UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDA LODI MARZANO

Estudo espectroscópico, eletroquímico e fotofísico de
porfirinas supermoleculares como fotossensibilizadores

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

19/01/2009

FERNANDA LODI MARZANO

Estudo espectroscópico, eletroquímico e fotofísico de
porfirinas supermoleculares como fotossensibilizadores

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em

Química (Química Inorgânica)

Orientador(a): Prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo

2009

Fernanda Lodi Marzano

Estudo espectroscópico, eletroquímico e fotofísico de porfirinas supermoleculares
como fotossensibilizadores

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutor em Química Inorgânica.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Ao Prof. Koiti Araki, pela orientação, dedicação, amizade, confiança e paciência dedicada durante todo este tempo.

Ao Prof. Henrique Toma, por me encantar com a nanotecnologia e química de coordenação desde a graduação.

À minha família pelo suporte de todas as formas imagináveis e inimagináveis, sem o qual eu jamais chegaria aqui.

À toda a minha banca, pela presença no momento mais definitivo deste trabalho.

À Prof.^a Denise de Oliveira Silva e ao Prof. Lúcio Anghes, pelas discussões e palavras de estímulo quando na qualificação.

Ao Prof. José Carlos Netto Ferreira e ao Dr. Paulo Moreira, pelas discussões, auxílio e grande disposição na parte fotoquímica.

À Dra. Carla Schmidt e a todo o grupo de fotoquímica da USP - São Carlos, pelo carinho, dedicação e ajuda nas medidas de fotólise relâmpago.

Ao Dr. Luis Furtado, pela amizade e valiosíssimas discussões de química e de vida.

Ao Dr. Juliano Bonacin pela amizade e sugestões que muito contribuíram para este trabalho.

Ao Dr. Sergio Toma, o maior Magaiver da química, por me ajudar a superar o trauma da eletroquímica.

À Michele Rocha e Márcio Matsumoto, meus companheiros de reta final, pela imensa camaradagem e discussões proveitosas.

À Dra. e grande amiga Sabrina Pancera, pela inspiração e auxílio nos diversos quesitos relacionados com minha ida a Alemanha.

Ao "Herr Professor" Balaban, por me aceitar em seu grupo no Instituto de Nanotecnologia do Forschungszentrum Karlsruhe, tornando possível a realização de um dos maiores sonhos da minha vida.

Aos meus colegas e grandes amigos do FZK: Aravind Vijayaraghavan, Chilla Malla Reddy, Peter Marek, Sean Wong, Sebastian Vanneste e Torsten Scherer.

Ao Paulinho e Carlinhos, pela usinagem das minhas inúmeras celinhas.

Aos colegas e ex-colegas de grupo que de alguma forma contribuíram para este trabalho: Aninha, Aline, André, Bernardo, Caterina, Daiana, Formiga, Jonnatan, Izilda, Marcelo, Rebeca, Ronaldo, Vitor H., Vitor Z, Zuin.

Ao DAAD e CNPq pelo financiamento do meu programa sanduíche na Alemanha.

À Blondie e ao Torsten pela companhia durante as longas horas de redação desta tese.

Agradecimento especial: Ao Forschungszentrum Karlsruhe, e particularmente ao Prof. Dr. Silviu Teodor Balaban, pela oportunidade de trabalhar em tão renomado grupo no período de Abril/2007 à Março/2008; e ao DAAD e CNPq pelo auxílio financeiro, sem o qual seria impossível aproveitar tal ensejo.

“The only way to discover the limits of the possible
is to go beyond them into the impossible”

Arthur C. Clarke

Resumo

Marzano, F.L. ***Estudo espectroscópico, eletroquímico e fotofísico de porfirinas supermoleculares como fotossensibilizadores***. 2009. 151p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Uma série de compostos de transferência de carga baseado em derivados de anilina (grupo doador) e N-alquilpiridínio (grupo receptor) foi preparada e ligada à periferia do anel porfirínico, gerando uma nova série de porfirinas supermoleculares, que foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica, espectroeletroquímica, fluorescência e fotólise relâmpago. Os compostos foram preparados no laboratório do Prof. Silviu Balaban, no Instituto de Nanotecnologia do Forschungszentrum Karlsruhe, visando o estudo da interação entre a porfirina e aqueles compostos de transferência de carga, particularmente o efeito da estrutura molecular sobre as propriedades fotoquímicas.

As porfirinas foram projetadas tendo como modelo o sistema antena de algumas bactérias verdes fotossintéticas, visando obter fotossensibilizadores mais eficientes acoplando processos de transferência de energia (efeito antena) para o sítio porfirínico ativo, aumentando a eficiência de absorção/conversão na região do visível, melhorando assim o aproveitamento da energia solar. De fato, os sensibilizadores porfirínicos supermoleculares que foram objeto de estudo desta tese, apresentaram apenas um eficiente mecanismo de transferência de energia intramolecular para o grupo porfirínico; e as ligações amida ou éster utilizadas para ligar os grupos parecem não influenciar significativamente a eficiência do efeito antena. Os estudos de fluorescência e de fotólise relâmpago indicaram que os estados excitados singlete e triplete de menor energia estão localizados na porfirina, e que não há competição significativa de processos paralelos de supressão do estado excitado, por exemplo pelo mecanismo redox, apesar dos potenciais serem termodinamicamente favoráveis. Porém, pode haver transferência de carga do grupo derivado de anilina para a porfirina oxidada após a injeção de elétrons fotoinduzida para o filme de TiO₂ nanocristalino, melhorando o processo de separação de cargas. Em suma, os materiais porfirínicos apresentam características adequadas e potencialidade para uso como fotossensibilizadores em dispositivos fotoeletroquímicos e fotovoltaicos.

Palavras-chave: Fotossensibilizadores, Porphirinas, Química Supramolecular.

Abstract

Marzano, F.L. ***Spectroscopy, electrochemical and photophysical studies of supermolecular porphyrins as photosensitizers***. 2009. 151p. PhD Thesis – Post Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A series of charge-transfer compounds constituted by aniline and N-alkylpyridinium derivatives as donor and acceptor groups was prepared and bond to the meso-position of a porphyrin to get a new series of supermolecular porphyrins, that were characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy, cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry and flash-photolysis. The series of compounds were synthesized in the Prof. Silviu Balaban Lab, at the Forschungszentrum Karlsruhe Institute of Nanotechnology aiming the study of the properties coming out of the interaction of porphyrins and donor-acceptor charge-transfer complexes, particularly the influence of the molecular structure on the photophysical properties.

The supermolecular porphyrins were designed using the antenna system of photosynthetic green bacteria as model, in order to obtain more efficient photosensitizers by enhancing the light harvesting efficiency of porphyrins incorporating the energy-transfer effect. In fact, the charge-transfer complexes bound to the porphyrin ring were shown to interact exclusively through energy-transfer, and the amide or ester used to bridge those components didn't influence significantly the efficiency of that process. The lowest excited state was found to be localized on the porphyrin ring in the singlet and triplet excited state, by fluorescence and flash-photolysis studies. More interestingly, the results indicated that there is no competition of parallel deactivation mechanisms, such as redox mechanism, even though the potentials are thermodynamically favorable. However, charge-transfer from the donor aniline derivatives to the oxidized porphyrin site can take place immediately after photoinduced injection of an electron to nanocrystalline TiO₂, improving the charge-separation process. In conclusion, the supermolecular porphyrins exhibited suitable properties as photosensitizers in photoelectrochemical and photovoltaic devices.

Key words: Photosensitizers, Porphyrins, Supramolecular Chemistry.

Lista de Abreviações e Estruturas

Porfirina base (P)

5,10,15-Triundecil-20-(p-carboxifenil)porfirina

Complexo Intermediário I

JuPyNH₂

Derivado amino-alquilpiridínico da julolidina, ou hexafluorofosfato de 4-(9-julolidinilvinil)-2,6-(terc-butil)-N-(2-aminoetil)piridínio.

JuPyOH

Derivado hidroxi-alquilpiridínico da julolidina, ou hexafluorofosfato de 4-(9-julolidinilvinil)-2,6-(terc-butil)-N-(2-hidroxietil)piridínio.

Complexo Intermediário II

DMAPyNH₂

Hexafluorofosfato de 2-(4-N,N-dimetilaminofenil)vinil)-4-(2,6-di-terc-butil)-N-(2-aminoetil)piridínio.

DMAPyOH

Hexafluorofosfato de 2-(4-N,N-dimetilaminofenil)vinil)-4-(2,6-di-terc-butil)-N-(2-hidroxietil)piridínio.

Complexo Intermediário III

b-DMAPy

Derivado alquilpiridínico da dimetilanilina ligado por ponte de butadieno.

b-DMAPyNP

Amido-dimetilanilina-
piridil-porfirina com ponte
de butadieno

1-Etil-3-(3-Dimetilaminopropil)carbodiimida

EDCI

4-Dimetilaminopiridina

DMAP

2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona

DDQ

Ácido trifluoracético

TFA

Acetonitrila

ACN

Diclorometano

DCM

Eletrodo padrão de hidrogênio

EPH

Voltametria cíclica

VC

Potencial de pico anódico

E_{pa}

Potencial de pico catódico

E_{pc}

Perclorato de tetraetilamônio

TEAClO₄

Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TBAPF₆

Complexo Tris(2,2'-bipiridil)rutênio(II)

[Ru(bipy)₃]²⁺

1. Introdução

O mundo não para. Não precisamos olhar muito longe para perceber isso. Nos últimos sete anos a população mundial aumentou em cerca de 603 milhões de habitantes. Num passado não muito distante eram necessárias décadas para o desenvolvimento de novos produtos. Agora em anos, ou até mesmo meses uma tecnologia pode se tornar obsoleta.

Em 1965, Gordon Moore, fundador da Intel, afirmou que a cada dois anos a capacidade de processamento dos computadores dobraria, enquanto os custos se manteriam constantes [1]. Tal afirmação ficou conhecida como Lei de Moore, e até a atualidade, tem se mostrado verdadeira nas mais diversas medidas da capacidade de dispositivos eletrônicos digitais: velocidade de processamento, capacidade de memória, e até mesmo a resolução de câmeras digitais. Este é apenas um exemplo, já que a tecnologia tem evoluído imensamente em todas as áreas: produção de alimentos, meios de transporte, meios de comunicação, medicina, etc.

Tal crescimento, populacional e tecnológico, também é acompanhado pelo aumento da demanda energética. É neste ponto que encontramos um problema: a demanda energética tem aumentado significativamente, mas os recursos mais utilizados e responsáveis pelo suprimento de 80% desta demanda são não renováveis, limitados e finitos. Logo, mais cedo ou mais tarde, as reservas irão se esgotar e, portanto, antes disto acontecer, precisamos nos preparar buscando fontes de energia alternativas. Dentre tais fontes merecem destaque a nuclear, hidrelétrica, eólica e solar.

A energia nuclear é uma alternativa complexa e polêmica. Por um lado seria uma fonte de energia limpa que não libera gases tóxicos na atmosfera; e por outro, gera resíduos radioativos e ainda não se sabe como descartá-los de forma segura [2]. Além disso, sempre que mencionada traz à mente lembranças do terrível episódio de Chernobyl.

As usinas hidrelétricas são uma ótima alternativa para países ricos em bacias hidrográficas, entretanto, a expansão de sua capacidade requer grande impacto ecológico devido à necessidade de grandes áreas alagadas.

A energia eólica é uma das mais promissoras fontes naturais de energia: não se esgota, é limpa, não emissiva e baseada em uma tecnologia simples, já dominada pelo Homem. Porém, sua instalação apresenta implicações como: o custo energético não é constante, varia conforme a localização e a intensidade dos ventos; requer altíssimos investimentos iniciais (cada aerogerador custa alguns milhões de reais) e tem impactos ecológicos e estéticos.

A energia solar pode ser utilizada diretamente no aquecimento de água ou ainda como energia elétrica ou mecânica. Em menos de uma hora, o Sol irradia a superfície terrestre com mais energia ($4,3 \times 10^{20} \text{J}$) do que o mundo todo utilizaria durante um ano ($4,1 \times 10^{20} \text{J}$) [3]. Esta é uma interessante fonte por ser limpa, não emitir gases tóxicos, e ser extremamente abundante. Além do mais, é esta a energia que rege ou alimenta todas as fontes de energia citadas anteriormente, com exceção da nuclear. Logo, se pudéssemos aproveitar esta energia, ou pelo menos parte dela, seríamos capazes de resolver os crescentes problemas energéticos.

1.1 A energia do Sol

A luz solar é uma forma de radiação eletromagnética proveniente de uma reação de fusão nuclear que ocorre no interior do Sol. A cada segundo 6×10^{11} Kg de hidrogênio são convertidos em hélio, havendo uma perda de massa de 4×10^3 Kg[4]. Já dizia Lavoisier [5]: “Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”, logo, esta massa não é perdida mas transformada em energia, que conforme a equação de Einstein ($E = mc^2$) equivale a 4×10^{20} J.

Aproximadamente metade da energia emitida pelo Sol está na forma de luz visível (vis) e ultravioleta (UV) de alta energia. A outra metade consiste em luz de menor energia, na região do infravermelho (IV). A camada de ozônio na atmosfera absorve a maior parte da radiação UV, enquanto que a energia da radiação IV é absorvida por substâncias presentes na atmosfera como o vapor de água e o dióxido de carbono. Desta forma, para se ter um bom aproveitamento da luz solar, necessitamos de um sistema capaz de absorver eficientemente a fração visível da mesma [6-14].

Após a crise de 1973 houve uma grande queda no preço dos módulos fotovoltaicos [15-18] (redução de 50% entre os anos de 1997 e 2001), mas ainda existem muitos obstáculos a serem superados para que este tipo de energia possa ser utilizada de maneira competitiva.

1.2 Células fotovoltaicas

1. 2. 1 Histórico

O termo fotovoltaico vem da união do termo grego “*phos*” (luz) e “*voltaic*” (eletricidade), devido à Alessandro Volta (1745-1827), o pioneiro nos estudos da eletricidade.

Em 1839, Edmond Bequerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico, ao notar a geração de corrente elétrica e voltagem em placas metálicas imersas em eletrólito, quando da sua exposição à luz [14]. Posteriormente, em 1877, Adams e Day, observaram o mesmo efeito em um material sólido composto de selênio.

Mas, foi apenas em 1883, que a primeira célula solar foi construída por Charles Fritt [15], que recobriu selênio com uma camada fina de ouro, formando uma junção fotovoltaica, cujo rendimento era de 1%.

Na primeira metade da década de 50, nos laboratórios Bell Labs, descobriu-se acidentalmente que o silício dopado com certas impurezas era muito sensível à luz, iniciando-se assim a era moderna das células fotovoltaicas. Após tal descoberta, foi iniciada a produção de células solares com eficiência de 6%.

Em 1958 já eram fabricadas células solares com eficiência de conversão de 15%. Desde então, a necessidade de energia em locais isolados e a corrida espacial, aceleraram ainda mais o desenvolvimento das células solares de silício. Os avanços tecnológicos obtidos não só melhoraram a eficiência de tais dispositivos, como também reduziram brutalmente seu preço [8].

1. 2. 2 Funcionamento das Células Solares Tradicionais

Como já dito anteriormente, células solares são módulos fotovoltaicos, ou seja, agrupamentos de células ligadas em série/paralelo e capazes de converter, diretamente, a luz solar em eletricidade. Geralmente, são utilizados materiais semicondutores como o silício cristalino ou o arseneto de gálio para a sua fabricação.

O silício puro não é um bom condutor, já que a banda de valência está completamente preenchida. Portanto, para a sua utilização em células solares, é realizada uma dopagem, ou seja, impurezas são incorporadas para alterar tal comportamento. Estas impurezas são átomos de outras substâncias introduzidos na estrutura cristalina do silício, alterando sua condutividade.

Quando o silício é dopado com átomos de um elemento com um maior número de elétrons que o silício (elementos do grupo 15, como o fósforo), teremos um semicondutor com portadores de cargas negativas, denominados semicondutores do tipo n . Quando o silício é dopado com átomos de um elemento com um menor número de elétrons que o silício (tipicamente elementos do grupo 13, como o boro), são introduzidos buracos na camada de valência, obtendo-se um material com portadores de cargas positivas, ou seja, um semicondutor do tipo p . Assim, quando um semicondutor do tipo p é colocado em contato com um semicondutor do tipo n , um gradiente de campo elétrico é gerado na junção. Tal barreira de energia permite o fluxo de elétrons do material p para o material n , mas não permite o fluxo no sentido inverso. Esta junção é conhecida como junção p - n .

Quando luz, incide numa junção semicondutora, os fótons podem ser absorvidos, excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução. Para cada fóton absorvido nesse processo, são gerados dois portadores de carga: um buraco na banda de valência (portador de carga positiva) e um elétron na banda de condução (portador de carga negativa). Se isto ocorrer na região de carga espacial (“space charge region” da junção p-n) da célula solar, o campo elétrico existente forçará os buracos a fluírem no sentido do semicondutor do tipo p , e os elétrons a fluírem no sentido do semicondutor do tipo n . Desta forma o campo elétrico promove a separação de cargas na junção (separação do éxciton em dois polarons de cargas opostas) levando ao surgimento de uma corrente elétrica [7, 8, 11, 12, 19].

1. 2. 3 Tipos de células

Diferentes materiais semicondutores podem ser utilizados para construir uma célula solar, desde que sejam materiais capazes de absorver luz. Conforme o tipo de material utilizado e sua eficiência, podemos classificar as células solares atuais em quatro grupos:

A) *Células solares de silício cristalino:*

Até a atualidade, este é o tipo mais comercializado de células solares (**Error! Reference source not found.**) podendo apresentar eficiência de até 18%, mas a

média encontrada é de até 15%. As células de silício podem ser obtidas a partir do silício monocristalino ou policristalino. A primeira apresenta maior eficiência e também maior custo, uma vez que envolve um custoso processo de purificação/cristalização. Além disso, há desperdício da cara matéria-prima, já que os wafers monocristalinos são produzidos na forma cilíndrica, e, nas células solares, são utilizados módulos quadrados. As células de silício policristalinos são menos eficientes devido aos defeitos existentes nos contornos dos grãos, que limita o transporte dos portadores de carga foto-gerados entre as partículas, aumentando a eficiência dos processos competitivos de recombinação. Entretanto, existem na atualidade algumas técnicas para se minimizar estes efeitos, além do silício poder ser obtidos já na forma quadrada, minimizando assim, desperdícios de matéria-prima.

Figura 1: Esquema de uma célula fotovoltaica de silício e seus componentes [4].

B) Células solares de filmes finos:

Visando diminuir os custos de produção das células de silício, surgiram as células de filmes finos (**Error! Reference source not found.**). Nestas, são utilizados

filmes finos do material absorvedor de luz, diminuindo assim a quantidade de material utilizada, e conseqüentemente, os custos. Um exemplo bem sucedido deste tipo de abordagem são as células de arseneto de gálio (GaAs), com as quais foram obtidas as células solares de maior eficiência até a atualidade, ou seja 30%. Entretanto, tais células são caríssimas, uma vez que utilizam o gálio como matéria prima, e o mesmo é mais caro que o ouro. Ainda apresenta limitações em seu uso, devido à alta toxicidade do arsênio. Estas células são utilizadas para o fornecimento de energia em satélites, onde o custo não é tão importante quanto a eficiência. Também foram obtidas boas eficiências, de 16 a 18%, utilizando-se filmes de telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre-índio-gálio (CuInGaSe₂).

Figura 2: Representação esquemática de uma célula solar de CuInGaSe₂.

C) Células solares orgânicas:

Este tipo de células solares, assim como as tradicionais de silício, também são baseadas em junções de semicondutores, mas neste caso de semicondutores

orgânicos [20]. Esta nova abordagem, representada na **Error! Reference source not found.**, ainda está em fase de pesquisa, mas atrai muitos investimentos por possibilitar a produção de células solares flexíveis e de baixo custo utilizando-se polímeros transparentes como substrato (p.ex., PET). Os semicondutores orgânicos, nada mais são do que polímeros ou pequenas moléculas orgânicas tais como ftalocianinas, fulereno, poli (p-fenileno vinileno), PVP; utilizados como pares doador-receptor, tendo sido obtidas células solares orgânicas com eficiência de até 5% [21]. Para que este tipo de célula possa competir com as atuais células de silício, é necessário aumentar a eficiência das mesmas. Além disso, é necessário resolver o problema da diminuição da eficiência destas células com o tempo, em virtude da degradação causada pelo ambiente e uso.

Figura 3: Representação esquemática de uma célula solar orgânica.

D) Células solares sensibilizadas por corante:

Basicamente, este tipo de célula solar é composto por uma camada de dióxido de titânio nanocristalino, uma camada de um material capaz de absorver luz visível e um eletrólito. O dióxido de titânio deve ser nanocristalino para maximizar a

área superficial (200-300 m²/g de TiO₂ *versus* 10 m²/g no material monocristalino). Neste tipo de células, é explorado o efeito fotovoltaico que ocorre na interface semicondutor/eletrolito [22]; e não o de junções de semicondutores de estado sólido como nas células anteriormente descritas. Desta forma, pode ser classificada como célula solar eletroquímica, sendo este trabalho focalizado no estudo das propriedades de fotossensibilizadores porfirínicos supermoleculares. Assim, serão discutidas em detalhes na próxima seção.

Figura 4: Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante.

1.3 Células solares sensibilizadas por corante

Nas células fotovoltaicas tradicionais, baseadas na junção de semicondutores, o material semicondutor é responsável pela absorção de luz, pela separação de cargas e geração de corrente/potencial. Desta forma, apenas fótons com energia igual ou maior que a energia do “band-gap” (diferença de energia entre as bandas de condução e de valência) podem ser absorvidos. Além disso, a corrente gerada se deve ao transporte de portadores minoritários, os quais podem sofrer recombinação, acarretando grandes perdas de eficiência. Esta recombinação pode

ser minimizada pela utilização de substratos altamente puros e livres de defeitos, e conseqüentemente, custosos.

Já no caso das células sensibilizadas por corante, um material fotossensível adsorvido na superfície do semicondutor é responsável pela absorção da luz; enquanto que a separação de cargas é realizada pelo semicondutor e pelo eletrólito mediador. Desta forma, o transporte de cargas é realizado por portadores majoritários e ainda torna-se possível um melhor aproveitamento do espectro solar, pois o sensibilizador injeta elétrons na banda de condução do semicondutor, permitindo que portadores sejam gerados com luz de energia menor do que a energia do “band-gap”. Assim, nesse tipo de dispositivo, os portadores de carga são negativos ou positivos dependendo da junção semicondutor/corante. Caso o corante no estado excitado injete elétrons no semicondutor, geralmente um semicondutor do tipo *n* como o TiO₂, os portadores de carga serão elétrons na banda de condução, que se deslocam no sentido do eletrodo coletor. Caso o corante no estado excitado remova elétrons do semicondutor, os portadores de carga serão buracos na banda de valência.

1. 3. 1 Histórico

Esta idéia da utilização de sensibilizadores visando uma melhor absorção da energia solar é antiga. Em 1912, o italiano Ciamician [23] previu que alguns corantes capazes de absorver a luz visível poderiam ser utilizados como sensibilizadores. Já no final dos anos 60, a fotossensibilização de semicondutores com grande separação de bandas já era utilizada no estudo de reações fotoeletroquímicas.

O primeiro modelo teórico utilizando a interface semicondutor/eletrólito foi elaborado por Gerischer [24]. Em tal modelo, corantes orgânicos como fluoresceína e rosa de Bengala foram utilizados como sensibilizadores de cristais de óxido de zinco, um semicondutor do tipo *n*.

Em trabalhos posteriores, utilizando clorofila, rodamina B e cianina como corantes, foram obtidos os primeiros espectros de fotoação e as respectivas curvas IPCE (razão entre o número de elétrons produzidos e o número de fótons absorvidos em função do comprimento de onda) com densidade de fotocorrentes da ordem de 10^{-7} A/cm² [25, 26].

Na década seguinte, começaram a ser utilizados complexos bipyridínicos de rutênio como corantes, em virtude de suas propriedades eletroquímicas e espectrais apropriadas: intensa absorção na região do visível ($\epsilon_{\text{máx}}=1,4 \times 10^4$ M⁻¹cm⁻¹ em $\lambda=455$ nm), propriedades redox, longo tempo de vida no estado excitado ($\sim 0,5$ μ s) e fotoestabilidade [27].

Nos primeiros estudos, foram obtidas densidades de fotocorrentes da ordem de 10^{-10} A.cm⁻² pela sensibilização de SnO₂ ou TiO₂ com o complexo *tris*-(2,2'-bipyridina)rutênio(II). Estes baixos valores de densidade de fotocorrente se deviam à difusão das moléculas do corante em solução em direção ao semicondutor, limitando a eficiência de conversão. Desta forma, apesar do complexo ser um bom fotossensibilizador, apenas a luz absorvida pelas moléculas próximas ao eletrodo seriam as responsáveis pela transferência de elétrons, limitando o desempenho da célula. A solução encontrada foi a utilização de corantes que pudessem se ligar covalente e diretamente ao eletrodo através de um grupo éster. Assim, foram obtidas fotocorrentes 100 vezes maiores[28].

Mesmo após este importante passo, a eficiência das células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes ainda era muito baixa para aplicações práticas, devido à limitação da área superficial dos cristais de TiO_2 , e conseqüentemente, à pouca absorção de luz pela camada de corante.

Na década seguinte, Grätzel et al. [29] resolveram este problema aumentando a área superficial utilizando TiO_2 nanocristalino. Tal modelo, ainda é a base dos atuais estudos nesta área, ficando tais células fotoeletroquímicas conhecidas como “Células de Grätzel”.

1. 3. 2 Células de Grätzel

A célula de Grätzel é um dispositivo conceitualmente muito simples, que continua sendo utilizado nos atuais estudos de células fotoeletroquímicas. Ela é composta de um material semicondutor, um vidro condutor, um eletrólito líquido, um contra eletrodo de platina e o material sensibilizador.

O semicondutor é geralmente um filme nanoestruturado de TiO_2 , devido à sua alta estabilidade, abundância, baixo custo, não toxicidade, biocompatibilidade e a posição das bandas de condução e de valência na escala absoluta de energia[30]. Tal filme é obtido a partir da sinterização de suspensões coloidais de nanopartículas com diâmetro de cerca de 20 nm, gerando filmes com cerca de 60% de porosidade, espessura de 10 μm , e elevada área superficial [29].

O vidro condutor sobre o qual este filme de TiO_2 é preparado pode ser de óxido de estanho dopado com fluoreto ou com índio (FTO ou ITO).

Este tipo de célula também pode ser preparado utilizando substratos plásticos flexíveis. Para tanto, uma camada porosa, pré-sinterizada de nanopartículas de TiO_2 (de até 10 μm de espessura) é transferida para o substrato flexível. Desta maneira, as propriedades elétricas do TiO_2 são mantidas, sem a necessidade da utilização de temperaturas elevadas, da ordem de 500°C , as quais não seriam suportadas pelos substratos plásticos[31]. Outro método para viabilizar a utilização de substratos flexíveis, consiste numa compressão mecânica de uma pasta aquosa de TiO_2 , sem qualquer tratamento térmico[32].

O eletrólito líquido utilizado é baseado no par redox triiodeto/iodeto (I_3^-/I^-), o qual é responsável pela regeneração do sensibilizador após a injeção de elétrons fotoinduzida do mesmo no semicondutor. Os íons iodeto reagem com o corante oxidado, sendo oxidados a triiodeto, regenerando o corante[33]. Por sua vez, os íons triiodeto são reduzidos à iodeto no contra eletrodo de platina.

A utilização deste eletrólito líquido não é das melhores opções, especialmente considerando-se que a fotovoltagem máxima da célula é determinada pela diferença entre o potencial redox da espécie eletroquimicamente ativa presente no eletrólito e o nível de Fermi do semicondutor. Mas, por enquanto, ainda é a opção mais eficiente.

Os problemas mais comuns provenientes da utilização de eletrólitos líquidos são evaporação, vazamentos, dificuldades de vedação, contaminação por umidade e/ou outras impurezas, etc., que comprometem a estabilidade e durabilidade das células. Por estes motivos, tem se buscado alternativas, dentre as quais a utilização de eletrólitos sólidos, poliméricos ou na forma de géis [34, 35]. Apesar dos

constantes avanços nesta abordagem, a eficiência dos sistemas utilizando eletrólitos sólidos ainda é muito inferior ao de sistemas com eletrólitos líquidos (até 7,1%).

O corante apresenta um papel fundamental na célula uma vez que ele é o responsável pela absorção da luz solar e injeção de elétrons no semicondutor. Um bom corante deve ter uma intensa absorção na região do visível, uma rápida transferência dos elétrons do estado excitado para a banda de condução do semicondutor e um longo tempo de meia vida no estado excitado; pois dessa maneira a transferência de elétrons ocorrerá antes do decaimento para o estado fundamental [36]. Além disso, ainda é necessário que o material seja estável nos estados excitado e fundamental, e no estado oxidado; tenha uma forte interação com a superfície semicondutora e possa ser rapidamente regenerado pelo eletrólito.

Em seu trabalho pioneiro, Grätzel utilizou um complexo polipiridínico de rutênio, o N3 (cis-bis-(4,4'-dicarboxil-2,2'-bipiridina), como sensibilizador, obtendo eficiências de 10%, até então jamais obtidas. A partir deste momento, intensificaram-se as pesquisas sobre este e outros sensibilizadores de rutênio [37-41].

1.3.1 Fotossensibilizadores

Até hoje os complexos de rutênio análogos ao N3 são os mais estudados, eficientes e estáveis [42-61]. Os ligantes bipiridínicos carboxilados tem uma forte interação com o TiO_2 , e suas propriedades podem ser otimizadas pela utilização de diferentes ligantes auxiliares. Outra alteração possível para melhorar o desempenho

dos sensibilizadores é a utilização de ligantes ponte alternativos ao 2,2'-bipiridil-5,5'-carboxilato (o dcbpy do N3).

Apesar da alta eficiência e estabilidade, a utilização de sensibilizadores de Ru fica limitada tanto pelo custo, quanto pelos problemas ambientais que o mesmo pode causar. Por este motivo, outros materiais vêm sendo estudados para aplicação como sensibilizadores, visando eliminar a dependência de metais nobres. Desta forma, diversos corantes sintéticos ou naturais poderiam servir como sensibilizadores, dentre eles derivados da clorofila [62-64], porfirinas [65-68], ftalocianinas [69-71], polímeros [72, 73], corantes orgânicos [74-78], entre outros [79-81].

Dentre os novos corantes orgânicos, recentemente foram obtidas altas performances fotovoltaicas com corantes derivados de coumarina [82, 83], indolina [84, 85], merocianina [86], e hemicianina [87], tendo sido observadas eficiências entre 5 a 9%.

Estes corantes orgânicos são normalmente formados por duas partes: um doador e um receptor de elétrons, sendo ambos ligados por estruturas π -conjugadas. Quando a luz incide sobre estes materiais, ela excita o grupo doador, fazendo com que seus elétrons sejam transportados pela ligação π -conjugada ($C=C$), sendo então injetados no TiO_2 pelo substituinte carboxila à ele ligado.

Existem diversas estratégias para se aperfeiçoar o desempenho destes corantes orgânicos, como aumentar o número de ligações π -conjugadas, o que resulta num deslocamento para o vermelho do espectro de absorção e geralmente aumento da absorptividade molar; e a troca do grupo doador de elétrons [88].

Estudos com a julolidina (**Error! Reference source not found.**) em fotossensibilizadores, revelaram que a mesma funciona efetivamente como um bom doador de elétrons intramolecular, apresentando a interessante característica de aumentar a estabilidade do corante [89-92].

Esquema 1: Esquerda: estrutura molecular da julolidina; e direita: da dimetilanilina.

Derivados da dimetilanilina (**Error! Reference source not found.**) foram muito estudados devido à sua capacidade de transferência de elétrons ultra-rápida [93, 94]. Hara e colaboradores [88] chegaram a obter eficiências de conversão energética (η , eta) de 7,7 % com derivados da dimetilanilina como fotossensibilizadores.

Ainda para a aplicação como corantes, estão sendo também muito estudados os sensibilizadores-antena [95-101]. Estes podem ser utilizados para gerar sistemas altamente eficientes uma vez que se baseiam na transferência de energia a partir de diversas subunidades covalentemente ligadas entre si em espécies supermoleculares.

Uma interessante e promissora estratégia para a obtenção de fotossensibilizadores-antena é baseada nas bactérias fotossintéticas verdes presentes no Mar Negro, que sobrevivem em profundidades maiores que 50 m. Devido à presença de organelas especiais, os cloroplastos, estas bactérias são

capazes de captar eficientemente luz solar de baixa intensidade, e assim, realizarem a fotossíntese mesmo sob baixíssima iluminação.

Todos os organismos fotossintéticos (dos mais simples aos mais complexos) apresentam sítios ativos com estruturas similares. Sítios especializados recebem a energia captada pelas moléculas-antena e realizam o processo de separação de cargas, transportando os elétrons gerados através de uma cadeia de transferência de elétrons até o sítio onde a energia das mesmas é armazenada na forma de energia química (fotossíntese). Assim, a energia solar é utilizada na produção de ATP (trifosfato de adenosina).

Se nos basearmos nestas arquiteturas naturais, podemos obter grupos cromóforos capazes de auto organização, com alta capacidade de absorção da luz solar inclusive em más condições de iluminação, e capazes de realizar uma rápida transferência de elétrons. Seguindo esta linha, o grupo do Prof. Dr. Balaban se especializou na preparação de porfirinas e clorinas que apresentam os mesmos grupos responsáveis pela auto-organização observados nas bactérias verdes [102-105].

Materiais porfirínicos tem se mostrado promissores no desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos, devido a sua elevada estabilidade, capacidade de transferência de elétrons e fotossensibilidade. Assim, uma das estratégias escolhidas foi a ligação de grupos doadores e receptores de elétrons na periferia de porfirinas, visando desta maneira, obter materiais com grande absorção numa ampla faixa de espectros, estáveis e com rápida transferência de elétrons. Os grupos cromóforos escolhidos apresentam a julolidina ou a dimetilanilina como doadores de elétrons, ligadas por meio de ligações π a um derivado alquilpiridínio, o qual pode

estar ligado à porfirina por meio de ligações éster ou amida. Esta série inédita de compostos será apresentada e estudada na presente tese.

2. Considerações Finais

Esta tese foi desenvolvida sobre um tema de grande interesse e extremamente importante da atualidade: a busca de novos materiais que possam ser utilizados em fontes alternativas de energia. Dentre as diversas opções, foi escolhida a abordagem das células solares sensibilizadas por corante, sendo o foco do presente trabalho a síntese e caracterização de novos fotossensibilizadores supermoleculares com potencial aplicação neste tipo de dispositivo.

A estrutura das novas supermoléculas baseia-se em porfirinas ligadas à compostos de transferência de carga obtidos pela ligação de grupo receptor N-alquilpiridínio e grupos doadores bem conhecidos como a julolidina e dimetilanilina. Devido à presença de grupos doadores e receptores, a série de grupos substituintes pode interagir com o grupo porfirínico por mecanismos redox ou de transferência de energia. No caso das porfirinas supermoleculares estudadas nesta tese foi observado o efeito antena, que amplia a faixa espectral ou melhora o aproveitamento dos fótons incidentes, aumentando a eficiência do sistema.

As características espectroscópicas, eletroquímicas, fotofísicas e fotoquímicas de um total de onze compostos foram medidas, analisadas e comparadas para se determinar o efeito das pequenas variações estruturais no comportamento das porfirinas supermoleculares.

Pelos espectros eletrônicos, foi constatado que a ligação de substituintes, por meio de ligações amida ou éster não interfere no perfil de absorção dos compostos, e não influencia significativamente o rendimento quântico de transferência de

energia. Entretanto, dentre os substituintes estudados, os derivados de julolidina apresentam bandas de transferência de carga deslocadas para regiões de maiores comprimentos de onda em relação aos derivados de N,N-dimetilanilina, e apresentam rendimentos quânticos de fluorescência significativamente menores. Um maior grau de conjugação no grupo ponte ligando o doador e o receptor (butenil ao invés de etenil) também leva a um deslocamento batocrômico da banda TC e um aumento espetacular no rendimento quântico de fluorescência, que não se reflete no rendimento quântico de fluorescência da porfirina supermolecular correspondente.

Os espectros eletrônicos das porfirinas supermoleculares correspondem à soma dos espectros de seus constituintes, apresentando pequenos deslocamentos hipso e batocrômicos, indicando a existência de interações que perturbam e acoplam seus estados eletrônicos. De fato, o espectro de excitação das porfirinas supermoleculares reproduziu o espectro de absorção, exibindo todas as bandas do grupo porfirina e do grupo substituinte. Desta forma, verificou-se a ocorrência e uma transferência de energia eficiente dos substituintes para a porfirina, confirmando que ambos os sítios interagem eletronicamente.

O comportamento voltamétrico das porfirinas supermoleculares também foi aditivo, correspondendo à soma dos comportamentos individuais da porfirina base e dos substituintes, com pequenas alterações nos potenciais dos processos redox. No caso das porfirinas supermoleculares, o fato da ligação com o substituinte ser éster ou amida, praticamente não alterou o comportamento eletroquímico do substituinte. Os dados de voltametria cíclica foram confirmadas pelos estudos de espectroeletroquímica, pelo qual também pode-se acompanhar a reversibilidade química dos processos.

Ainda pela espectroeletroquímica pode-se verificar uma maior estabilidade dos materiais com a julolidina como grupo doador de elétrons (tanto substituintes, quanto porfirinas).

Verificou-se que os substituintes apresentam estados excitados de tempos de vida relativamente curtos, inferiores a nanossegundos, que inviabilizaram os estudos de fotólise relâmpago. Assim, os estudos por essa técnica foram restritos às porfirinas supermoleculares, nas quais foi confirmado que o estado excitado de menor energia está localizado no grupo porfirina. De fato, os espectros diferenciais do estado excitado foram consistentes com o da porfirina no estado excitado tripleto. Os tempos de vida das espécies no estado excitado variaram de cerca de 15 a 5 μ s no caso dos derivados de julolidina e dimetilanilina, respectivamente, ou seja tempos de vida sempre maiores que da porfirina base. Este fato foi atribuído a ocorrência de equilíbrios de associação com possível formação de dímeros, no caso da porfirina base em tolueno.

Em suma, todas as porfirinas supermoleculares estudadas na presente tese demonstraram ser estáveis nas condições experimentais utilizadas, combinando as propriedades das espécies constituintes e apresentando efeito antena. Além disso, os grupos substituintes apresentaram potenciais de oxidação muito similares ou menores que do anel porfirínico, possibilitando a ocorrência de transferência de elétrons intramolecular do grupo aminobenzeno para a porfirina oxidada. Assim, caso sejam utilizados como fotossensibilizadores em células de Grätzel, a porfirina pode ser rapidamente regenerada por meio desse mecanismo. Concomitantemente, devem levar à diminuição dos processos de recombinação elétron-buraco, favorecendo o processo de separação de cargas na interface. Para que esses fenômenos possam ser observados, o ancoramento deve ser pelo anel porfirínico.

Figura 5: Esquema ilustrativo demonstrando: efeito antena (seta azul), regeneração redox da porfirimina oxidada após a injeção de elétrons (seta verde) e injeção de elétron (seta vermelha), do material porfirínico carboxilado ancorado ao TiO₂.

Assim, a continuidade no estudo desta série inédita de porfirinas supermoleculares complementando as informações aqui apresentadas pela avaliação do comportamento dos mesmos em diferentes solventes seria interessante. Por outro lado, a coordenação de íons metálicos como Mg(II) e Zn(II) no anel porfirínico podem melhorar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos mesmos. Além disso, seria importante gerar sítios de ancoramento na porfirimina, por exemplo introduzindo grupos carboxilato, para viabilizar a ligação das porfirinas supermoleculares à superfície do TiO₂. Isso permitiria a construção de células de Grätzel utilizando estes compostos como fotossensibilizadores, viabilizando as medidas de eficiência e a otimização dos dispositivos gerados tirando proveito do efeito antena e de separação de cargas discutido acima.