process (for a detailed protocol, see the experimental procedure).

In order to demonstrate the generality of this methodology, the scope of this reaction to prepare β -chalcogenocysteins **2** using a variety of dichalcogenides was investigated, as depicted in Fig. 2.

Chalcogenocysteinol **2** compounds were obtained in moderate to good yields as observed in Fig. 2. The reaction was tolerant to electron donating or electron withdrawing substituents at the *ortho* and *para* positions in the aromatic ring of the organoselenium moiety, which allowed the preparation of a series of respective products. The influence of the dichalcogenide portion was evaluated and selenium and sulfur afforded the respective compounds in similar yields of 69% (Fig. 2, entries **2a** and **2e**). When tellurium was used to obtain the corresponding phenyltellurocysteinol **2f**, a decrease in the yield was observed, which was likely due to the instability of the respective tellurolate anion in the reaction medium.

Results concerning the preparation of the chalcogenocysteinol derivatives **2** were satisfactory from the synthetic point of view, especially because the protocol involved two different transformations in a one-pot synthesis, which led to the formation of a variety of the respective compounds in moderate to good yields and in a modular synthetic route. Additionally, the methodology has a 'green' character, since the one-pot process avoids additional steps of extraction and purification. With the respective chalcogenocysteins in hand, this study was extended to the preparation of compounds containing two different organochalcogen moieties in the same molecule, *i.e.*, the bis-chalcogen- β -amino derivatives **5**.

Initially, chalcogenocysteinol **2a** was employed as a starting material and directly mesylated using MsCl and Et₃N. After obtaining compound **3**, a variation in the reaction time and temperature was evaluated using diphenyl disulfide **4a** as the organochalcogenide moiety and NaBH₄ as a reducing agent. This way, phenylthiolate, and subsequently product **5a** were obtained (Scheme 1).

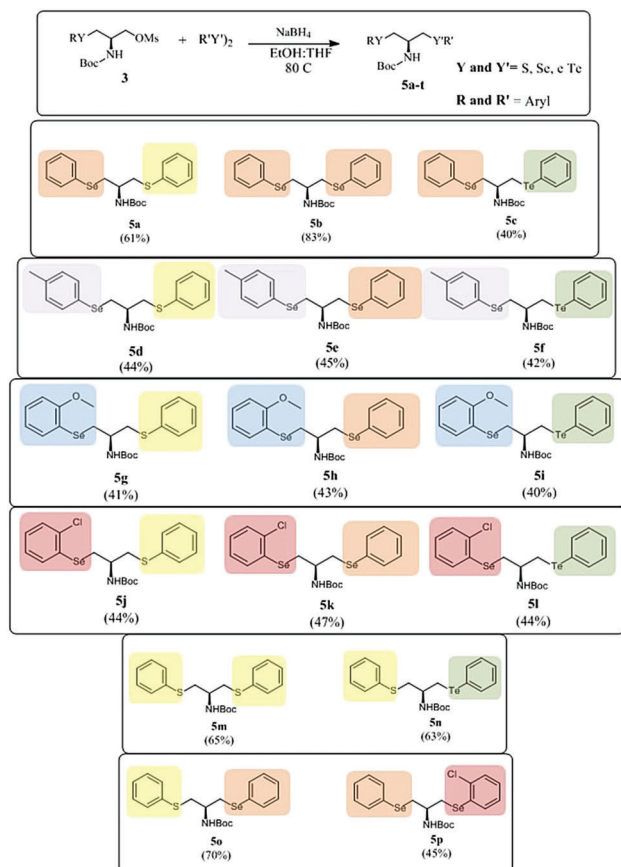
Based on the results, the most effective protocol for the preparation of the desired bis-chalcogen- β -amine **5a** was obtained using NaBH₄ as a reducing agent for diphenyl disulfide cleavage, in a mixture solvent of EtOH : THF (4 mL, 1 : 3) at 80 °C for 2 h. Increasing the reaction time or the NaBH₄ amount to 2 eq. did not significantly increase the yield. Additionally, running the reaction at room temperature also enabled the preparation of the desired compound **5a**; although in lower yields than when heated at 80 °C.

In order to demonstrate the generality of this method and search for a preparation method of a small library of chiral bis-organochalcogen compounds, the aim of this protocol was to investigate and prepare a variety of bis-chalcogen- β -amines **5** using different dichalcogenides, as depicted in Fig. 3.

The influence on the nature of the dichalcogenide in the substitution reaction follows previous behavior thus affording the sulfides and selenides with slightly better yields compared with tellurium in most cases.

Furthermore, evaluations of the electrochemical properties of these derivatives were also analyzed. The electrochemical behavior of the compounds in the cyclic voltammetry experiments was investigated in order to verify the oxidation potential values for some representative derivatives (Table 1). In general, the cyclic voltammogram (CV) of dichalcogenides displayed irreversible oxidation peaks (E_{pa}) between +0.50 V to +1.40 V versus the Fc/Fc⁺ redox couple (see the ESI,† Fig. S28 and S29). All derivatives exhibited one irreversible reduction wave behavior in the cathodic range, and at E_{pc} values between -1.10 V to -1.50 V, respectively (Table 1).

In acetonitrile solution, the oxidation steps of these compounds are associated with oxidation by a reaction with molecular oxygen to form chalcogenoxide species (X = O, when X = S, Se or Te). The ability of the compound to act as an antioxidant in this case is directly related to the chalcogen atom.¹⁵ Compounds **2a** and **2e** present a single chalcogen atom (Se and S, respectively) and show only one oxidation peak as observed in Table 1. The CV of bis-chalcogen- β -amino derivatives **5a** (Se, S), **5b** (Se, Se), **5h** (Se, Se), and **5k** (Se, Se) shows a second oxidation peak at a higher potential, as shown in Fig. 4 and 5, and Table 1. This second oxidation peak is most probably due to the oxidation of the other chalcogen atom of the cationic intermediate generated at the first oxidation peak. Sulfur is more electronegative than

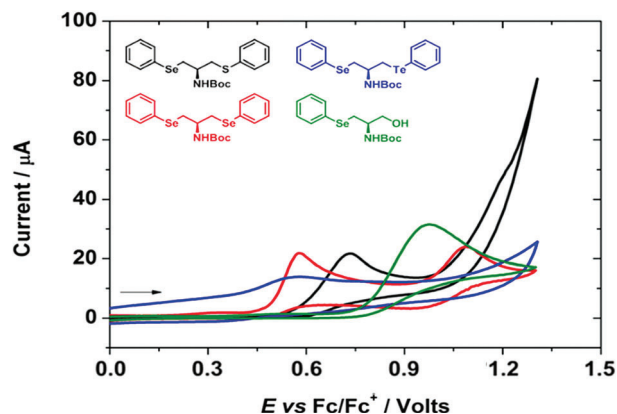
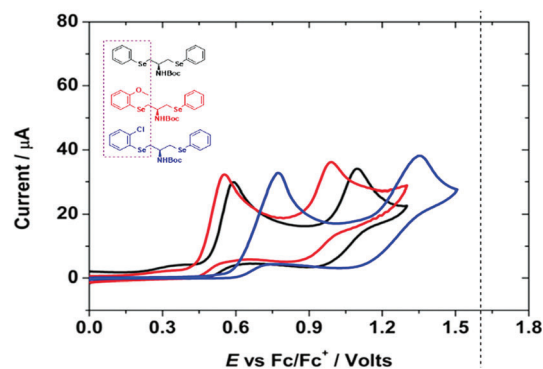
Fig. 3 Synthesis of bis-chalcogen- β -amine.Table 1 Redox potentials of compounds in dry acetonitrile (E versus Fc/Fc^+)

Compound	Oxidation		Reduction
	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{red1}
2a	+1.000 V ^a	—	-1.428 V ^b
2e	+1.175 V ^a	—	-1.452 V ^b
5a	+0.770 V ^a	+1.196 V ^a	-1.373 V ^b
5b	+0.592 V ^a	+1.096 V ^a	-1.254 V ^c
5c	+0.582 V ^a	—	-1.429 V ^b
5h	+0.554 V ^a	+0.989 V ^a	-1.251 V ^c
5k	+0.772 V ^a	+1.351 V ^a	-1.188 V ^c

^a E_{pa} = anodic peak. ^b E_{pc} = cathodic peak. ^c $E_{1/2} = E_{pa} + E_{pc}/2$.

selenium and, indeed, the E_{ox2} of **5a** (+1.196 V) is more positive than the E_{ox2} of **5b** (+1.096 V), with the E_{ox2} of **5a** being quite similar to that of compound **2e** (+1.175 V, only one S atom). The CV of **5c** shows a single but broader oxidation peak (Fig. 4). This can be attributed to a simultaneous oxidation of the two chalcogen atoms present in the same molecule (the Te atom oxidizes first, followed by the Se oxidation), since its redox potentials are very close (see Table 1). In the negative range, a reduction process between -1.10 V to -1.50 V was observed. This irreversible cathodic peak (E_{red1}) for all compounds likely involves the formation of anion radical species in solution.¹⁶

When comparing the oxidation process of derivatives containing different electronic donor or acceptor groups in

Fig. 4 Comparative cyclic voltammograms at the oxidation range of compounds **2a** (green line), **5a** (black line) and **5c** (blue line) in dry CH_3CN solutions, using 0.1 M TBAPF₆ as a support electrolyte and a glassy carbon working electrode, at a scan rate of 100 $mV s^{-1}$.Fig. 5 Comparative cyclic voltammograms of compounds **5b** (black line), **5h** (red line) and **5k** (blue line) in dry CH_3CN solutions using 0.1 M TBAPF₆ as a support electrolyte and a glassy carbon working electrode, at a scan rate of 100 $mV s^{-1}$.

the bis-chalcogen- β -amino derivative compounds at the *ortho*-position, a less positive redox shift of compound **5h** in relation to compounds **5b** and **5k**, respectively, could be observed (Fig. 5). This can be attributed to easier selenium atom oxidation with electron donating groups attached in the aromatic ring than the acceptor *ortho*-substituents.

A second oxidation potential regarding another chalcogen atom presented in the molecule is also observed. This second potential consists of the oxidation processes for the less active chalcogenium atom. It is important to highlight that in some cases, the same organoyl-chalcogenium portion has different second oxidation potential values (Fig. 5). Since molecular effects could influence oxidation, this observation may be rationalized reflecting the mono-oxidated molecular behavior of the bis-chalcogen- β -amino derivatives **5**.

Density functional theory (DFT) results

The oxidation properties of **5a**, **5b**, **5c**, **5h** and **5k** were theoretically analyzed both qualitatively and quantitatively through

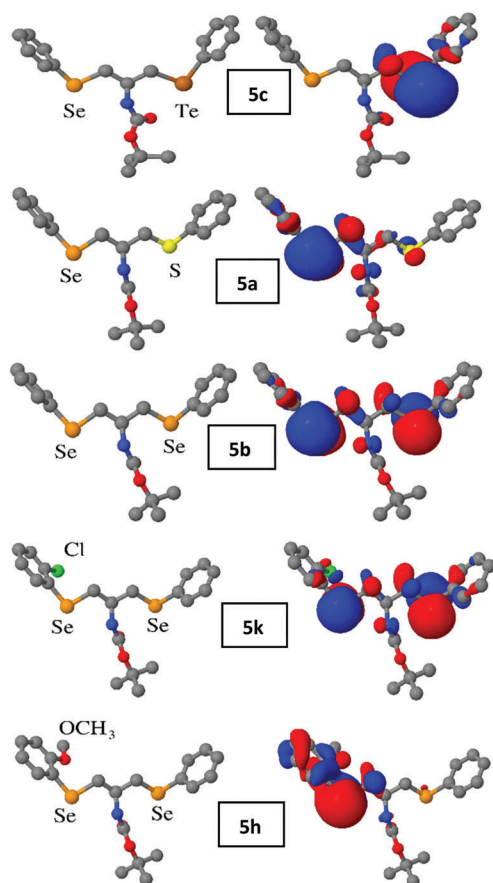


Fig. 6 Optimized structures (right column) and the highest occupied molecular orbitals (left column) for compounds **5c**, **5a**, **5b**, **5k**, and **5h** (from top to bottom).

density functional theory (DFT). The reactive sites for the oxidation of these compounds can be identified as their nucleophilic centers. The characterization of these nucleophilic sites can be obtained by local Fukui functions associated with these compounds when participating in redox reactions. The nucleophilic centers, $f(r)^-$, are determined as:

$$f(r)^- = \rho^0(r) - \rho^+(r) \approx \rho(\text{HOMO}) \quad (1)$$

where, $\rho^0(r)$ and $\rho^+(r)$ are the electronic densities of the neutral and positively charged compound, respectively, while $\rho(\text{HOMO})$ is the charge density of the highest occupied molecular orbital.

The optimized structures and HOMO orbitals for compounds (from top to bottom) **5c**, **5a**, **5b**, **5k**, and **5h** are shown in Fig. 6. The information given by the HOMO orbitals is the same as the information from $\rho(\text{HOMO})$. As expected, the Te site is the most reactive site in compound **5c**, while in compound **5a** it is the Se site. Compound **5b** shows no apparent preference between the two Se sites. By comparing the HOMO orbitals of compounds **5b**, **5k**, and **5h**, it is possible to observe that the presence of donating (OCH_3) and withdrawing (Cl) groups can significantly alter the electronic configuration and the spatial distribution of the nucleophilic centers. When OCH_3 is in the *ortho* position at compound **5h**, the HOMO orbital is

Table 2 Calculated oxidation potentials in acetonitrile solvent (PCM model) and using Fc/Fc^+ as a reference

Compound	E_{ox1}
5c	+0.67 V ^a
5a	+1.06 V ^a
5b	+0.91 V ^a
5k	+1.09 V ^a
5h	+0.87 V ^a

^a E_{pa} = anodic peak.

concentrated (although delocalized) on one side of the molecule, showing that the electron-donation is much stronger than its inductive electron-withdrawing effect. On the other hand, for the Cl atom at the *ortho* position of **5k**, the contribution to the HOMO orbital at the Se atom close to the Cl is diminished. However, the remaining contributions to the HOMO orbital reveal that the electron-withdrawing effect of Cl is partially compensated by its electron-donating resonance effect. This shows the strong influence of the substituent in the electronic and chemical characteristics of these compounds, which is reflected in their oxidation potentials. The first oxidation potentials of compounds **5c**, **5a**, **5b**, **5k**, and **5h** were also calculated and are shown in Table 2.

Experimental and theoretical results are described in Tables 1 and 2, respectively. Although there is a difference in the absolute values (around 0.3 V, anodic peak), the energetic ordering of E_{ox1} follows the experimental findings taking compound **5b** as a reference. For the compounds in which one Se atom is substituted by an S or a Te atom, we have:

$$E_{\text{ox1}}(\mathbf{5a}) > E_{\text{ox1}}(\mathbf{5b}) > E_{\text{ox1}}(\mathbf{5c}),$$

and for the compounds with donating or withdrawing substituent at the *ortho* position, we have:

$$E_{\text{ox1}}(\mathbf{5k}) > E_{\text{ox1}}(\mathbf{5b}) > E_{\text{ox1}}(\mathbf{5h}).$$

Conclusion

In summary, the preparation of a new class of chiral selenium-, telluro-, and thio-*N*-Boc- β -chalcogen amino derivatives from *L*-serine methyl ester was described. These compounds were prepared *via* a concise and flexible route, in good yields, which permitted the preparation of a wide range of compounds with a highly modular character. The compounds were evaluated for redox properties *via* electrochemistry and DFT calculations, which revealed a convergent response for the molecules tested.

Experimental section

General

Hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectra were obtained on a Bruker DPX-600 MHz, DPX-400 MHz or DPX-200 MHz spectrometer. Spectra were recorded in CDCl_3 solutions. Chemical shifts are reported in parts per million and referenced to the peak of TMS. Data are reported as follows: chemical shift

(d), multiplicity (br = broad, s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, t = triplet, m = multiplet), and coupling constant (J) in hertz and integrated intensity. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) spectra were obtained at 50 MHz or 100 MHz. Spectra were recorded in CDCl_3 solutions. Chemical shifts are reported in ppm and referenced to the solvent peak of CDCl_3 . Selenium-77 nuclear magnetic resonance (^{77}Se NMR) spectra were obtained at 114 MHz. Spectra were recorded in CDCl_3 solutions and used as internal standard diphenyldiselenide. Chemical shifts are reported in parts per million and referenced to the internal standard peak at 463 ppm.¹⁷ High-resolution mass spectra were obtained on a XEVO G2 Q-TOF spectrometer. Thin layer chromatography (TLC) was performed using Merck Silica Gel GF254, 0.25 mm. For visualization, TLC plates were placed under ultraviolet light or stained with either iodine vapor or acidic vanillin. Anhydrous solvents were obtained as follows: THF was distilled from sodium and benzophenone. Triethylamine was distilled from CaH_2 . All other solvents were used as purchased. The corresponding mesyl *N*-Boc protected methyl ester **1a** was previously prepared and characterized.¹⁸

Cyclic voltammetric measurements were performed using an AutoLab galvanostat/potentiostat Eco Chemie PGSTAT 302N. In all electrochemical analyses, a three-electrode system was used, consisting of a glassy carbon working electrode, a platinum wire auxiliary electrode and a platinum pseudo-reference electrode (ferrocene was used as an internal standard; Fc/Fc^+ couple in acetonitrile; $E_{1/2} = 0.497$ V). All electrochemical experiments were carried out under aerobic conditions¹⁹ at room temperature using dry CH_3CN solutions of the compounds containing 0.1 mol L^{-1} tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF_6) as the supporting electrode.

General procedure for the synthesis β -chalcogenocysteinols 2a–f. Under an argon atmosphere, NaBH_4 (0.056 g, 1.5 mmol) was added to a solution of diorganyl dichalcogenide (0.159 g, 0.5 mmol) in THF (3.3 mL) at room temperature. Ethanol (1.1 mL) was added dropwise and the mixture was stirred for 10 min. After this time, a solution of mesyl *N*-Boc protected methyl ester **1** (1 mmol) in THF (3.0 mL) was added, and the resulting mixture was stirred at room temperature for 12 h. After this, an additional portion of NaBH_4 (0.0945 g, 2.5 mmol) and more ethanol (1.1 mL) were added to the reaction mixture, which was left under stirring for another 12 h. The reaction was quenched with 10 mL of NH_4Cl solution, and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3.0×20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO_4 , filtered, and evaporated to dryness. The crude products were purified in a silica gel column for chromatographic purification, using hexane–ethylacetate (30:70) as the eluent, furnishing the pure chiral chalcogenocysteinols **2a–f**.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-hydroxy-3-(phenylselanyl)propane (2a). Physical state: white solid. Melting point: 46–47 °C. Yield: 69%. NMR ^1H (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.54$ (d, $J^1 = 6.0$ Hz, 2H), 7.26–7.25 (m, 3H), 5.06 (s, 1H), 3.87–3.78 (m, 1H), 3.75 (dd, $J^1 = 6.0$ Hz, $J^2 = 12.0$ Hz, 1H), 3.66 (dd, $J^1 = 6.0$ Hz, $J^2 = 12$ Hz, 1H), 3.16–3.04 (m, 2H), 1.42 (s, 9H) ppm. NMR ^{13}C (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.8, 132.9, 129.6, 129.2, 127.2, 79.8, 64.2, 52.2, 29.4,$

28.3 ppm. NMR ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3): $\delta = 251.845$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Se}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 354.0579, found: 354.0593.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-hydroxy-3-(4-tolylselanyl)propane (2b). Physical state: red oil. Yield: 50%. NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43$ (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 5.14 (s, 1H), 3.85–3.76 (m, 1H), 3.71 (dd, $J^1 = 4.0$ Hz, $J^2 = 8.0$ Hz, 1H), 3.63 (dd, $J^1 = 4.0$, $J^2 = 8$ Hz, 1H), 3.12–2.98 (m, 2H), 2.3 (s, 3H), 1.41 (s, 9H) ppm. NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6, 137.2, 133.2, 130.0, 125.9, 79.6, 64.0, 52.3, 29.8, 28.3, 21.1$ ppm. NMR ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3): $\delta = 244.449$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Se}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 368.0735, found: 368.0716.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-hydroxy-3-(2-methoxyphenylselanyl)propane (2c). Physical state: red oil. Yield: 35%. NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ (d, $J = 4$ Hz, 1H), 7.22–7.19 (m, 1H), 6.90–6.81 (m, 2H), 5.41 (s, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.75 (dd, $J^1 = 4$ Hz, $J^2 = 8.0$ Hz, 1H), 3.70–3.60 (m, 2H), 3.18–3.03 (m, 2H), 1.41 (s, 9H). NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.7, 155.7, 132.2, 128.1, 121.4, 118.6, 110.4, 79.4, 63.7, 55.9, 51.8, 28.2, 27.0$ ppm. NMR ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3): $\delta = 183.32$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Se}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 384.0685; found: 384.0723.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-(2-chlorophenylselanyl)-3-hydroxypropane (2d). Physical state: yellow oil. Yield: 42%. NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55$ –7.34 (m, 2H), 7.30–7.24 (m, 2H), 5.38 (s, 1H), 3.88–3.77 (m, 1H), 3.76 (dd, $J^1 = 8.0$ Hz, $J^2 = 12.0$ Hz, 1H), 3.64 (dd, $J^1 = 8.0$ Hz, $J^2 = 12.0$ Hz, 1H). 3.19–3.08 (m, 2H), 1.41 (s, 9H). NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6, 134.7, 131.0, 129.2, 127.1, 79.5, 66.2, 48.1, 31.3, 28.4$ ppm. NMR ^{77}Se (114 MHz, CDCl_3): $\delta = 194.89$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_3\text{Se}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 388.0189, found: 388.0199.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-hydroxy-3-(phenylthio)propane (2e). Physical state: white solid. Melting point: 49–50 °C. Yield: 69%. NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.31–7.27 (m, 2H), 7.21–7.17 (m, 1H), 5.16 (s, 1H), 3.85–3.73 (m, 2H), 3.67 (dd, $J^1 = 4.0$ Hz, $J^2 = 8.0$ Hz, 1H), 3.21–3.04 (m, 2H), 1.44 (s, 9H). NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.9, 135.6, 129.5, 128.9, 126.3, 79.8, 63.3, 51.8, 35.0, 28.3$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 306.1134, found: 306.1130.

(*R*)-2-*tert*-Butyl carbamoyl-1-hydroxy-3-(phenyltellanyl)propane (2f). Physical state: red oil. Yield: 56%. NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.76$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.31–7.26 (m, 1H), 7.22–7.16 (m, 2H), 5.09 (s, 1H), 3.86–3.73 (m, 1H), 3.72–3.60 (m, 2H), 3.19–3.05 (m, 2H), 1.43 (s, 9H). NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.7, 138.4, 129.3, 127.8, 111.7, 79.7, 65.3, 52.9, 28.3, 11.5$ ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Te}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$] 404.0746, found: 404.0501.

General procedure for the synthesis bis-chalcogen- β -amine 5a–p

Under an argon atmosphere, NaBH_4 (0.045 g, 1.2 mmol) was added to a solution of diorganyl dichalcogenide (0.054 g, 0.25 mmol) in THF (3.3 mL) at room temperature. Ethanol (1.1 mL) was added dropwise and the mixture was stirred for 10 min. After this, a solution of mesyl β -organochalcogenamine **3** in THF (3.0 mL) was added, and the resulting mixture was stirred at 80 °C for 2 h. The reaction was quenched with 10 mL of an NH_4Cl solution, and the aqueous layer was extracted with

CH₂Cl₂ (3.0 × 20 mL). The combined organic extracts were dried over MgSO₄, filtered and evaporated to dryness. The crude products were purified in a silica gel column for chromatographic purification, using hexane–ethyl acetate (5 : 95) as the eluent.

(R) 2-tert-Butylcarbamoyl-1-(phenylselanyl)-3-(phenylthio)propane (5a). Physical state: white solid. Melting point: 46–47 °C. Yield: 61%. NMR ¹H (600 MHz, CDCl₃): 7.50 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 6 Hz, 2H), 7.27–7.23 (m, 5H), 7.19–7.16 (m, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.04–3.94 (m, 1H), 3.29–3.18 (m, 2H), 3.13 (dd, *J*¹ = 6.0 Hz, *J*² = 12.0 Hz, 1H), 3.09 (dd, *J*¹ = 6.0 Hz, *J*² = 12.0 Hz, 1H), 1.39 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (151 MHz, CDCl₃): 154.8, 135.5, 132.8, 129.6, 129.2, 128.9, 127.1, 126.4, 79.5, 50.0, 38.0, 31.9, 28.2 ppm. NMR ⁷⁷Se (114 MHz, CDCl₃): δ = 248.55 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₀H₂₅NO₂SSe [M + Na⁺]: 446.0663, found: 446.0645.

2-tert-Butyl carbamoyl-1,3-bis(phenylselanyl) propane (5b). Physical state: white solid. Melting point: 46–47 °C. Yield: 83%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.53–7.44 (m, 5H), 7.25–7.19 (m, 5H), 4.83 (s, 1H), 4.04–3.96 (m, 1H), 3.25–3.15 (m, 2H), 3.09 (dd, *J*¹ = 4.0 Hz, *J*² = 8.0 Hz, 2H), 1.38 (s, 9H). NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 154.8, 132.8, 129.6, 129.1, 127.1, 126.9, 79.6, 50.5, 32.7, 28.2 ppm. NMR ⁷⁷Se (114 MHz, CDCl₃): δ = 257.30 ppm, 250.06 ppm, 242.66 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₀H₂₅NO₂Se₂ [M + Na⁺]: 494.0108, found: 494.0098.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(phenylselanyl)-3-(phenyltellanyl)propane (5c). Physical state: colorless oil. Yield: 40%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.74 (d, *J* = 4 Hz, 2H), 7.60–7.48 (m, 5H), 7.22–7.19 (m, 3H), 4.83 (s, 1H), 3.99–3.89 (m, 1H), 3.30–3.19 (m, 2H), 3.13 (dd, *J*¹ = 8.0 Hz, *J*² = 16.0 Hz, 2H), 1.44 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 155.0, 138.6, 133.0, 132.6, 130.85, 129.3, 129.2, 129.1, 127.8, 127.2, 126.9, 79.3, 51.1, 35.5, 28.3, 19.1 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₀H₂₅NO₂SeTe [M + Na⁺]: 544.0005, found: 544.0023.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(phenylthio)-3-(4-tolylselanyl)propane (5d). Physical state: red oil. Yield: 47%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.43–7.37 (m, 3H), 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.19–7.15 (m, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.79 (s, 1H), 4.01–3.83 (m, 1H), 3.26–3.13 (m, 2H), 3.12–3.07 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.42 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 154.7, 138.6, 132.9, 132.6, 130.9, 129.3, 129.2, 129.1, 127.8, 127.20, 126.9, 79.3, 51.1, 35.6, 34.5, 28.3, 19.1 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₂SSe [M + Na⁺]: 460.0820, found: 460.0848.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(phenylselanyl)-3-(4-tolylselanyl)propane (5e). Physical state: yellow oil. Yield: 45%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.27–7.20 (m, 5H), 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.79 (s, 1H), 4.04–3.89 (m, 1H), 3.25–3.05 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 1.38 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 154.8, 137.3, 133.4, 132.9, 130.0, 129.1, 127.1, 79.7, 51.1, 35.5, 33.1, 28.3, 21.0 ppm. NMR ⁷⁷Se (114 MHz, CDCl₃): δ = 248.63 ppm, 241.13 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₂Se₂ [M + Na⁺]: 508.0264, found: 508.0280.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(phenyltellanyl)-3-(4-tolylselanyl)propane (5f). Physical state: yellow oil. Yield: 50%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.29–7.24 (m, 1H), 7.21–7.15 (m, 2H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.77

(s, 1H), 4.03–3.83 (m, 1H), 3.25–3.00 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 1.38 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 154.7, 138.5, 138.6, 137.3, 133.5, 130.0, 129.2, 129.3, 127.9, 125.8, 111.6, 79.6, 51.4, 35.0, 28.1, 21.2, 15.3 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₂SeTe [M + Na⁺]: 558.0161, found: 558.0206.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl 1-(2-methoxyphenylselanyl)-3-(phenylthio)propane (5g). Physical state: yellow oil. Yield: 44%. NMR ¹H (600 MHz, CDCl₃): 7.46 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 7.30–7.23 (m, 4H), 7.19–7.16 (m, 1H), 6.88–6.83 (m, 2H), 5.09 (s, 1H), 4.05–3.96 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.34–3.23 (m, 2H), 3.12 (dd, *J*¹ = 6.0 Hz, *J*² = 12.0 Hz, 1H), 3.11–3.06 (m, 1H), 1.40 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (151 MHz, CDCl₃): 158.1, 154.9, 135.7, 133.2, 129.4, 129.5, 129.0, 128.6, 126.4, 126.3, 121.5, 110.6, 79.3, 56.1, 49.80, 38.2, 29.9, 28.1 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₃SSe [M + Na⁺]: 476.0769, found: 476.0774.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl 1-(2-methoxyphenylselanyl)-3-(phenylselanyl)propane (5h). Physical state: red oil. Yield: 43%. NMR ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7.57–7.50 (m, 2H), 7.47 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.28–7.23 (m, 4H), 6.92–6.85 (m, 2H), 5.08 (s, 1H), 4.12–4.05 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.37–3.19 (m, 2H), 3.12 (dd, *J*¹ = 8.0 Hz, *J*² = 16.0 Hz, 1H), 3.08 (dd, *J*¹ = 8.0 Hz, *J*² = 16.0 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (100 MHz, CDCl₃): 158.0, 154.8, 133.1, 132.6, 129.7, 129.7, 129.1, 128.5, 127.0, 121.5, 118.4, 110.5, 79.5, 55.7, 50.1, 35.6, 32.5, 28.2 ppm. NMR ⁷⁷Se (114 MHz, CDCl₃): δ = 250.21 ppm, 180.07 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₃Se₂ [M + Na⁺]: 524.0214, found: 524.0214.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(2-methoxyphenylselanyl)-3-(phenyltellanyl)propane (5i). Physical state: red oil. Yield: 50%. NMR ¹H (200 MHz, CDCl₃): 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.29–7.13 (m, 4H), 6.91–6.82 (m, 2H), 5.02 (s, 1H), 4.10–3.96 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.33–2.96 (m, 4H), 1.38 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 158.0, 154.8, 133.1, 132.7, 129.8, 129.1, 127.0, 121.50, 118.4, 111.8, 110.5, 79.2, 55.8, 50.3, 32.5, 28.0, 17.3 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₁H₂₇NO₃SeTe [M + Na⁺]: 574.0111, found: 574.0133.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(2-chlorophenylselanyl)-3-(phenylthio)propane (5j). Physical state: colorless oil. Yield: 44%. NMR ¹H (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.32–7.18 (m, 9H), 4.90 (s, 1H), 4.10–3.95 (m, 1H), 3.34–3.07 (m, 4H), 1.40 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 154.9, 135.4, 131.9, 130.4, 129.8, 129.6, 129.1, 128.7, 127.8, 127.4, 126.5, 79.7, 50.0, 38.2, 30.5, 28.3 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₀H₂₄ClNO₂SSe [M + Na⁺]: 480.0274, found: 480.0249.

(R)-2-tert-Butyl carbamoyl 1-(2-chlorophenylselanyl)-3-(phenylselanyl)propane (5k). Physical state: yellow oil. Yield: 47%. NMR ¹H (200 MHz, CDCl₃): 7.58–7.37 (m, 9H), 4.87 (s, 1H), 4.07–3.86 (m, 1H), 3.18–2.98 (m, 4H), 1.39 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 154.8, 132.9, 132.8, 132.6, 131.9, 129.6, 129.2, 129.1, 127.7, 127.3, 126.9, 126.5, 79.6, 50.3, 35.51, 32.7, 28.3 ppm. NMR ⁷⁷Se (114 MHz, CDCl₃): δ = 249.16 ppm, 243.55 ppm. HRMS-ESI: *m/z* calcd for C₂₀H₂₄ClNO₂Se₂ [M + Na⁺]: 527.9718, found: 527.9725.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(2-chlorophenylselanyl)-3-(phenyltellanyl)propane (5l). Physical state: red oil. Yield: 54%. NMR ¹H (200 MHz, CDCl₃): 7.63–6.94 (m, 9H), 4.77 (s, 1H), 4.15–3.77 (m, 1H), 3.35–2.83 (m, 4H), 1.41 (s, 9H) ppm. NMR ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 154.8, 138.6, 132.9, 132.0, 129.6, 129.3, 129.2, 127.9,

127.8, 127.3, 126.4, 111.3, 79.6, 50.9, 31.3, 28.3, 15.2 ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $C_{20}H_{24}ClNO_2SeTe$ [$M + Na^+$]: 577.9615, found: 577.9655.

2-tert-Butyl carbamoyl-1,3-bis(phenylthio)propane (5m). Physical state: white solid. Melting point: 63–64 °C. Yield: 65%. NMR 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 5H), 7.29–7.25 (m, 4H), 7.20–7.15 (m, 3H), 4.97 (s, 1H), 4.05–3.86 (m, 1H), 3.35–3.20 (m, 2H), 3.14 (dd, $J^1 = 4.0$ Hz, $J^2 = 8.0$ Hz, 2H), 1.40 (s, 9H) ppm. NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): 154.9, 129.6, 129.1, 126.3, 78.9, 49.7, 37.5, 28.1 ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $C_{20}H_{25}NO_2S_2$ [$M + Na^+$]: 398.1219, found: 398.1265.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl 1-(phenyltellanyl)-3-(phenylthio)propane (5n). Physical state: yellow oil. Yield: 68%. NMR 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.26–7.22 (m, 3H), 7.18–7.13 (m, 3H), 4.85 (s, 1H), 4.03–3.82 (m, 1H), 3.21–3.18 (m, 2H), 3.12 (dd, $J^1 = 8.0$ Hz, $J^2 = 16.0$ Hz, 1H), 3.04 (dd, $J^1 = 8.0$ Hz, $J^2 = 16.0$ Hz, 1H), 1.38 (s, 9H) ppm. NMR ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$): 154.7, 138.4, 135.5, 129.6, 129.2, 128.9, 127.7, 126.3, 111.4, 79.4, 50.6, 39.7, 28.2, 14.6 ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $C_{20}H_{25}NO_2STe$ [$M + Na^+$]: 496.0560, found: 496.0174.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(phenylselanyl)-3-(phenylthio)propane (5o). Physical state: colorless oil. Yield: 70%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.51–7.48 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 2H), 7.28–7.20 (m, 5H), 7.20–7.12 (m, 1H), 5.11–4.66 (m, 1H), 4.07–3.85 (m, 1H), 3.27–3.16 (m, 2H), 3.16–3.05 (m, 2H), 1.39 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 154.8, 135.5, 134.7, 132.8, 129.7, 129.1, 128.9, 127.1, 126.3, 99.9, 79.6, 50.2, 37.9, 31.8, 28.2 ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $C_{20}H_{25}NO_2S_2Se$ [$M + Na^+$]: 446.0663, found: 446.0691.

(S)-2-tert-Butyl carbamoyl-1-(2-chlorophenylselanyl)-3-(phenylselanyl)propane (5p). Physical state: colorless oil. Yield: 45%. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.58–7.46 (m, 2H), 7.48–7.38 (m, 1H), 7.37–7.28 (m, 1H), 7.26–7.16 (m, 3H), 7.16–7.06 (m, 2H), 4.88–4.86 (m, 1H), 4.07–3.95 (m, 1H), 3.31–3.17 (m, 2H), 3.13 (dd, $J^1 = 12$ Hz, $J^2 = 8$ Hz, 2H), 1.39 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 154.8, 132.9, 131.9, 130.4, 129.5, 129.2, 127.7, 127.3, 127.2, 79.5, 50.2, 32.7, 31.42, 28.3 ppm. HRMS-ESI: m/z calcd for $C_{20}H_{24}ClNO_2Se_2$ [$M + Na^+$]: 527.9718, found: 527.9747.

Computational details

Density Functional Theory was used to investigate the oxidation properties of some of the synthesized bis-chalcogen- β -amine compounds, namely, **5a**, **5b**, **5c**, **5h** and **5k**. The exchange and correlation interactions between the electrons in these systems were described by the hybrid B3LYP functional.²⁰ The atomic orbitals of all atoms were represented by the 6-31G(d) basis set, except for Te, for which an effective core potential LANL2DZdp basis set²¹ was used. The oxidation potentials were calculated following the steps of the Born–Harber cycle,²² which required the geometry optimization of the non-oxidized compounds as well as the calculation of their thermodynamic properties (Gibbs free energy) both in vacuum and in the appropriate

solvent medium. The acetonitrile solvent was simulated through the polarizable continuum model (PCM).²³ The Fc/Fc^+ oxidation potential was firstly calculated, and its value of 4.98 eV (regarding the Standard Hydrogen Electrode-SHE oxidation potential) was in good agreement with the experimental results. It was then used as a reference for the determination of the oxidation potentials of the bis-chalcogen- β -amine compounds. All quantum chemistry calculations were carried out using the Gaussian 09 code.²⁴ Molecular orbital plots were obtained using the open source Jmol code.²⁵

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge CAPES, CNPq (Ed. Universal 478054/2012-2, 443625/2014-0, Produtividade em Pesquisa 305104/2012-8, 312085/2014-1, Pesquisador Visitante-401397/2014-9, PNPd) for financial support. The calculations were performed using the computational facilities of CPAD/UFSM.

References

- 1 G. Muges, W. W. du Mont and H. Sies, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2125.
- 2 P. Vij and D. Hardej, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2012, **34**, 768.
- 3 C. W. Nogueira, G. Zeni and J. B. T. Rocha, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6255.
- 4 (a) I. B. Rosseti, C. Wagner, R. Fachineto, P. Taube Junior and M. S. Costa, *Mycoses*, 2011, **54**, 506; (b) S. Kumar, N. Sharma, I. K. Maurya, A. K. K. Bhasin, N. Wangoo, P. Brandao, V. Felix, K. K. Bhasin and R. K. Sharma, *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, **123**, 916.
- 5 (a) K. Huang, H. Liu, Z. Chen and H. Xu, *Atherosclerosis*, 2002, **162**, 137; (b) W. L. Stone, *Nutr. Res.*, 1988, **8**, 1061; (c) D. L. Klayman and H. H. Gunter, *Organoselenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York, 1973; (d) J. T. Rotruck, A. L. Pope, H. E. Ganther, A. B. Swanson, D. G. Afemanand and W. G. Hoekstra, *Science*, 1973, **179**, 588; (e) L. Flohé, E. A. Günzler and H. H. Schock, *FEBS Lett.*, 1973, **32**, 132; (f) R. J. Shamberger, *Biochemistry of Selenium*, Plenum Press, New York, 1983.
- 6 (a) V. S. Machado, N. B. Bottari, M. D. Baldissera, V. C. Rech, F. R. Ianiski, C. Signor, M. A. Rubin, E. P. Waczuk, C. I. Schwertz, R. E. Mendes, G. Camillo, F. F. Vogel, M. L. de laRue, V. M. Morsch, M. R. C. Schetinger, P. K. S. Frühauf and A. S. Da Silva, *Exp. Parasitol.*, 2016, **169**, 51; (b) C. F. Barbosa, A. A. Tonin, A. S. Da Silva, M. I. Azevedo, D. U. Monteiro, E. P. Waczuk, T. Duarte, C. Hermes, G. Camillo, F. F. Vogel, L. Faccio, P. T. Tonin, P. Wolkmer, M. R. Leal, M. M. M. F. Duarte, R. N. Moresco, S. T. A. Lopes and M. L. De laRue, *Parasitology*, 2014, **141**, 1761; (c) G. Ghisleni, L. O. Porciuncula, H. Cimarosti, J. B. T. Rocha, C. G. Salbego and D. O. Souza, *Brain Res.*, 2003, **986**, 196.
- 7 D. Plano, D. N. Karelia, M. K. Pandey, J. E. Spallholz, S. Amin and A. K. Sharma, *J. Med. Chem.*, 2016, **59**, 1946.

- 8 C. S. Victoria, M. Radatz, R. G. Sachini, D. Jacob, L. Alves, G. Savegnago, A. S. Perin, W. P. Motta, E. J. Silva and E. J. Lenardão, *Food Control*, 2012, **23**, 95.
- 9 J. Q. Wu, T. R. Kosten and X. Y. Zhang, *Prog. Neuro-Psychopharmacol.*, 2013, **46**, 200.
- 10 (a) S. Bandleali and J. Farmer, *Curr. Atheroscler. Rep.*, 2012, **14**, 101; (b) F. Violi, F. Micheletta and L. Iuliano, *Eur. Heart J. Suppl.*, 2002, **4**, B17.
- 11 V. Lobo, A. Patil, A. Phatak and N. Chandra, *Pharmacogn. Rev.*, 2010, **4**, 118.
- 12 B. Halliwell, *Biochem. Soc. Symp.*, 1995, **61**, 73.
- 13 S. Kumar, J. Yan, J. Poon, V. P. Singh, X. Lu, M. K. Ott, L. Engman and S. Kumar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3729.
- 14 (a) J. I. Rossato, L. A. Ketzer, F. B. Centuriao, S. J. N. Silva, D. S. Ludtke, G. Zeni, A. L. Braga, M. A. Rubin and J. B. T. Rocha, *Neurochem. Res.*, 2002, **27**, 297; (b) F. C. Meotti, E. C. Stangherlin, G. Zeni, C. W. Nogueira and J. B. T. Rocha, *Environ. Res.*, 2004, **94**, 276; (c) R. M. da Rosa, B. C. Piccoli, F. D'A. da Silva, L. Dornelles, J. B. T. Rocha, M. S. Sonego, K. R. Begnini, T. Collares, F. K. Seixas and O. E. D. Rodrigues, *Med. Chem. Commun.*, 2017, **8**, 408; (d) D. Souza, D. O. C. Mariano, F. Nedel, E. Schultze, V. F. Campos, F. Seixas, R. S. Silva, T. S. Munchen, V. Ilha, L. Dornelles, A. L. Braga, J. B. T. Rocha, T. Collares and O. E. D. Rodrigues, *J. Med. Chem.*, 2015, **58**, 3329.
- 15 G. I. Giles, F. H. Fry, K. M. Tasker, A. L. Holme, C. Peers, K. N. Green, L.-O. Klotz, H. Sies and C. Jacobs, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 4317.
- 16 (a) J. S. S. Neto, B. A. Iglesias, D. F. Back and G. Zeni, *Adv. Synth. Catal.*, 2016, **358**, 3572; (b) J. G. Leal, A. C. Sauer, J. C. P. Mayer, S. T. Stefanello, D. F. Gonçalves, F. Soares, B. A. Iglesias, D. F. Back, O. E. D. Rodrigues and L. Dornelles, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 5875.
- 17 P. H. Menezes, S. M. Gonçalves, F. Hallwass, R. O. Silva, L. W. Bieber and A. M. Simas, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1604.
- 18 A. L. Braga, L. A. Wessjohann, P. S. Taube, F. Z. Galetto and F. M. de Andrade, *Synthesis*, 2010, 3131.
- 19 G. I. Giles, F. H. Fry, K. M. Tasker, A. L. Holme, C. Peers, K. N. Green, L.-O. Klotz, H. Sies and C. Jacobs, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 4317.
- 20 A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **38**, 3098; C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785.
- 21 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **87**, 270.
- 22 L. E. Roy, E. Jakubikova, M. G. Guthrie and E. R. Batista, *J. Phys. Chem.*, 2009, **113**, 6745.
- 23 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999.
- 24 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 25 Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.

ANEXO B – OPTICAL AND REDOX PROPERTIES OF CHLOROPHYLL AND CORROPHYLL MOLECULES: A THEORETICAL STUDY

Abstract

Tetrapyrrolic macrocycles are well known photosensitizers, absorbing light in the ultraviolet and visible region. The quantum efficiency of these naturally occurring compounds in optical processes, and the possibility of altering their behavior by modifying its constituent features, make them promising candidates for applications as Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) and photocatalytic reactions. The time-dependent density-functional theory has been used to study the optical and redox properties of chlorophyll and corrin-related molecules (corrophyll). The influence of the substituents and metallic atoms in their properties have been investigated. Our results show that the corrophyll molecules have much lower reduction potentials than chlorophyll. The optical absorbance spectra of corrophyll without a metallic atom at their central rings shows a significant blue-shift, as compared to their chlorophyll counterparts. The presence of Co(I) ion species at the corrophyll central ring leads to oxidation potentials below than that of water, which puts corrophyll ahead of traditional chlorophyll pigments as photocatalysts. We show that the substituents and the ions conjugated to the macrocycles play an important role in this phenomena. These findings show the great potential of tuning the spectroscopic and reactive properties of tetrapyrrole macrocycles for applications in photocatalysis and optoelectronic devices, while keeping their essential structural features intact.

Optical and Redox Properties of Chlorophyll and Corrophyll Molecules: A Theoretical Study

Andressa C. Bevilacqua, Mateus H. Köhler,* and Paulo C. Piquini†

*Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil and
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, Brazil*

Bernardo A. Iglesias

*Laboratório de Bioinorgânica e Materiais Porfirínicos, Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil*

(Dated: June 12, 2018)

Tetrapyrrolic macrocycles are well known photosensitizers, absorbing light in the ultraviolet and visible region. The quantum efficiency of these naturally occurring compounds in optical processes, and the possibility of altering their behavior by modifying its constituent features, make them promising candidates for applications as Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) and photocatalytic reactions. The time-dependent density-functional theory has been used to study the optical and redox properties of chlorophyll and corrin-related molecules (corrophyll). The influence of the substituents and metallic atoms in their properties have been investigated. Our results show that the corrophyll molecules have much lower reduction potentials than chlorophyll. The optical absorbance spectra of corrophyll without a metallic atom at their central rings shows a significant blue-shift, as compared to their chlorophyll counterparts. The presence of Co(I) ion species at the corrophyll central ring leads to oxidation potentials below than that of water, which puts corrophyll ahead of traditional chlorophyll pigments as photocatalysts. We show that the substituents and the ions conjugated to the macrocycles play an important role in this phenomena. These findings show the great potential of tuning the spectroscopic and reactive properties of tetrapyrrole macrocycles for applications in photocatalysis and optoelectronic devices, while keeping their essential structural features intact.

I. INTRODUCTION

The increasing global energy demand, and the environmental concerns about the extensive use of fossil fuels has led the research on renewable energies to an unprecedented level of importance. Hydrogen is now recognized as one of the most promising material for clean fuel cells [1].

Producing H_2 from water depends on the efficient photon energy conversion into electron-hole pairs by materials with an energy gap between 1.8 to 2.4 eV, and energy levels supporting the breakdown reaction of the water molecule [2]. Besides, the water dissociation rate must be faster than any concurrent recombination process, and the material must be stable in aqueous environment under illumination [3]. To find materials that satisfy all these requirements and are at the same time cheap and nondegradable is a scientific and technological challenge.

Several organic [4–6] and inorganic [7, 8] materials have been proposed as energy-harvesting materials for water splitting purposes. Macrocycles derivatives have been widely used as photosensitizers in artificial photosynthetic systems, mostly because these naturally occurring pigments (such as porphyrins and chlorins) play major roles in various biological processes, being hence referred as the “pigments of life” [9]. In these field, porphyrin compounds form a very important class of

18 π -electron conjugated macrocycles exhibiting unique catalytic/electrocatalytic, photochemical and photophysical properties [10]. The porphyrin macrocycles has been used as functional building blocks in supramolecular chemistry and nanotechnology [11], catalysis [12], and sensors [13]. Recently, improved synthesis methods have facilitated the production of similar macrocycles. Other sensitizers as corroles [14], phthalocyanines [15], and structural porphyrin analogues [16] have also been exploited.

Another challenge lies in the use of porphyrinic compounds that strongly absorb in the near-UV, visible and near-infrared region of the spectrum. Interestingly, chlorins (pyrrole reduced position) are expected to intensely absorb in this spectrum range [17]. The magnesium-containing chlorins are called chlorophylls, and are the central photosensitive pigment in chloroplasts. On the other hand, corrin is a heterocyclic compound, being the central macrocycle of vitamin B_{12} [18]. All these porphyrinoid derivatives have *meso* and β -pyrrole positions, which allow the addition of substituents, enabling the tailoring of the spectrum for photosensitive applications [19].

The synthesis of tetrapyrrolic macrocycles have been widely investigated in last decades, however their photophysical properties remain an open subject, largely unexplored and poorly understood. Investigation of these properties is crucial for the potential use of those compounds as sensors [20], light-harvesting molecules [14], in photodynamic therapy [21], as well as to a deep understanding of water splitting processes for hydrogen evo-

* mateuskohler@gmail.com

† paulo.piquini@ufsm.br

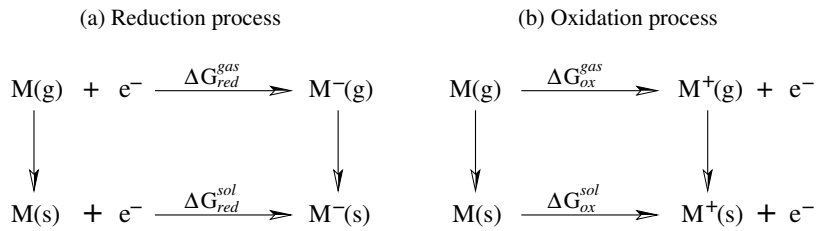


FIG. 1. Thermodynamic cycles used to calculate (a) reduction and (b) oxidation potentials.

lution. To comprehend the vastitude of the possibilities in exploring the photophysical properties of tetrapyrrolic macrocycles one must take into account the enormous number of different substituents that can bind at all their *meso* and β -pyrrole positions. Experimental studies trying to investigate the inherent complexity of this subject will necessarily be restricted, due to the huge number of different compounds as well as the time and technical difficulties involved.

Computational physical chemistry offers an attractive alternative to experiment, allowing the study of many compounds that otherwise would be neglected. Density Functional Theory (DFT) has proved to be a powerful tool in providing a range of reliable results for several important catalytic reactions in environmental and industrial chemistry [22]. Furthermore, the combination of DFT and the continuous solvation model has been used to successfully predict potential redox reactions in solution [23].

In this work we use DFT to study the optical and the oxidation and reduction properties of the photosensitive macrocycle chlorophyll and the structure obtained by substituting the chlorin ring by the corrin one. We have also considered the influence of a Mg(II) ion at the chlorin and a Co(I) ion at the corrin central cavities. The molecule with a corrin ring will be hereafter called *corrophyll*. Our results show these molecules to present optical response and redox potential suitable for hydrogen evolution reactions (HER) depending on the substituents coupled to the macrocycle rings.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

The Density Functional Theory has been used to study the electronic and optical properties of porphyrinoids (chlorin and corrin) with metal atoms (Mg and Co) and chlorophyll substituents. The exchange and correlation potentials have been described using the hybrid B3LYP functional [24, 25], while the molecular orbitals have been represented by linear combinations of the 6-31G(d,p) split valence atomic basis set [26]. All calculations have been done using the Gaussian 09 package [27].

Atomic coordinates were initially obtained from the crystallographic data for chlorophyll-*a* [28]. The struc-

ture was then fully optimized using conjugated gradient techniques. The stability of the minimum energy structure was checked through a 5000 steps ab-initio molecular dynamics simulation, with a time step of 0.1 fs, and a temperature of 300 K [29, 30]. The structure remains almost unchanged along the MD run. The optimized structure was then used to build the chlorophyll-*b*, and the corrin derivatives, which were also fully optimized. The obtained geometries were verified to have only real infrared frequencies. The optical spectra of the molecules were calculated at these optimized geometries through time-dependent DFT (TD-DFT) [31].

The polarizable continuum model (PCM) [32, 33] was employed in order to calculate the molecular properties in polar (acetonitrile) as well as in the nonpolar (dichloromethane) solvents, at the gas phase geometries.

The calculation of the oxidation and reduction potentials of the studied molecules can be done using the Born-Haber (BH) cycle. It requires the evaluation of the molecular properties both in gas and solution phases [34]. A schematic view of the BH cycle is depicted in Figure 1.

Using the thermodynamic BH cycle, the reduction and oxidation potentials in the solution phase can be calculated by [35]:

$$E^0 = \frac{-\Delta G_{sol}^{red/ox}}{nF} - E_{SHE}, \quad (1)$$

where $-\Delta G_{sol}^{red/ox}$ is the free energy for reduced/oxidized species, n is the number of electrons involved in the reaction of interest (here $n = 1$), F is the Faraday constant ($F = 23.061 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) and E_{SHE} is the potential of the reference electrode (Standard Hydrogen Electrode - SHE) [36].

The experimental results for oxidation and reduction potentials depend on the solvent and the reference electrodes. Previous theoretical DFT studies [23, 37, 38] have shown to be capable to suitably treat these dependencies, leading to estimations for the oxidation and reduction potentials, at different solvents and reference electrodes, that are in good agreement with the experimental findings.

Eight different photosensitive molecules have been investigated in this work, depending on the porphyrinic rings (chlorin and corrin), the substituents at the *meso* and β -pyrrole positions as well as on the metal atom at

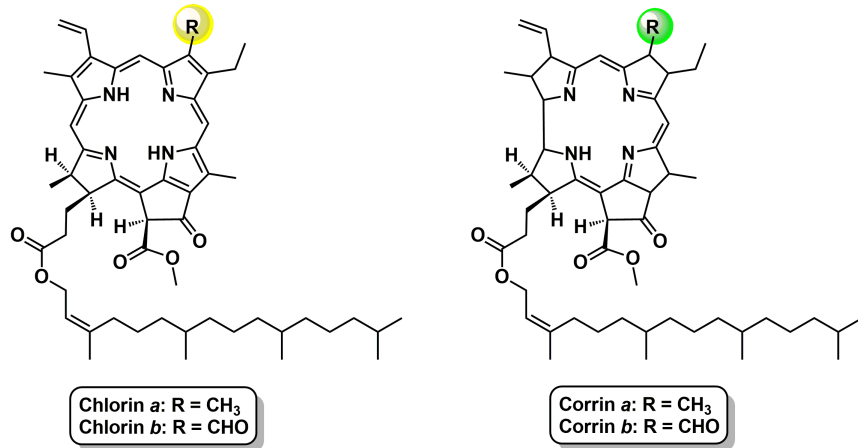


FIG. 2. Molecular structure of (a) chlorin and (b) corrin rings with substituents.

the central cavity, as shown in Figure 2. The molecules with a chlorin ring are the well known chlorophyll *a*, chlorophyll *b* (with a Mg atom at the central cavity), and the pheophytin *a* and *b* (with no Mg atom) [39]. The other four molecules are those obtained by substituting the chlorin by a corrin ring.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic absorption spectra

Tetrapyrrolic macrocycles have been widely used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells [40, 41]. The absorption features in the near-UV, visible and near-IR region of the solar spectrum are of fundamental importance for the use of these materials as efficient photocatalysts.

Figure 3 shows the absorption spectra for the chlorophyll *a* (Chl-*a*-Mg) and *b* (Chl-*b*-Mg), and for these same molecules without the Mg (Chl-*a*, and Chl-*b*) atom coordinated in the macrocycle ring. Let us first consider the cases where the Mg(II) species are present in the molecules. For these cases the main peaks of the Soret and Q-bands of Chl-*a*-Mg are found at 373 nm and 579 nm, respectively. The equivalent band peaks for the Chl-*b*-Mg are located at 406 nm and 565 nm. Actually, Figure 3 shows that there are two close peaks at the Soret bands, one at 373 nm and another at 393 nm for Chl-*a*-Mg, and at 406 nm and 421 nm, for Chl-*b*-Mg. There is still a small absorption peak for the Q-band of Chl-*a*-Mg, located at 537 nm. The energy difference between the main peaks of the Soret and Q-bands is smaller for the Chl-*b*-Mg (0.86 eV, or 159 nm) than for the Chl-*a*-Mg (1.25 eV, or 206 nm), which is in agreement with experimental observations [42]. Both bands are blue-shifted when compared to the spectra embedded in protein matrices, as expected [42]. Nielsen's group reported experimental and theoretical results for the Soret [42] and

TABLE I. Soret and Q absorption bands of Chlorophyll *a* and *b*, in nm.

	Soret band		Q-band	
	Chl- <i>a</i>	Chl- <i>b</i>	Chl- <i>a</i>	Chl- <i>b</i>
Theory (this work)	373	406	579	565
Theory [42, 43]	358	378	608	582
Experimental [42, 43]	405	413	642	626

Q [43] bands of Chl-*a*-Mg and Chl-*b*-Mg. Their theoretical results for the Soret bands are 358 nm and 378 nm, for Chl-*a*-Mg and Chl-*b*-Mg, respectively, while their experimental observations for these same peaks are 405 nm and 413 nm. Concerning the Q-bands, their theoretical results are 608 nm for Chl-*a*-Mg and 582 nm for Chl-*b*-Mg, whereas the experimental findings are 642 nm and 626 nm, for Chl-*a*-Mg and Chl-*b*-Mg, respectively. These results are summarized in Table I. The Soret-band maxima found in our study are closer to the experimental values, while the Q-band maxima obtained by Nielsen and co-workers [42, 43] better reproduces their own experimental findings. This set of spectroscopic data reveals a good agreement between the results obtained in our work and recent experimental and theoretical findings.

The absence of the Mg atoms in the central cavity of Chl-*a* and Chl-*b* is seen to be not so significant for the electronic absorption spectra of Chl-*a* and Chl-*b*. The main consequences are related to the difference between the electronic transitions in the Soret band. For Chl-*a* the two peaks in the Soret band become closer in wavelength, resulting in just one peak at 382 nm, considering a broadening of 15 nm used in the lorentzian fit of the theoretical electronic absorption spectra. For the Chl-*b*, no expressive differences are observable at the Soret band, with a small red shift (6.64 nm) of the Q-band that is now located at 571 nm.

The low energy Q-bands ($550 < \lambda < 600$ nm) are asso-

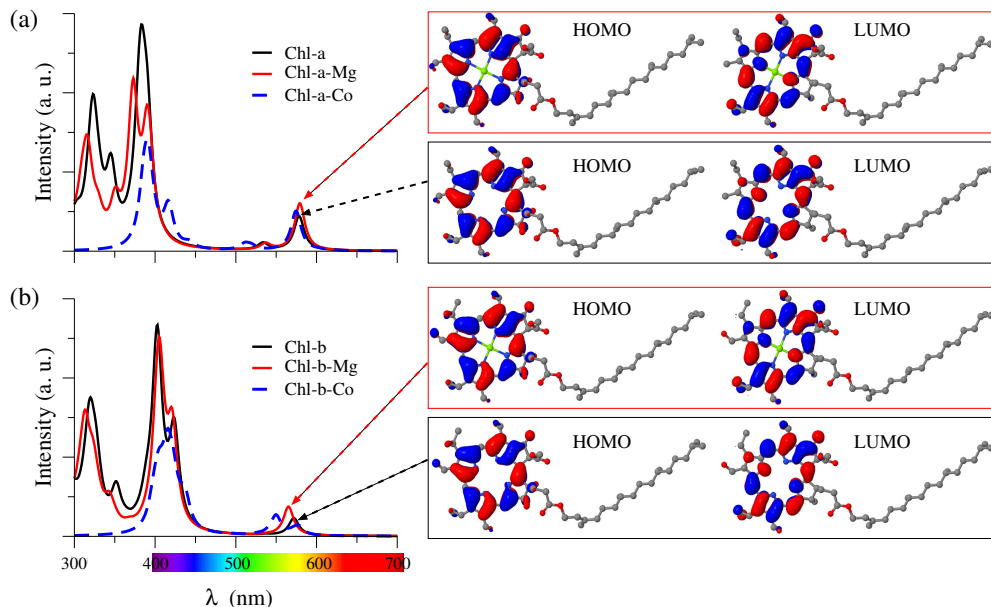


FIG. 3. Absorption spectra for chlorophyll (a) with CH_3 (type *a*) and (b) with CHO (type *b*) substituents. The red lines both in the spectra and defining the boxes of the molecular orbitals stand for the specimen with a magnesium(II) ion inside the chlorin ring, while black lines refer to the free base. Blue dashed lines refer to the Co atom coordinated in the chlorin ring.

ciated to HOMO (highest occupied molecular orbital) \rightarrow LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) electronic transitions, see Figure 3. The higher energy Soret bands cannot be simply represented by a unique transition between two specific molecular orbitals (a description of the levels involved in these electronic transitions can be found in the Supporting Information). These results are in agreement with previous theoretical [44] and experimental [45] studies.

In Figure 4 we show the optical absorbance spectra for corrophyll type *a* (Cor-a) and type *b* (Cor-b). A Co atom was used as the metallic ion in the central cavity of the corrin ring, leading to what will be called Cor-a-Co, and Cor-b-Co molecules. In our calculations, the singlet state has been found to be 0.19 eV more stable than the triplet state for both the Cor-a-Co and the Cor-b-Co molecules.

So far we have studied chlorophyll-like structures with Mg ion coordinated in the macrocycle ring. In order to allow a fair comparison of the absorbance between the chlorophyll and corrophyll macrocycles, we have introduced a Co atom coordinated in the chlorin ring. Despite the fact that these structures are experimentally acquired with these very characteristic metal ions inside the ring [46–48], in Figure 3 we can observe that the substitution of Mg^{2+} for Co^{2+} inside the chlorin (types *a* and *b*) ring does not significantly affect the position of the peaks in the absorption spectra.

Compared with chlorophyll compounds, the Q-bands of Cor-a-Co and Cor-b-Co molecules show a red shift, with two peaks at 651 and 581 nm for Cor-a-Co, and at 650 and 594 nm for Cor-b-Co, with almost the same intensity. For the Chl-b-Co, this second peak is too weak,

do not appearing in the spectrum of Figure 3. The Soret bands of Cor-a-Co and Cor-b-Co show two intense peaks, which are blue-shifted as compared to the Soret bands in Chl-a-Co and Chl-b-Co. Furthermore, several low intensity peaks of lower energies appear in the spectrum. This effect can be related to the lower symmetry assumed by corrin rings when compared to chlorophyll-type structures [49]. These shifts in the Soret and Q-bands will increase the energy difference between these two set of bands, as compared to the Chl-based molecules. The largest Soret-Q energy difference is 1.43 eV (279 nm) for Cor-a-Co, and 1.46 eV (282 nm) for Cor-b-Co, remaining larger in the type *b* molecule, as was the case for the Chl-based molecules. It is important to note, however, that the difference between the Chl and Cor structures remains sharp, regardless of the central ion used in the simulations.

For the Cor-a and Cor-b molecules a significant blue shift in both Soret and Q-bands is observed, as compared to the cases with a Co atom at the central cavity. The Q-band is represented by one intense peak at 454 nm for Cor-a, and 455 nm for Cor-b, in the high energy limit of the visible spectrum, being almost independent of the substituents present at R position in Figure 2. The most intense peak of the Soret bands is located at 297 nm for Cor-a, and 292 nm for Cor-b, in the ultraviolet region. The Soret-Q difference is 1.44 eV (157 nm) and 1.52 eV (163 nm) for Cor-a and Cor-b, respectively. It shows that the presence of a Co atom in the Cor-based molecules produces an important red shift in the Soret and Q bands, with a greater wavelength separation between the more intense peaks in the two bands. More details about the

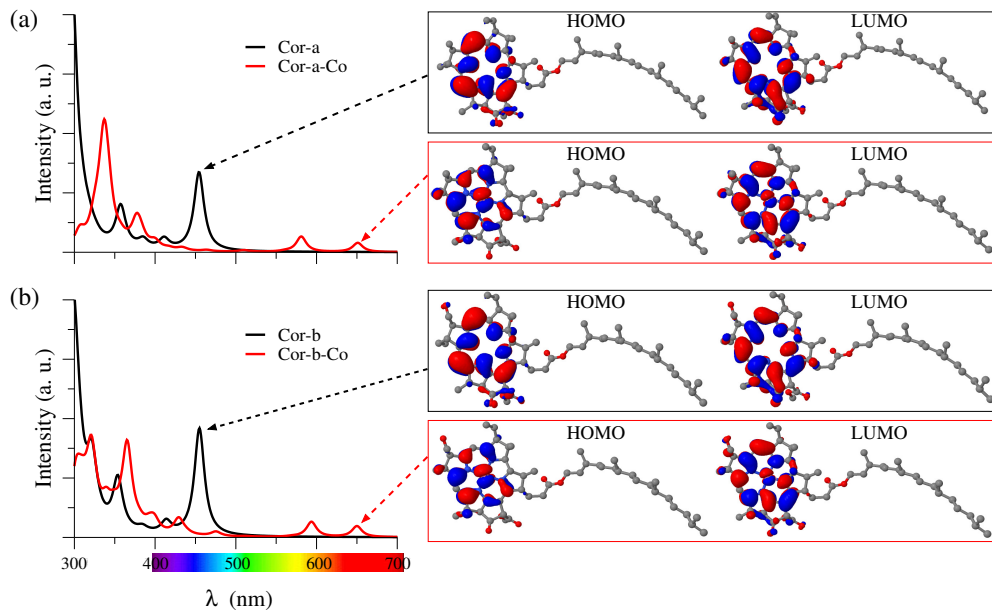


FIG. 4. Absorption spectrum for (a) Cor-a (with CH_3 as substituent) and (b) Cor-b (with COH). Red line stands for the cobalt ion inside the corrin ring, while black line refers to the empty ring.

electronic transitions of the Cor-based molecules can be found in the Supporting Information.

The electronic structure of a material is closely related to their electronic absorption spectra. In Figure 5 we show the total and the projected density of states (DOS) for all the molecules. There are remarkable differences between chlorophyll-type and corrophyll systems. For instance, the presence of a metallic ion inside the chlorin ring do not affect the band gap of the molecule, leading to very similar total DOS. On the other hand, the metallic ion introduces electronic states on the top of the valence shell of both the Cor-a and Cor-b DOS. In fact, in Figure 4 we have observed the rise of two electronic excitation peaks at the Q-band due to the Co atom. Therefore, the electronic levels induced by the metallic ion have profound effects on the optical properties of the corrophyll. This phenomena is useful to modulate the optical absorption range of these molecules. Additionally, the corrophyll DOS is not affected by the introduction of different substituents.

B. Oxidation and reduction potentials

Chlorophyll is well known as a key component in the strategy of plants of using solar energy to produce glucose and O_2 from H_2O and CO_2 [50]. Important to this task is the chlorophyll's capacity to absorb sun light in the visible and UV ranges. This fact sheds light to the potential of tetrapyrrolic macrocycles as candidate systems for photocatalytic water splitting for H_2 evolution reaction. Some conditions must be fulfilled by these candidate molecules: (i) their reduction potential must be

more negative than that of water; (ii) their oxidation potential must be more positive than that of water; (iii) the difference between their reduction and oxidation potentials must be larger than 1.23 V. Relatively to the standard hydrogen electrode (SHE) the water reduction and oxidation potentials are -0.47 V and +0.82 V, respectively [51].

The oxidation and reduction potentials of the porphyrinoid systems are susceptible to change according to the substituents attached in the meso, and β -pyrrole positions, the metal atom in the central cavity, and also to the possible modifications in the central aromatic ring chemical structures (heteroatoms in the ring positions). This variability can be used to tune their redox potentials in order to satisfy the requirements for the HER.

As shown in Table II, the oxidation and reduction potentials of Cor-a and Cor-b are markedly different from those of Chl-a and Chl-b, i.e., the changes in the ring structure directly affect the redox potentials. For the molecules without a metal ion at the central ring the oxidation and reduction potentials of the Cor molecules are lower than those for the Chl by ~ 0.3 and ~ 0.8 V, respectively.

The binding of metallic atoms at the Cor and Chl central rings have different impacts on the redox potentials of these molecules. The reduction potentials of Cor-a-Co and Cor-b-Co, and of Chl-a-Mg and Chl-b-Mg are slightly lower than when the metal atoms are absent. For these cases, the reduction potentials are lowered by values varying from 0.02 to 0.10 V (see Table II). The same lowering behavior is seen for the oxidation potential when the Mg atom is introduced in the Chl-a and Chl-b molecules, which can be assigned to the great elec-

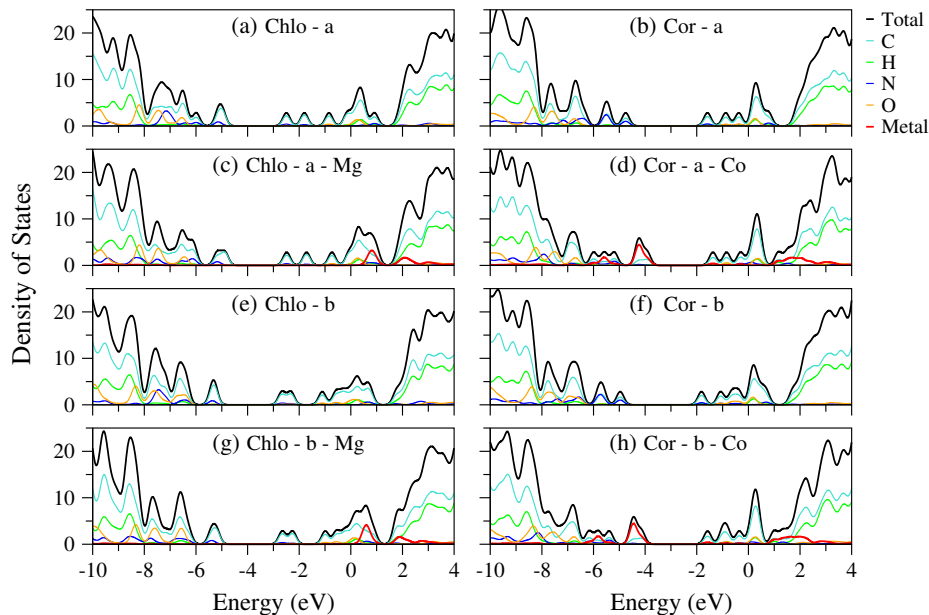


FIG. 5. Total DOS (black line) and PDOS for the different chemical species present in chlorophyll and corrophyll structures. Red line stands for the metallic ion inside the corrin and the chlorin ring.

TABLE II. Oxidation and reduction potentials of chlorophyll and corrophyll (*a* and *b*) in acetonitrile and dichloromethane solvents.

	acetonitrile			dichloromethane		
	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)			(V vs. SHE)		
Chl-a	0.42	-1.59	2.02	0.58	-1.66	2.25
Chl-b	0.59	-1.23	1.82	0.76	-1.28	2.04
Cor-a	0.12	-2.26	2.38	0.27	-2.36	2.64
Cor-b	0.32	-2.18	2.50	0.48	-2.26	2.75
Chl-a-Mg	0.25	-1.65	1.91	0.43	-1.71	2.14
Chl-b-Mg	0.35	-1.33	1.69	0.55	-1.37	1.92
Cor-a-Co	1.37	-2.23	3.61	1.38	-2.32	3.71
Cor-b-Co	1.25	-2.21	3.46	1.27	-2.28	3.56

tropositivity of magnesium ions and full shell electrons species. However, a completely different situation is observed for the oxidation potentials of Cor-a and Cor-b. The presence of a Co(I) ion at the central ring increases the oxidation potentials by values varying from 0.79 to 1.25 V.

The type *a* and type *b* substituents at the β -pyrrole position (R in Figure 2) differ by their capacity to exchange electrons with the host Cor and Chl molecules. In the type *a* molecules, the substituent is methyl (CH₃) group that is known for its ability to donate electrons, while for type *b* molecules the substituent is a formyl (CHO) group, which is a characteristic carbonyl electron acceptor group. As can be observed in Table II, there

are clear differences between the oxidation and reduction potentials of Chl-a and Chl-b as well as between Cor-a and Cor-b. The exchange of substituents from type *a* to type *b* increases the oxidation and reduction potentials of Chl-based molecules both with and without a Mg atom, i.e., the donor substituents tend to lower oxidation and reduction potentials, which is in agreement with a previous work by Foletto et al. [52]. The same behavior is observed for the Cor-based molecules without the Co(I) ion at their central rings. The exception is again the Cor-based molecules with a Co(I) ion. There is a lowering of the oxidation potentials by changing the type *a* by the type *b* substituent, probably due to the strong influence exerted by the Co(I) ion, which can not be counterposed by the substituent effect that would be expected to lower the oxidation potentials. The magnitude of the changes on the redox potentials due to the substituent effect vary from 0.02 to 0.34 V.

Finally, the influence of solvents with higher (acetonitrile - ACN) and lower dielectric constants (dichloromethane - DCM) on the reduction and oxidation potentials have been investigated. An illustration of the solvent effect in the oxidation-reduction gap can be visualized in Figure 6. It is observed that the redox potentials are not strongly altered by the change in the polarity of the solvent, with the magnitudes of the changes varying from 0.01 to 0.20 V, which is in good agreement with previous studies [53]. Our results are in agreement with Tsierkezos et al. [54], which have showed that the difference between the oxidation and reduction potentials of a given molecule tend to be higher for solvents with lower dielectric constant, i.e. DCM > ACN.

The interplay of all these factors affecting the redox

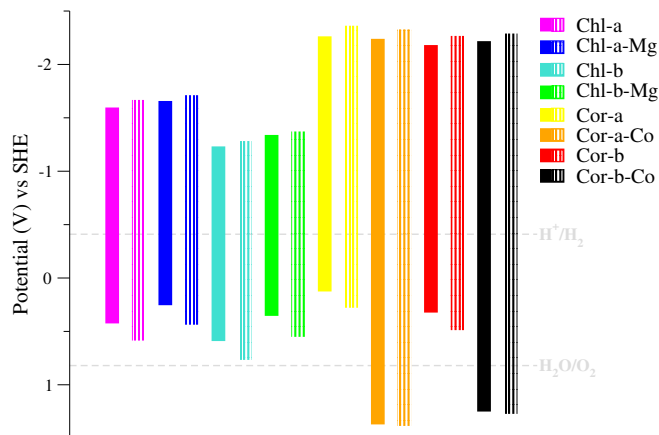


FIG. 6. Schematic representation of the reduction and oxidation potentials for the studied molecules. Solid bars stand for acetoneitrile solvent, while hatched bars refer to dichloromethane.

potentials of Chl- and Cor-based molecules lead to the oxidation and reduction potentials that are summarized in Table II and displayed in Figure 6, where the water redox potentials, measured relatively to the SHE, are also shown. From Figure 6 it is seen that the Chl-b molecules, independently of having or not the Mg atom at the central ring, will give the lowest reduction potentials (-1.23 V), closest to that of water. Concerning the oxidation potentials, it is clearly seen from Figure 6 that the highest values will be provided by the Cor-a-Co and Cor-b-Co molecules, which will be ~ 0.5 V far from the water oxidation potential, therefore suitable for the water breaking reaction. It is important to note the possibility of tuning these molecules redox range only by introducing metallic ions or adding acceptor/donor substituents, allowing for the photo-induced hydrogen evolution.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

First principles density-functional theory has been used to study the optical and redox properties of

tetrapyrrolic macrocycles Chl-a(-Mg), Chl-b(-Mg), Cor-a(-Co), and Cor-b(-Co). The influence of chemical structure of the central ring, different substituents, and the presence of a central metal ion are analyzed. It is found that the Co(I) ion at the central ring of the corrophyll changes considerably both absorbance and redox properties of these molecules. The optical absorbance spectrum of Cor-a-Co and Cor-b-Co shows a strong blue-shift, with the Q band changing by ~ 1 eV (~ 200 nm). The oxidation potentials of Cor-a-Co and Cor-b-Co is substantially higher than when the metal Co atom is missing, making them ~ 0.5 V higher than the water oxidation potential. The Chl-b and Chl-b-Mg molecules show the higher reduction potentials among all the samples, being hence at least 1.23 V from the water reduction potential. All results indicate the susceptibility of corrin and chlorin-based molecules to modifications and addition of substituents, paving the way for a search of substituents that may improve their redox potentials and broaden their chances as efficient photocatalysts. It allows for a promising tune of the optical properties of synthetic tetrapyrrole macrocycles for important optoelectronic and photocatalytic applications.

SUPPORTING INFORMATION

The Supporting Information is available free of charge on the AIP Publications website. File (pdf) containing details of the molecular orbitals involved in the electronic transitions of the absorption spectra.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Brazilian agencies CAPES and CNPq for financial support, CENAPAD-SP and CPAD-UFSM for the computer time.

-
- [1] G. Frenette and D. Forthoffer, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3578 (2009).
 - [2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. McKone, S. Boettcher, Q. Mi, E. Santori, and N. Lewis, *Chem. Rev.* **110**, 6446 (2010).
 - [3] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. Sorrell, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 991 (2002).
 - [4] N. S. Bobbitt, J. Chen, and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **120**, 27328 (2016).
 - [5] T. Hasobe, H. Sakai, K. Mase, K. Ohkubo, and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 4441 (2013).
 - [6] A. L. A. Parussulo, B. A. Iglesias, H. E. Toma, and K. Araki, *Chem. Commun.* **48**, 6939 (2012).
 - [7] A. C. Bevilacqua, M. H. Köhler, S. Azevedo, and R. J. Baierle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 5629 (2017).
 - [8] C. Chowdhury, S. Karmakar, and A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **121**, 7615 (2017).
 - [9] A. R. Battersby, C. J. R. Fookes, G. W. J. Matcham, and E. McDonald, *Nature* **285**, 17 (1980).
 - [10] W. Auwarter, D. Ecija, F. Klappenberger, and J. V. Barth, *Nature Chemistry* **7**, 105 (2015).
 - [11] M.-J. Cheng, Y. Kwon, M. Head-Gordon, and A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **119**, 21345 (2015).

- [12] S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, and C. J. Chang, *Science* **349**, 1208 (2015).
- [13] Y. Ding, W.-H. Zhu, and Y. Xie, *Chem. Rev.* **117**, 2203 (2017).
- [14] H. Lei, C. Liu, Z. Wang, Z. Zhang, M. Zhang, X. Chang, W. Zhang, and R. Cao, *ACS Catalysis* **6**, 6429 (2016).
- [15] M. Ince, J.-H. Yum, Y. Kim, S. Mathew, M. Gratzel, T. Torres, and M. K. Nazeeruddin, *J. Phys. Chem. C* **118**, 17166 (2014).
- [16] T. Sarma and P. K. Panda, *Chem. Rev.* **117**, 2785 (2017).
- [17] Z. Yu and M. Ptaszek, *J. Org. Chem.* **78**, 10678 (2013).
- [18] T. Ding, E. A. Alema, D. A. Modarelli, and C. J. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7411 (2005).
- [19] E. Kuposova, X. Liu, A. Pendin, B. Thiele, G. Shumilova, Y. Ermolenko, A. Offenhausser, and Y. Mourzina, *J. Phys. Chem. C* **120**, 13873 (2016).
- [20] S. M. Borisov, A. Alemayehu, and A. Ghosh, *J. Mater. Chem. C* **4**, 5822 (2016).
- [21] A. B. Alemayehu, N. U. Day, T. Mani, A. B. Rudine, K. E. Thomas, O. A. Gederaas, S. A. Vinogradov, C. C. Wamser, and A. Ghosh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18935 (2016).
- [22] L. E. Roy, E. Jakubikova, M. G. Guthrie, and E. R. Batista, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6745 (2009).
- [23] M.-H. Baik and R. A. Friesner, *J. Phys. Chem. A* **106**, 7407 (2002).
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [25] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [26] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [28] D. Sundholm, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 545 (2000).
- [29] H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **114**, 9758 (2001).
- [30] H. B. Schlegel, S. S. Iyengar, X. Li, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **117**, 8694 (2002).
- [31] M. Casida and M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 287 (2012).
- [32] G. Scalmani and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **132**, 114110 (2010).
- [33] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).
- [34] L. Castro and M. Bühl, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 243 (2014).
- [35] L. Cheng, R. S. Assary, X. Qu, A. Jain, S. P. Ong, N. Rajput, K. Persson, and L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 283 (2015).
- [36] V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **298**, 97 (2000).
- [37] C. P. Kelly, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **111**, 408 (2007).
- [38] L. E. Roy, E. R. Batista, and P. J. Hay, *Inorg. Chem.* **47**, 9228 (2008).
- [39] J. Hasegawa, Y. Ozeki, K. Ohkawa, M. Hada, and H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1320 (1998).
- [40] G. Calogero, A. Bartolotta, G. D. Marco, A. D. Carlo, and F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 3244 (2015).
- [41] V. Shanmugam, S. Manoharan, A. Sharafali, S. Anandan, and R. Murugan, *Spectrochim. Acta Part A* **135**, 947 (2015).
- [42] M. H. Stockett, L. Musbat, C. Kjaer, J. Houmoller, Y. Toker, A. Rubio, B. F. Milne, and S. B. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2198 (2015).
- [43] B. F. Milne, Y. Toker, A. Rubio, and S. B. Nielsen, *Angew. Chem.* **127**, 2198 (2015).
- [44] M. Kobayashi, S. Ohashi, K. Iwamoto, Y. Shiraiwa, Y. Kato, and T. Watanabe, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1767**, 596 (2007).
- [45] D. Sundholm, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 480 (1999).
- [46] J. Jornet-Somoza, J. Alberdi-Rodriguez, B. F. Milne, X. Andrade, M. A. L. Marques, F. Nogueira, M. J. T. Oliveira, J. J. P. Stewart, and A. Rubio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26599 (2015).
- [47] C. Kjaer, M. H. Stockett, B. M. Pedersen, and S. B. Nielsen, *J. Phys. Chem. B* **120**, 12105 (2016).
- [48] M. Kotkowiak, A. Dudkowiak, and L. Fiedor, *Angew. Chem.* **56**, 10457 (2017).
- [49] M. Senge, A. Ryan, K. Letchford, S. MacGowan, and T. Mielke, *Symmetry* **6**, 781 (2014).
- [50] Y. Amao, N. Shuto, K. Furuno, A. Obata, Y. Fuchino, K. Uemura, T. Kajino, T. Sekito, S. I. Y. Miyamoto, and M. Matsuda, *Faraday Discuss.* **155**, 289 (2012).
- [51] Y. Tachibana, L. Vayssieres, and J. R. Durrant, *Nature* **6**, 511 (2012).
- [52] P. Foletto, L. Dornelles, B. A. Iglesias, A. C. Bevilacqua, P. Piquini, and O. Rodrigues, *New J. Chem.* **41**, 7424 (2017).
- [53] T. Nishinaga, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* (John Wiley and Sons, Inc., 2015).
- [54] N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.* **36**, 289 (2007).

Supporting Information

Optical and redox properties of chlorophyll and corrophyll molecules: A theoretical study

Andressa C. Bevilacqua[†], Mateus H. Kohler[‡], Bernardo A. Iglesias*
and Paulo C. Piquini[†]

[†]Physics Department, Federal University of Santa Maria;

[‡]Physics Institute, Federal University of Rio Grande do Sul;

*Chemistry Department, Federal University of Santa Maria;

Table S1: Selected electronic transitions calculated through TD-DFT method, with B3LYP/6-31G(d). The major contributions of the involved orbitals are also given to chlorophyll molecules.

Wavelength (nm)	Involved orbitals	Oscillator strengths	Complexes
330	63% HOMO→LUMO+2	0.093	Chl-a
345	59% HOMO-2→LUMO+1 22% HOMO-1→LUMO+1	0.3029	
382	45% HOMO→LUMO+1 24% HOMO-1→LUMO	0.6366	
533	60% HOMO-1→LUMO 40% HOMO→LUMO+1	0.0307	
317	54% HOMO-3→LUMO+1 38% HOMO-2→LUMO+1	0.1736	Chl-a-Mg
350	67% HOMO-5→LUMO	0.1623	
372	58% HOMO-1→LUMO+1 24% HOMO→LUMO	0.6573	
392	47% HOMO-4→LUMO 38% HOMO→LUMO+1	0.2613	
536	59% HOMO-1→LUMO 36% HOMO→LUMO+1	0.0286	
326	45% HOMO→LUMO+2 33% HOMO-1→LUMO+2 30% HOMO-4→LUMO+1	0.17	Chl-b
351	65% HOMO-2→LUMO+1	0.1648	
402	46% HOMO→LUMO+1 36% HOMO-1→LUMO	0.8608	
423	49% HOMO-1→LUMO+1 31% HOMO→LUMO	0.4217	
323	61% HOMO→LUMO+2 20% HOMO-3→LUMO+1	0.2035	Chl-b-Mg
349	68% HOMO-2→LUMO+1	0.0164	
405	38% HOMO-2→LUMO 33% HOMO-1→LUMO+1 30% HOMO→LUMO+1	0.4758	
421	48% HOMO-1→LUMO+1 33% HOMO→LUMO+1	0.4175	

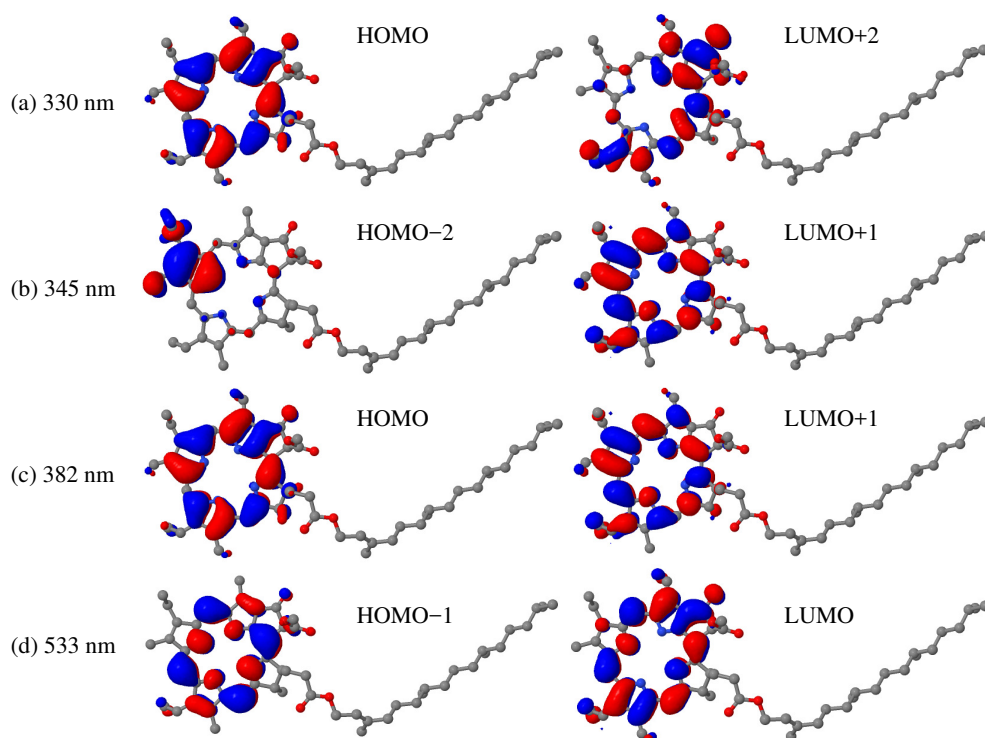


Figure S1: Molecular orbitals for Chl-a.

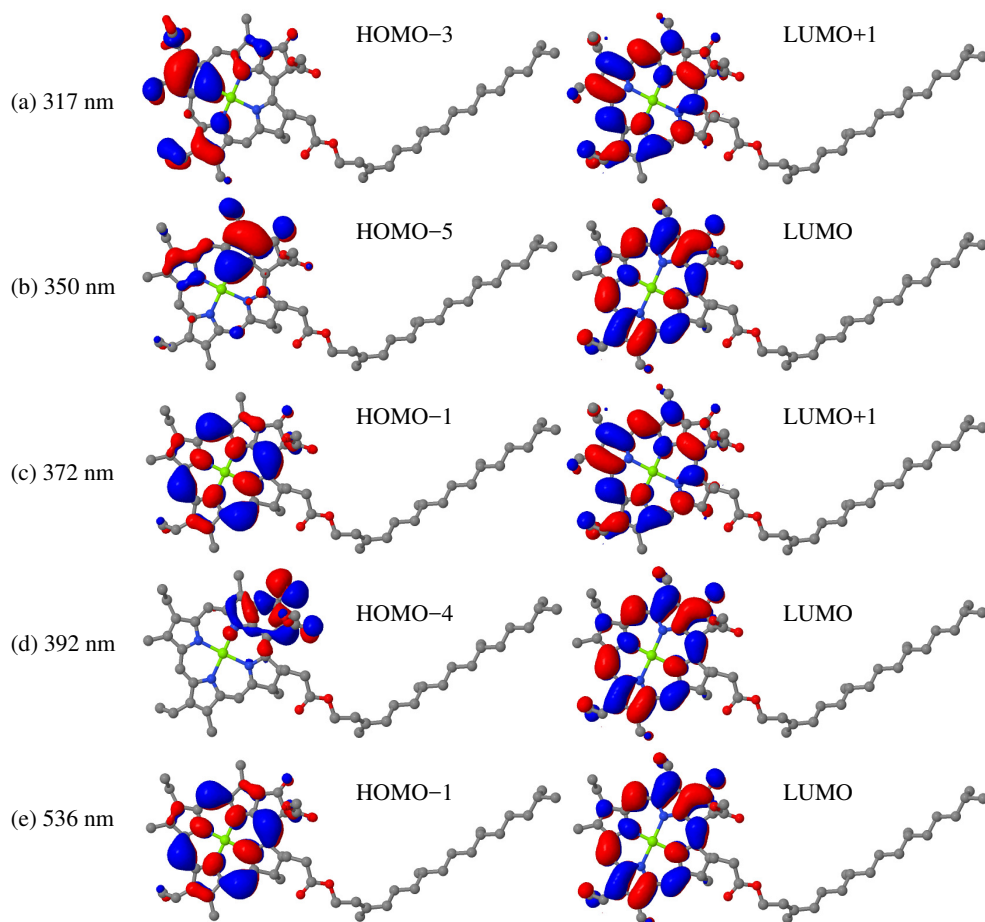


Figure S2: Molecular orbitals for Chl-a-Mg.

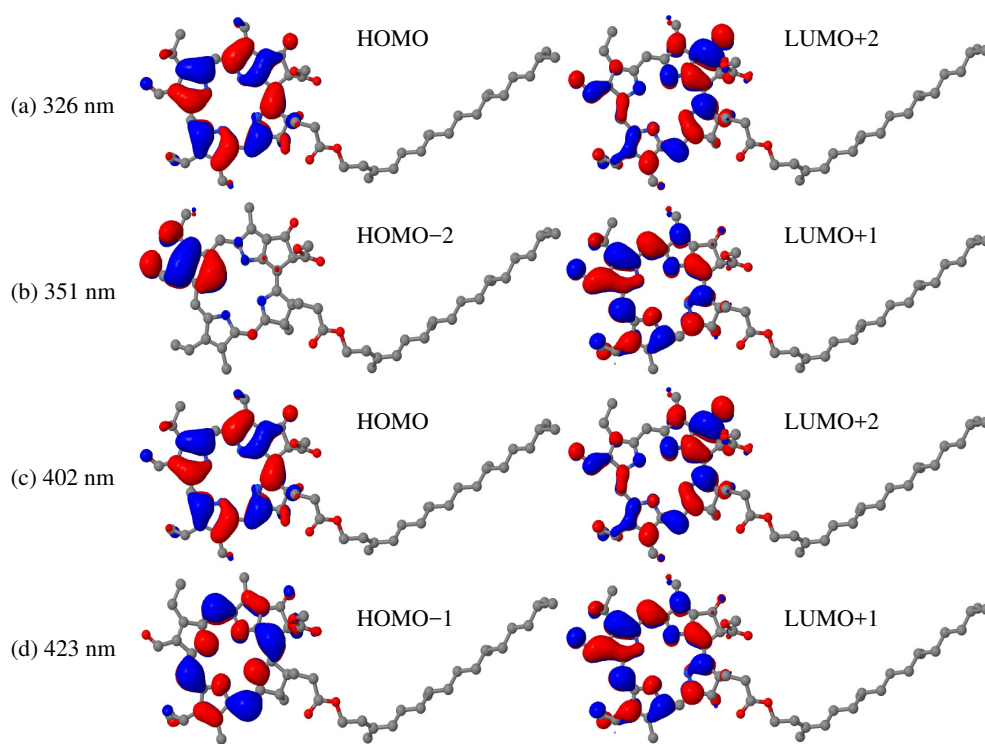


Figure S3: Molecular orbitals for Chl-b.

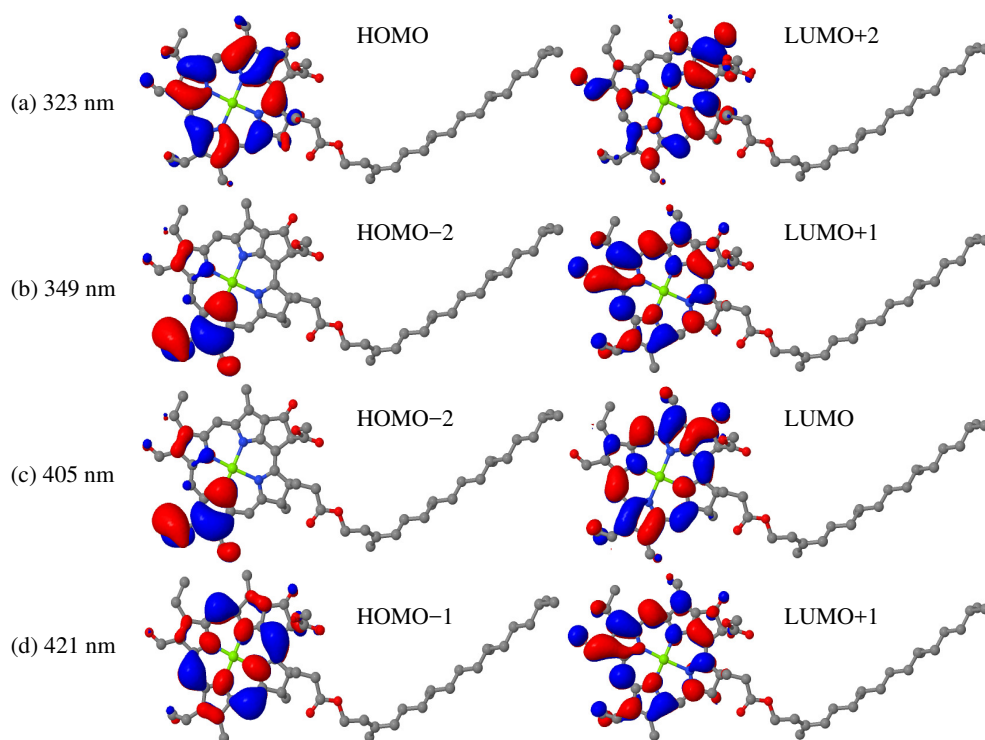


Figure S4: Molecular orbitals for Chl-b-Mg.

Table S2: Selected electronic transitions calculated through TD-DFT method, with B3LYP/6-31G(d). The major contributions of the involved orbitals are also given for corrophyll molecules.

Wavelength (nm)	Involved orbitals	Oscillator strengths	Complexes
357	39% HOMO-1→LUMO 37% HOMO→LUMO+2	0.0968	Cor-a
385	54% HOMO→LUMO+1 41% HOMO-1→LUMO	0.0190	
411	63% HOMO-2→LUMO 20% HOMO-1→LUMO	0.0239	
336	33% HOMO-1→LUMO+3 28% HOMO-2→LUMO+3 24% HOMO-3→LUMO	0.2393	Cor-a-Co
382	38% HOMO→LUMO+3 20% HOMO-3→LUMO	0.0161	
581	50% HOMO→LUMO+1 38% HOMO→LUMO+2	0.0366	
321	45% HOMO→LUMO+2 37% HOMO→LUMO+3	0.1173	Cor-b
353	39% HOMO→LUMO+2 36% HOMO→LUMO+1	0.1012	
413	57% HOMO-2→LUMO 36% HOMO-1→LUMO	0.0235	
321	40% HOMO-1→LUMO+4 31% HOMO-2→LUMO+4	0.1409	Cor-b-Co
365	35% HOMO-3→LUMO 31% HOMO-4→LUMO 25% HOMO-1→LUMO+2	0.1691	
429	39% HOMO-1→LUMO+2 25% HOMO-2→LUMO+2 23% HOMO-1→LUMO+1	0.0317	
593	52% HOMO→LUMO+1 28% HOMO→LUMO+2	0.0301	

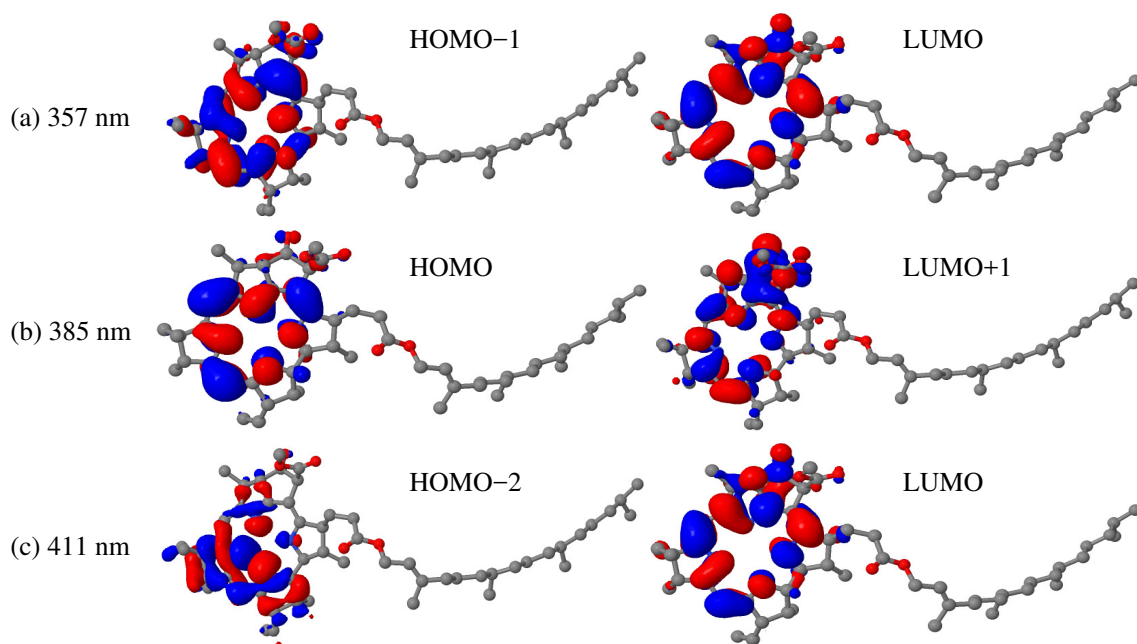


Figure S5: Molecular orbitals for Cor-a.

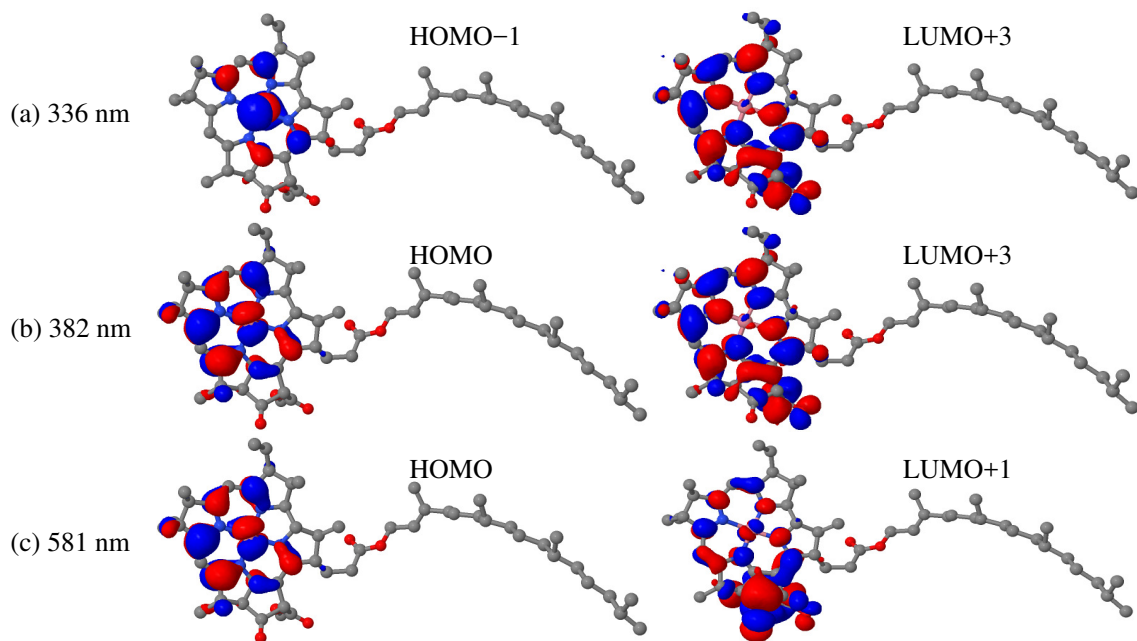


Figure S6: Molecular orbitals for Cor-a-Co.

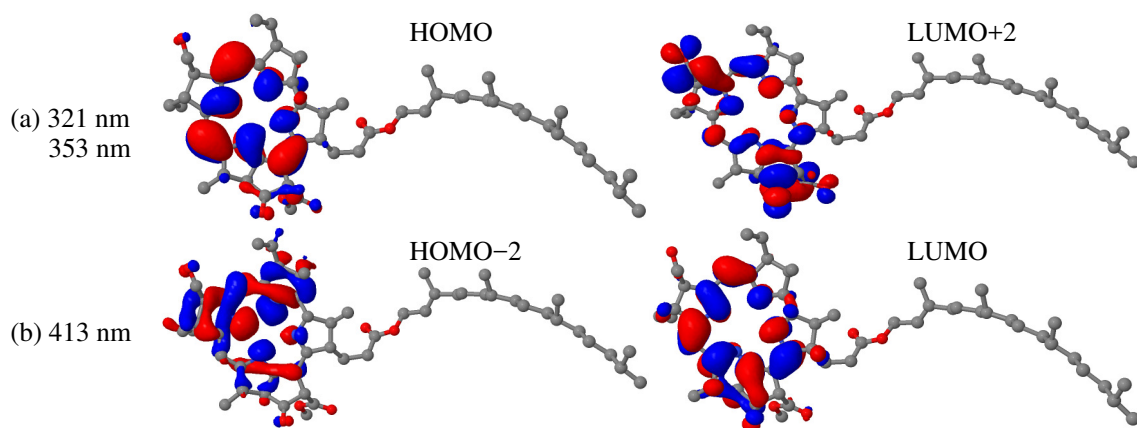


Figure S7: Molecular orbitals for Cor-b.

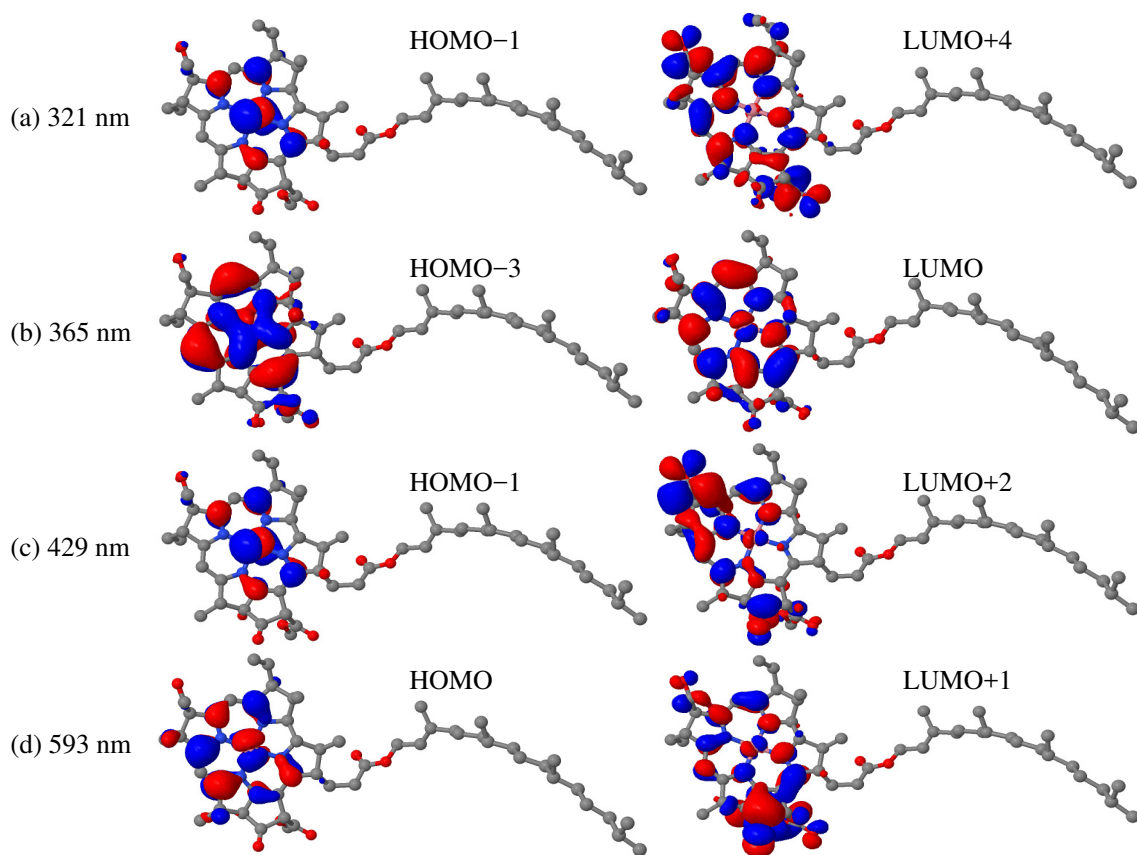


Figure S8: Molecular orbitals for Cor-b-Co.

C	-9.823188	-2.834070	0.573044	H	-11.950836	4.206766	1.129885	H	14.917376	-0.038138	0.679173
C	-10.412732	-1.590420	0.495743	H	-8.015548	5.862526	0.094242	H	14.134022	-0.518035	-0.817943
C	-9.333441	-0.625773	0.412477	H	-6.483306	5.473051	-0.701803	C	16.302115	-2.161011	-0.513902
C	-8.388480	-2.616482	0.522324	H	-6.572263	5.550638	1.058596	H	14.319387	-2.938603	-0.134652
N	-8.128529	-1.266032	0.423642	C	-2.217763	2.578205	1.611432	H	15.180417	-2.449822	1.317330
C	-7.406097	-3.618113	0.573664	H	-2.368869	3.006395	-0.496218	C	17.020016	-3.522386	-0.609671
C	-6.021146	-3.438514	0.488133	H	-1.142289	2.785400	1.654464	H	16.096035	-1.805065	-1.534112
N	-5.453709	-2.177034	0.309607	H	-2.439373	1.773221	2.322412	H	16.991289	-1.424863	-0.071352
C	-4.134002	-2.372481	0.247575	H	-2.749957	3.476008	1.943444	H	3.991273	3.715049	-2.324911
C	-4.982342	-4.447669	0.549604	C	-1.596157	0.870217	-1.798711	C	3.791666	5.329205	0.772307
C	-3.792479	-3.743104	0.394382	H	-1.111236	0.590324	0.301339	C	17.477558	-4.046935	0.760200
C	-3.029705	-1.506379	0.067600	C	-0.132818	1.244660	-2.068110	H	16.302547	-4.247173	-1.025700
C	-3.126593	-0.132139	-0.032715	H	-2.259875	1.553630	-2.340727	H	16.637101	-4.197628	1.445949
N	-4.331124	0.528738	0.076897	H	-1.764019	-0.123278	-2.224768	H	18.174297	-3.342533	1.234246
C	-2.630700	2.188909	0.179375	C	0.217490	2.703522	-1.840068	H	17.996587	-5.007481	0.658109
C	-1.995086	0.854429	-0.292862	H	0.106380	1.039782	-3.121810	C	18.210891	-3.434767	-1.576160
C	-6.503524	2.695788	0.191503	H	0.545916	0.612200	-1.487190	H	18.707226	-4.406418	-1.686620
N	-7.151760	1.498671	0.259240	O	-0.568224	3.631813	-1.820904	H	18.959821	-2.719818	-1.210605
C	-8.506897	1.755448	0.329610	O	1.548583	2.857387	-1.700260	H	17.894653	-3.103905	-2.572773
C	-8.715872	3.203378	0.315355	C	2.019788	4.227565	-1.549619	H	2.703972	5.314413	0.871173
C	-7.466881	3.780406	0.206186	C	3.511323	4.180876	-1.464184	H	4.114155	6.379493	0.788384
C	-9.494836	0.776914	0.359618	H	1.540851	4.666877	-0.672333	H	4.214052	4.860957	1.669914
C	-5.103130	2.853738	0.143258	H	1.680230	4.794973	-2.424540	C	8.294758	2.142583	2.465662
C	-4.120417	1.870432	0.113282	C	4.293317	4.645509	-0.476982	H	8.029012	1.150941	0.577093
C	-10.499912	-4.174964	0.648786	C	5.800370	4.499620	-0.575761	H	7.228721	2.178049	2.713750
C	-11.874447	-1.253067	0.496581	C	6.372537	3.374389	0.312761	H	8.765133	3.043496	2.882646
H	-7.758745	-4.639381	0.685832	H	6.279820	5.449833	-0.295725	H	8.716360	1.276512	2.986209
C	-5.160656	-5.922217	0.739994	H	6.082711	4.303179	-1.617596	C	13.008026	-0.993817	2.446940
C	-2.340743	-3.869222	0.339761	C	7.900215	3.262415	0.205889	H	12.280141	-1.579976	0.510939
C	-1.780959	-2.398447	0.106958	H	5.910889	2.422836	0.015039	H	13.601310	-0.196553	2.915112
C	-9.986061	3.923899	0.400203	H	6.080901	3.545706	1.356072	H	13.494632	-1.947694	2.675750
C	-7.120360	5.237868	0.159800	C	8.525700	2.062130	0.947900	H	12.027437	-1.008363	2.933949
H	-10.517736	1.135112	0.343101	H	8.360506	4.192885	0.573224	O	-1.625455	-4.847957	0.445120
H	-4.740186	3.877286	0.137454	H	8.170524	3.191754	-0.857959	H	-1.115747	-2.146302	0.940155
H	-12.489150	-2.135807	0.696457	C	10.024860	1.948426	0.598376	C	-0.905775	-2.380934	-1.136863
H	-12.197807	-0.842006	-0.468934	C	10.712214	0.656056	1.063825	O	0.248941	-2.012381	-1.172498
H	-12.117751	-0.503806	1.260425	H	10.557704	2.816177	1.017424	O	-1.576070	-2.841770	-2.215378
C	-10.674668	-4.852111	-0.724715	H	10.134560	2.026138	-0.493361	C	-0.809979	-2.938345	-3.427028
H	-11.484699	-4.062293	1.118366	C	12.174770	0.564070	0.603931	H	-1.486680	-3.367984	-4.165932
H	-9.931091	-4.842615	1.308915	H	10.155334	-0.208680	0.671818	H	0.059325	-3.583438	-3.277480
H	-11.284456	-4.232338	-1.391144	H	10.662645	0.583021	2.156525	H	-0.469705	-1.949881	-3.748270
H	-11.165988	-5.826525	-0.620121	C	12.890024	-0.763778	0.931564	H	-5.662440	-6.150044	1.689194
H	-9.706656	-5.008594	-1.213200	H	12.747016	1.396981	1.041286	H	-4.188829	-6.422306	0.741059
C	-11.055662	3.591601	1.137863	H	12.207417	0.715743	-0.485011	H	-5.770339	-6.362270	-0.059719
H	-10.038531	4.845728	-0.179826	C	14.267024	-0.807765	0.234919	Mg	-6.284695	-0.338254	0.251309
H	-11.066377	2.723631	1.790101	C	14.985644	-2.164876	0.276588				

Figure S9: Cartesian coordinates of Chlorophyll *a* studied in this work.

ANEXO C – ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF CORROLE–FULLERENE DYADS

Abstract

Corrole-fullerene dyads are among the most promising materials for synthetic photocatalytic systems. Here, the photophysical aspects of covalently linked fullerenes C₆₀ with corroles were investigated through first principles calculations. The results show the stability of these structures, as well as the possibility of tuning their optical absorbance through modifications in the corrole-fullerene substitutional positions. The electronic transitions are closely related to the optical spectrum of these molecules. Additionally, the redox properties of one-fullerene β -substituted corroles have been found to cover the water redox gap, which highlights the possibility of these structures as good candidates for hydrogen evolution reaction through the breakdown of water molecules.

Cite this: DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

Electronic and optical properties of corrole–fullerene dyads

 Andressa C. Bevilacqua,^a Mateus H. Köhler^{*a,b} and Paulo C. Piquini^{*a}

Received Date

Accepted Date

DOI: 10.1039/xxxxxxxxxx

www.rsc.org/Journalname

Corrole–fullerene dyads are among the most promising materials for synthetic photocatalytic systems. Here, the photophysical aspects of covalently linked fullerenes C₆₀ with corroles were investigated through first principles calculations. The results show the stability of these structures, as well as the possibility of tuning their optical absorbance through modifications in the corrole–fullerene substitutional positions. The electronic transitions are closely related to the optical spectrum of these molecules. Additionally, the redox properties of one–fullerene β -substituted corroles have been found to cover the water redox gap, which highlights the possibility of these structures as good candidates for hydrogen evolution reaction through the breakdown of water molecules.

1 Introduction

Studies on artificial donor–acceptor systems mimicking natural photosynthesis are at the heart of photosynthetic solar energy conversion. In recent years, molecular and supramolecular dyads have been investigated in order to produce long-lived charge-separated states through a charge migration route^{1,2} or performing antenna–reaction center events³.

Porphyrinoids have posed as the natural candidates to perform as photoactive catalysts, mostly due to its resemblance to the natural photosynthetic chlorophyll pigment⁴. Additionally, porphyrin-like molecules with interesting photo- and redox properties, as chlorins^{5,6} and corroles^{7,8}, have also been successfully utilized in the construction of donor–acceptor systems.

In order to enhance the electronic transitions, electron acceptor structures have been attached to these molecules. Fullerene (C₆₀) stands as prominent candidates for electron acceptor, mostly due to its three-dimensional structure, strong absorption in the UV-visible region⁹, and small reorganization energy in electron-transfer reactions¹⁰.

In the majority of donor–fullerene linked systems constructed using symmetric tetrapyrroles, such as porphyrin, it is often difficult to probe slower charge recombination: the energy of the charge-separated state is higher than the triplet excited energy of either the electron donor and acceptor entities¹¹. As a consequence, the population of the triplet excited state (instead of direct charge recombination to the ground state) was observed

for these dyads in nonpolar solvents¹¹. On the other hand, when compared with porphyrins, the corrole macrocycles exhibit lower oxidation potentials⁷, higher fluorescence quantum yields¹², and relatively more intense absorption of red light^{13,14}, all desirable characteristics in photo-induced charge recombination processes. The corrole structure possess the skeleton of corrin (macrocycle found in vitamin B₁₂) with three *meso*-carbons between the four pyrrole rings¹⁵. This arrangement provides the corrole distinct coordination chemistry compared with porphyrins^{8,16}. The lower oxidation potential of corroles allows the covalently linked corrole–fullerene dyads to have a long-lived charge-separated state in nonpolar solvents¹⁷, a feature not evident in porphyrin–fullerene donor–acceptor systems¹⁸.

Unlike the protagonism played by porphyrin–fullerene supramolecular systems in the last decades, the supramolecular physical-chemistry of corrole–fullerene dyads remain as an open subject, largely unexplored and poorly understood. Investigation of these properties is crucial for the potential use of those compounds as light-harvesting molecules^{17,19}, in supramolecular assembly²⁰, in photodynamic therapy²¹, as well as to a deep understanding of water splitting processes for hydrogen evolution.

In this work we investigate the influence of the fullerene distribution at the corrole β - and *meso*-positions. Three geometries with two positional variations are considered: one fullerene connected to a β -position of the corrole (namely, β -1a and β -1b), two fullerenes connected to β -positions (β -2a and β -2b), and one fullerene connected to a *meso*-position with and without a phenyl ring between the corrole–fullerene dyad (*meso*-ph and *meso*, respectively). We have observed strong influence of the fullerene position on the dyad absorption spectra. The charge delocalization is also appreciable when we look to the molecular

^a Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, Brazil. E-mail: paulo.piquini@ufsm.br

^b Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre, Brazil. E-mail: mateuskohler@gmail.com

orbital distributions, highlighting the effect of the acceptor agent on the optical and electronic properties of corroles.

2 Methods and Computational Details

The Density Functional Theory (DFT) have been used to study the electronic and optical properties of corrole-fullerene dyads, with substitutional variations corresponding to β - and *meso*-positions. The exchange and correlation potentials are described using the hybrid B3LYP functional^{22,23}, which has been shown to provide the most adequate description of transitions and absorption spectra of corrole tautomers²⁴. All calculations have been performed within the Gaussian 09 package²⁵, where the molecular orbitals are represented by linear combinations of the LANL2DZ effective core potential basis set^{26–28}. In Figure S1 of the Supporting Information we show the absorption spectra for a corrole and a porphyrin structure using the 6-31G, 6-31G+(d,p) and LANL2DZ basis set. We can observe a similar absorption trend, with utterly negligible effect of the basis set choice.

Atomic coordinates were initially obtained from the crystallographic data of cobalt corrole^{29,30}. The structures, fully optimized through conjugated gradient techniques, were then used to build the β and *meso* conjugated corrole–fullerene dyads. The geometries were verified to have only real infrared frequencies. The optical spectra of the molecules were calculated at these optimized geometries through time-dependent DFT (TD-DFT)³¹. The polarizable continuum model (PCM)³² was employed in order to calculate the molecular properties in polar (acetonitrile, dielectric constant $\epsilon = 35.7$) as well as in the nonpolar (toluene, $\epsilon = 2.3$) solvents, at the gas phase geometries.

Redox potentials were calculated through the Born-Haber (BH) thermodynamic cycle. It requires the evaluation of the molecular properties both in gas and solution phases³³. In the thermodynamic BH cycle, the reduction and oxidation potentials in the solution phase can be calculated by³⁴:

$$E^0 = \frac{-\Delta G_{sol}^{red/ox}}{nF} - E_{SHE}, \quad (1)$$

where $-\Delta G_{sol}^{red/ox}$ is the free energy for reduced/oxidized species, n is the number of electrons involved in the reaction of interest (here $n = 1$), F is the Faraday constant ($F = 23.061 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) and E_{SHE} is the potential of the reference electrode (Standard Hydrogen Electrode - SHE)³⁵.

The experimental results for oxidation and reduction potentials depend on the solvent and the reference electrodes. Previous theoretical DFT studies^{36–38} have shown to be capable to suitably treat these dependencies, leading to estimations for the oxidation and reduction potentials, at different solvents and reference electrodes, that are in good agreement with the experimental findings.

Six different photosensitive molecules have been investigated. They differ in the position in which the fullerene is attached, as well as in the number of C₆₀ molecules connected to the corrole macrocycle. The structures are depicted in the insets of Figure 1. Since the stability plays a much more important role in the corrole

family than in porphyrins³⁹, we have chosen *meso*-substituted corroles with three pentafluorophenyl groups in the 5, 10 and 15-*meso* positions⁴⁰. This allows the corrole structure to achieve a higher level of stability, prerequisite for accurate calculations of the optical and the redox properties.

3 Results and Discussion

3.1 Structural Stability

Corroles and porphyrins share very similar structures, the former being just one carbon shorter, the non-natural analogue of the latter. This small structural difference results in distinguished stability⁸, photo-physical⁷ and redox properties⁴¹. Particularly, the analysis of structural stability is a central issue for corroles. Here, in order to analyze the energetic stability associated with the corrole-fullerene dyads, the formation energy have been calculated as^{42–44}:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{corrole}} - E_{\text{C}_{60}} - n_c \mu_c, \quad (2)$$

where the term E_{tot} stands for the total energy of the corrole-fullerene system, E_{corrole} is the energy associated with an isolated 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrole, $E_{\text{C}_{60}}$ is the energy of a C₆₀ fullerene, n_c is the number of C atoms and μ_c is the corresponding chemical potential. In this work the atomic chemical potential μ_c is obtained as the total energy per atom of the C₂ molecule⁴⁵.

Table 1 The calculated formation energy E_{form} per atom for each corrole–fullerene compounds.

Structure	E_{form} (eV/atom)
β -1a	-0.7715
β -1b	-0.7731
β -2a	-0.5630
β -2b	-0.7306
<i>meso</i>	-0.4993
<i>meso</i> -ph	-0.5839

The formation energies of the six geometries analyzed in this work are computed in Table 1. As can be observed, the one-fullerene β -substituted systems (β -1a and -1b) are the most favorable among all the geometries, with a slightly energetic advantage for the β -1b structure. The general trend follows the order $E_{\text{form}}(\beta\text{-1b}) < E_{\text{form}}(\beta\text{-1a}) < E_{\text{form}}(\beta\text{-2b}) < E_{\text{form}}(\textit{meso-ph}) < E_{\text{form}}(\beta\text{-2a}) < E_{\text{form}}(\textit{meso})$, which highlights the energetic stability of the β -1a and -1b systems.

The reason behind the less favorable energetic of *meso* systems in comparison with the β -substituted corrole–fullerene geometries, may lie in the fact that when we place a fullerene in the *meso*-position, we remove a pentafluorophenyl ring. The pentafluorophenyl groups are expected to provide stability to the corrole⁴⁶, and their removal directly impact the corrole–fullerene structural stability as we can observe in Table 1.

The β -2a geometry shows less favorable E_{form} in comparison with the β -1a and -1b systems. Interestingly, there is a considerable energy difference between the two-fullerene systems (β -

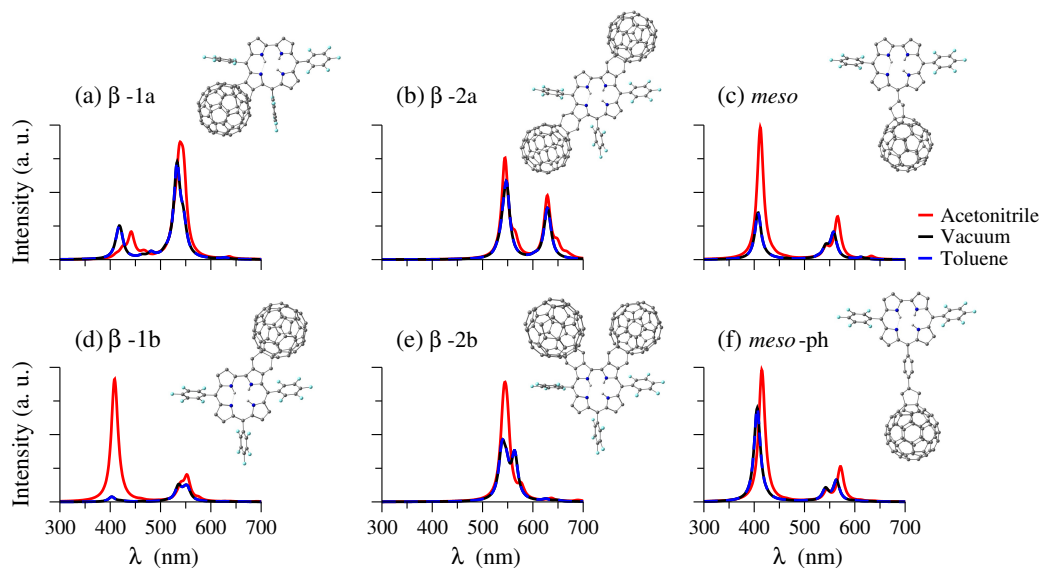


Fig. 1 Absorption spectra for the six geometries (showed in the inset) investigated in this work.

2a and -2b). This energetic difference is probably associated with the positional distribution of the fullerenes along the corrole macrocycle. In the β -2a (Figure 1b) the fullerenes are diagonally aligned, with a symmetry that puts the fullerenes as far as possible. On the other hand, in the β -2b geometry (Figure 1e) the fullerenes are organized parallel to each other promoting more carbon-carbon interactions, which contribute to the decrease of the formation energy.

3.2 Absorption Spectra and the Associated Electronic Transitions

Tetrapyrrolic macrocycles have been widely used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells^{47,48}. The absorption features in the near-UV, visible and near-IR region of the solar spectrum are of fundamental importance for the use of these materials as efficient photocatalysts.

Figure 1 shows the absorption spectra for the six corrole-fullerene structures embedded in two different solvents (acetonitrile and toluene) and in vacuum. The solvent is expected to play an important role in the prediction of the material's optical response, as well as in the redox properties^{37,49}. Particularly, the polar character of the solvent can influence the optical and electronic properties of corroles^{50,51}. However, using the nonpolar toluene ($\epsilon = 2.3$) for all the compounds, we do not observe any difference in the absorption spectra in comparison with vacuum. On the other hand, when using the polar acetonitrile ($\epsilon = 35.7$) we have noticed small deviations in the absorption, markedly the collapsed peak in Figure 1(e) for the β -2b system and a displacement of the first peak ($\Delta\lambda = 23$ nm, equivalent to a 0.15 eV blueshift in the energy) in Figure 1(a) for the β -1a. It is interesting to note, however, that both solvents present good agreement regarding the peak positions, leading to similar results for the absorption behavior of the studied systems.

When we have one fullerene bonded to the β - or to the *meso*-position of the macrocycle, two peaks are observed around

~ 400 and ~ 550 nm, as can be seen in Figures 1(a),(c),(d) and (f). These peaks are red-shifted when compared to the cases in which we have two fullerenes, as depicted in Figures 1(b) and (e). Remarkably, when two fullerenes are arranged diagonally at β -positions (β -2a) the absorption peaks are brought closer, while in the case in which we have two fullerenes stacked parallel to one another (β -2b) the peaks are collapsed around 540 nm. It shows that not only the number of acceptor agents in the molecule changes its absorbance behavior but also the position in which the fullerene is attached plays an important role. In fact, the incorporation of fullerene into photocatalytic systems (e.g., diblock and triblock copolymers⁵², in the backbone of conjugated polymers⁵³ and pyrrolic macrocycles¹⁷) has been a step further in order to induce a broadening of the absorption spectra, especially when coupled to “push-pull” systems linked to donor conjugates (oligothiophenic chains)⁵⁴.

The frontier molecular orbitals involved in the electronic transitions, the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO), are depicted in the Figure 2. A careful analysis of these orbitals shows a delocalization in the charge transfer between the ring and the substituents for the β -1a, β -1b and the *meso* systems related to the first peaks (~ 400 nm) of the absorption spectra. The reason may lie in the electron acceptor character of the fullerene, which acts by removing electrons from the system.

In the two-fullerene systems (β -2a and -2b), where both fullerenes are attached to the β -positions of the corrole, the orbitals involved in the charge transfer are localized in the corrole ring, for both the energy peaks (at ~ 550 and ~ 630 nm) observed in the absorption spectra. In other words, the influence of the electron acceptor substituents over the charge transfer phenomena is decreased by the addition of two fullerenes in comparison with the one-fullerene case (β -1a and -1b).

The absorption properties of a material is often very sensitive to their electronic structure^{6,42,43}. In order to account for the

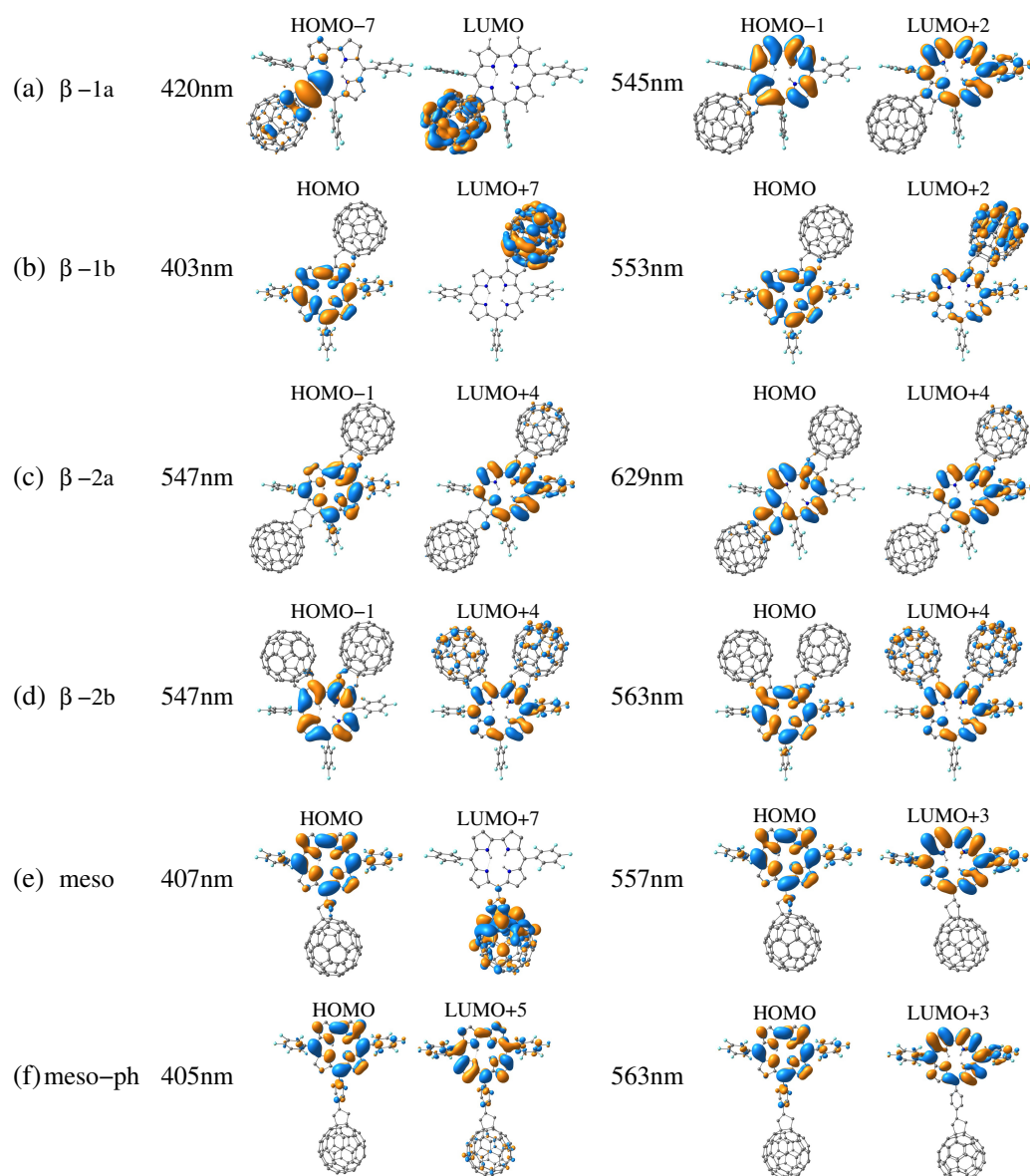


Fig. 2 Molecular orbital (HOMO-LUMO) transitions associated with the absorption peaks of the β - and *meso*-substituted corrole-fullerene systems.

electronic behavior of the corrole-fullerene dyads, we have constructed in Figure 3 the Density of States (DOS) of the six geometries. For the cases in which we have only one fullerene attached to the corrole macrocycle (β -1a and -1b, *meso* and *meso*-ph) the results clearly shows a substantial influence of the fullerene carbon atoms (red curves) on the electronic states. In these systems, the fullerene carbon atoms actively participate in the electronic transitions by introducing electronic states on the bottom of the conduction shell, as can be seen in Figures 3(a),(b), (e) and (f). This effect is related to the LUMO states presented in the Figures 2(a), (b), (e) and (f), where we can observe electronic transitions dictated by the fullerene carbon atoms. These results show the substantial influence of the fullerene carbon atoms on the electronic structure of the systems studied in this work.

On the other hand, when we have two fullerenes attached to the corrole (β -2a and -2b) the contribution of the fullerene atoms

to the electronic levels is lowered, being less pronounced than that of the carbon atoms of the corrole. This also reflect the modest contribution of the fullerene to the HOMO-LUMO transitions in Figure 2(c) and (d).

3.3 Redox Properties

Tetrapyrrolic macrocycles, such as corroles, have been widely investigated as candidate systems for photocatalytic water splitting for H_2 evolution reaction. Some conditions must be fulfilled by these candidate molecules: (i) their reduction potential must be more negative than that of water; (ii) their oxidation potential must be more positive than that of water; (iii) the difference between their reduction and oxidation potentials must be larger than 1.23 V. Relatively to the standard hydrogen electrode (SHE) the water reduction and oxidation potentials are -0.47 V and

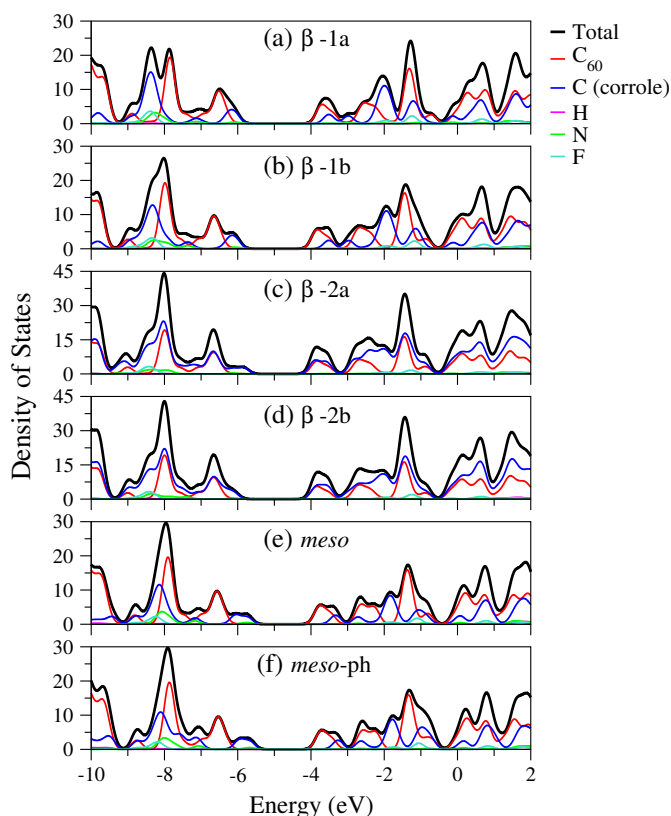


Fig. 3 Total DOS (black line) and PDOS for the different chemical species present in the corrole structure as well as for the fullerene carbon atoms (red line).

+0.82 V, respectively⁵⁵.

The oxidation and reduction potentials of the corroles are susceptible to change according to the substituents attached in the *meso*, and β -pyrrole positions. This variability can be used to tune their redox potentials in order to satisfy the requirements for the HER.

As shown in Table 2, the oxidation and reduction potentials of the corrole-fullerene dyads present distinguished behaviors. the β -1a and -1b structures, for instance, shows oxidation potential slightly larger than that of water ~ 0.8 , which is likely suitable for the HER in what we are interested. The *meso*-substituted corroles present oxidation in the range of ~ 0.6 , which is below than that expected for the HER of the water molecule. Interestingly, the

Table 2 Oxidation and reduction potentials of the six geometries studied in this work.

	E_{ox}	E_{red}	$E_{ox} - E_{red}$
	(V vs. SHE)		
β -1a	0.88	-0.70	1.58
β -1b	0.84	-0.74	1.58
β -2a	0.82	-0.70	1.52
β -2b	0.58	-0.66	1.24
<i>meso</i>	0.64	-0.71	1.35
<i>meso</i> -ph	0.62	-0.83	1.45

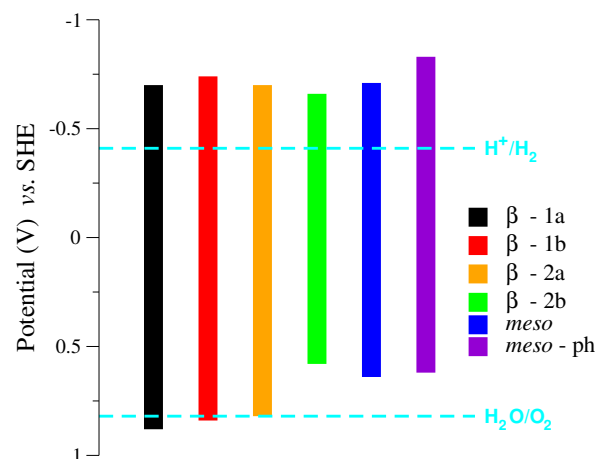


Fig. 4 Schematic representation of the reduction and oxidation potentials for the studied molecules.

two-fullerene systems (β -2a and -2b) shows different trends for the oxidation potential, with a variation of 0.25 V. In other words, the position in which we attach the second fullerene is decisive to achieve oxidation potentials in the range of the water oxidation for hydrogen evolution.

Previous works have shown that donor substituents tend to lower oxidation and reduction while acceptor substituents tend to increase the redox potentials^{6,44}. The interplay of all these factors affecting the redox potentials of the corrole-fullerene dyads lead to the oxidation and reduction potentials that are summarized in Figure 4, where the water redox potentials, measured relatively to the SHE, are also shown. Markedly, three out of six systems shows very suitable redox gaps for the water breaking process required in the HER: the one-fullerene β -substituted corroles (β -1a and -1b) and the two-fullerene β -2a system. The β -2b shows the smallest oxidation among all the systems.

Although the β -2a has demonstrated good redox results compared with the β -2b system, the energetic stability is a challenge for the use of these structures as photocatalysts, as depicted in Table 1. On the other hand, the β -1a and -1b exhibit simultaneously very promising structural, optical and redox properties that places these systems in a privileged position as photocatalysts.

4 Conclusion and Remarks

We have used TD-DFT calculations to study the optical, electronic and redox properties of corrole-fullerene dyads. The influence of position and the number of the acceptor substituent have been analyzed. The energetic stability of the structures have been tested, pointing the favorable formation of one-corrole β -substituted systems. The results shows the possibility of tuning the absorption of the molecules by changing both the number and the position of the fullerenes attached to the corrole ring. Particularly, the two-corrole systems have been found to collapse the absorption peaks at ~ 550 nm.

When one fullerene is attached to the macrocycle, the oxidation potentials of the β -substituted systems is substantially higher than the *meso*-substituted, making them suitable for the water breaking reaction necessary for the HER. The two-fullerene sys-

tems shows different oxidation trends, with the β -2a presenting a larger redox gap.

All results indicate the susceptibility of corrole-fullerene dyads to modifications in the substitutional position, as well as the addition of a second fullerene. It allows for a promising tune of the optical properties of synthetic tetrapyrrole macrocycles and acceptor-donor dyads for important optoelectronic and photocatalytic applications.

Supporting Information

The Supporting Information is available on the RSC Publications website. File (pdf) containing a basis set test for the absorption spectra of porphyrins and corroles.

Acknowledgments

The authors acknowledge Brazilian science agencies CAPES and CNPq for financial support, CENAPAD-SP and CPAD-UFSM for the computer time. The authors also thank professor B. A. Iglesias for the enlightening discussions.

References

- 1 K. Kimoto, T. Satoh, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki and K. Okada, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 8093–8103.
- 2 H. Sun, D. Liu, T. Wang, T. Lu, W. Li, S. Ren, W. Hu, L. Wang and X. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 9880–9891.
- 3 V. Garg, G. Kodis, M. Chachisvilis, M. Hambourger, A. L. Moore, T. A. Moore and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2944–2954.
- 4 S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 2283–2297.
- 5 Z. Yu and M. Ptaszek, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 10678–10691.
- 6 A. C. Bevilacqua, M. H. Köhler, B. A. Iglesias and P. C. Piquini, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**.
- 7 A. Ghosh, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3798–3881.
- 8 J. Barata, M. Neves, M. Faustino, A. C. Tomé and J. Cavaleiro, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3192–3253.
- 9 O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. M. Jr., A. B. S. III and D. E. Cox, *Nature*, 1991, **351**, 462–464.
- 10 S. Fukuzumi, K. Ohkubo, H. Imahori and D. M. Guldi, *Chem. Euro. J.*, 2003, **9**, 1585–1593.
- 11 H. Imahori, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata and S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 325–332.
- 12 L.-L. Wang, H. Wang, F. Cheng, Z.-H. Liang, C.-F. Liu, Y. Li, W.-Q. Wang, S.-H. Peng, X. Wang, X. Ying, L.-N. Ji and H.-Y. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 12350–12357.
- 13 C. J. Ziegler, J. R. Sabin, G. R. Geier and V. N. Nemykin, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4743–4745.
- 14 T. Ding, A. E. A., M. D. A. and Z. C., *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 7411–7417.
- 15 R. Paolesse, *The porphyrin handbook*, Academic Press, 2000.
- 16 W. Zhang, W. Lai and R. Cao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3717–3797.
- 17 F. D'Souza, R. Chitta, K. Ohkubo, M. Tasiar, N. K. Subbaiyan, M. E. Zandler, M. K. Rogacki, D. T. Gryko and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14263–14272.
- 18 D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 22–36.
- 19 L. G. C. Rego, B. C. Hames, K. T. Mazon and J.-O. Joswig, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 126–134.
- 20 C. Chen, Y.-Z. Zhu, Q.-J. Fan, H.-B. Song and J.-Y. Zheng, *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54**, 4143–4147.
- 21 D. Wrobel and A. Graja, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2555–2577.
- 22 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 23 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 24 W. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes and M. Kruk, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 862–871.
- 25 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 26 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283.
- 27 L. E. Roy, P. J. Hay and R. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 1029–1031.
- 28 Y. Yang, M. N. Weaver and K. M. Merz, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 9843–9851.
- 29 J. F. B. Barata, C. I. M. Santos, M. G. Neves, M. A. F. Faustino and J. A. S. Cavaleiro, in *Functionalization of Corroles*, ed. R. Paolesse, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 79–141.
- 30 B. A. Iglesias, J. F. B. Barata, C. Ramos, M. G. Santana-Marques, M. G. Neves and J. A. S. Cavaleiro, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 16824–16838.
- 31 M. Casida and M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**, 287–323.
- 32 J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2999–3094.
- 33 L. Castro and M. Bühl, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 243–251.
- 34 L. Cheng, R. S. Assary, X. Qu, A. Jain, S. P. Ong, N. Rajput, K. Persson and L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 283–291.
- 35 V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 97–102.

- 36 L. E. Roy, E. R. Batista and P. J. Hay, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9228–9237.
- 37 C. P. Kelly, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 408–422.
- 38 M.-H. Baik and R. A. Friesner, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7407–7412.
- 39 C. Tardieux, C. P. Gros and R. Guillard, *J. Heterocyclic Chem.*, 1998, **35**, 965–970.
- 40 L. Flamigni and D. T. Gryko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1635–1646.
- 41 Y. Fang, Z. Ou and K. M. Kadish, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3377–3419.
- 42 A. C. Bevilacqua, C. Rupp and R. Baierle, *Chem. Phys. Lett.*, 2016, **653**, 161–166.
- 43 A. C. Bevilacqua, M. H. Köhler, S. Azevedo and R. J. Baierle, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 5629–5636.
- 44 P. Foletto, L. Dornelles, B. A. Iglesias, A. C. Bevilacqua, P. Piquini and O. Rodrigues, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 7424–7431.
- 45 E. A. Ballik and D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1128.
- 46 S. Ooi, T. Yoneda, T. Tanaka and A. Osuka, *Chem. Euro. J.*, 2015, **21**, 7772–7779.
- 47 G. Calogero, A. Bartolotta, G. D. Marco, A. D. Carlo and F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 3244–3294.
- 48 V. Shanmugam, S. Manoharan, A. Sharafali, S. Anandan and R. Murugan, *Spectrochim. Acta Part A*, 2015, **135**, 947–952.
- 49 T. Nishinaga, *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., 2015.
- 50 B. Bursa, D. Wrobel, B. Barszcz, M. Kotkowiak, O. Vakuliuk, D. T. Gryko, L. Kolanowski, M. Baraniak and G. Lotad, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7216–7228.
- 51 M. Kruk, T. H. Ngo, V. Savva, A. Starukhin, W. Dehaen and W. Maes, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 10704–10711.
- 52 M. Raissi, H. Erothu, E. Ibarboure, H. Cramail, L. Vignau, E. Cloutet and R. C. Hiorns, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 18207–18221.
- 53 S.-H. Chan, C.-S. Lai, H.-L. Chen, C. Ting and C.-P. Chen, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8886–8891.
- 54 C. Sartorio, V. Campisciano, C. Chiappara, S. Cataldo, M. Scopelliti, M. Gruttadauria, F. Giacalone and B. Pignataro, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 3884–3894.
- 55 Y. Tachibana, L. Vayssieres and J. R. Durrant, *Nature*, 2012, **6**, 511–518.