



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

José Miguel Coelho de Sousa

**DERIVADOS DE TETRAFENILPORFIRINAS E DE  
TIOINDIGO PARA CÉLULAS FOTOSOLARES  
SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, ramo de Química Avançada e Industrial orientada pelo Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo e coorientada pela Professora Doutora Marta Piñeiro e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.**

Outubro de 2021





UNIVERSIDADE D  
**COIMBRA**

**Derivados de tetrafenilporfirinas e de  
tioindigo para células fotosolares  
sensibilizadas por corante**

**José Miguel Coelho de Sousa**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, ramo de Química Avançada e Industrial orientada pelo Professor Doutor João Sérgio Seixas de Melo e co-orientada pela Professora Doutora Marta Piñeiro e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021



# Agradecimentos

Quero agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Sérgio Seixas de Melo e à minha co-orientadora, a Professora Doutora Marta Piñeiro, pelo apoio e disponibilidade ao longo deste trabalho.

Agradeço também o tempo e a atenção daqueles que me ajudaram no dia-a-dia deste projecto, nomeadamente, à Carla Gomes, à Carla Cunha, à Mariana Peixoto, ao Ricardo Costa Pereira e à Estefania Pinar.

Agradeço a todos os membros dos grupos de Química Orgânica e de Fotoquímica pelo companheirismo e auxílio constante. Deixo um agradecimento especial à Susana Lopes pela sua paciência perante as mais básicas ou irrelevantes questões.

Agradeço ao Pedro Cruz o seu auxílio e preocupação que permitiu deslindar bloqueios fundamentais da pesquisa.

Por último agradeço aos Professores Maria João Moreno, Jorge Marques e Mário Túlio, pelo seu acompanhamento noutras etapas do meu percurso na Universidade de Coimbra.



# Abstract

Research concerning the development of new sources of renewable energy is at the forefront of future challenges of society. One such source is solar power. Currently, multiple solar power technologies are in use, to different degrees of industrialization and integration in power grids. In this work we focus on dye-sensitized solar cells, which prominent features include a lower cost of production and a wider range of application.

The dyes used are thioindigo derivatives, compounds currently available for industrial application, mainly in the textile industry and porphyrin derivatives, compounds with widespread use in research of novel dyes for application in Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) and research of natural dyes for the same purpose.

Presented throughout the work is the study of oxidation and methylation reactions of the thioindigo's sulfur atom and the modification of substituent groups of the *meso* position of porphyrins to obtain porphyrins bearing of ethylene glycol groups.

The porphyrins with ethylene glycol groups and with cathecol (3,4-dihydroxyphenyl) substituent, were tested in solar cells composed of titanium dioxide and with an iodide electrolyte system.

**Keywords:** DSSC, Ethylene glycol, Oxidation, Porphyrin, Thioindigo.



# Resumo

A procura de novas fontes de energia renovável tem uma prioridade significativa nos desafios futuros das sociedades. Uma das fontes renováveis é a radiação solar, para a qual existem múltiplas tecnologias com diferentes graus de aplicação e integração nas redes eléctricas. Neste trabalho é explorada a tecnologia de células solares sensibilizadas por corante, destacada das outras pelo seu baixo preço e flexibilidade de aplicação.

Os corantes explorados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante são derivados de tioindigo, compostos com uso industrial actual primariamente na indústria têxtil e derivados de porfirinas, compostos com significativa presença no desenvolvimento de novos corantes para aplicação em DSSC's e na exploração de uso de corantes naturais.

Apresenta-se ao longo do trabalho o estudo de reacções de oxidação e metilação do enxofre do tioindigo e a modificação de grupos substituintes de *meso*-porfirinas de modo a obter porfirinas com substituintes etilenoglicol.

As porfirinas *meso*-substituídas com grupos etilenoglicol e catecol foram testadas em células solares compostas por dióxido de titânio e com um sistema electrólito de iodeto.

**Palavras-chave:** DSSC, Etileno Glicol, Oxidação, Porfirina, Tioindigo.



# Índice

Agradecimentos.....	iii
Abstract.....	v
Resumo.....	vii
Índice.....	ix
Lista de figuras.....	xiii
Lista de anexos.....	xvii
Lista de tabelas.....	xix
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xxi
<b>Capítulo 1 Introdução.....</b>	<b>23</b>
1. Introdução.....	25
1.1 Fotoquímica.....	25
1.1.1 Desactivação de estados electrónicos excitados.....	26
1.2 Cromóforos.....	28
1.3 Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC's).....	29
1.3.1 Conversão de energia solar em energia eléctrica com DSSC's.....	30
1.3.2 Desenvolvimento de DSSC por métodos quantitativos.....	32
1.3.3 Desenvolvimento de DSSC por métodos qualitativos.....	33
1.3.4 Futuro e mérito das DSSC's.....	40
1.4 Índigo e derivados.....	42
1.4.1 Tioíndigo.....	43

## Índice

1.5 Porfirinas .....	45
<b>Capítulo 2 Síntese de derivados do Tioindigo.....</b>	<b>49</b>
2. Síntese de derivados do Tioindigo.....	51
2.1 Oxidação do Tioindigo .....	52
2.1.1 Fase 1: O ponto de partida.....	53
2.1.2 Fase 2: O precipitado laranja.....	57
2.1.3 Fase 3: O componente T1 .....	61
2.2 Conclusões e perspectivas futuras.....	63
<b>Capítulo 3 Síntese de porfirinas .....</b>	<b>65</b>
3. Síntese de porfirinas .....	67
3.1 Síntese de 5,10,15,20- <i>Tetrakis</i> (4-hidroxi-3-metoxifenil) porfirina, P0.....	68
3.2 Síntese e separação dos derivados hidroxietilo .....	68
3.2.1 Aditivos para a síntese de eterificação de Williamson .....	69
3.3 Porfirina trissubstituída (P3).....	71
3.4 Análise por RMN.....	72
3.5 Caracterização Fotofísica.....	78
3.5.1 Perspectivas Futuras .....	81
<b>Capítulo 4 Ensaios de DSSC .....</b>	<b>83</b>
4. Ensaios de DSSC.....	85
4.2 Perspectivas futuras .....	88
<b>Capítulo 5 Conclusão .....</b>	<b>91</b>
<b>Capítulo 6 Materiais e Equipamento .....</b>	<b>93</b>
6.1 Materiais.....	93
6.1.1 Solventes.....	93
6.1.2 Reagentes.....	94
6.1.3 Materiais subsidiários relativos a síntese .....	94

6.1.4 Materiais subsidiários relativos a DSSC .....	94
6.2 Equipamentos.....	94
6.2.1 Análise por RMN.....	94
6.2.2 Análise Fotofísica.....	95
6.3 DSSC's .....	96
Referências .....	97
Anexos .....	109



# Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de Jablonski-Perrin. <sup>1</sup> .....	27
Figura 2. Cromóforo de indigóides.....	29
Figura 3. Estrutura do Tioindigo (esquerda) e do Indigo (direita). ....	29
Figura 4. Diagrama de uma DSSC. ....	30
Figura 5. Curva I-V de uma célula solar com os parâmetros necessários para cálculo de $\eta$ de acordo com a equação 2. <sup>7</sup> .....	31
Figura 6. Esquerda, imagem SEM da camada porosa de dióxido de titânio, Direita, Imagem SEM de fibras de PVA/TiO <sub>2</sub> depositados sobre a célula. <sup>16</sup> .....	33
Figura 7. Estrutura química do pigmento N719.....	34
Figura 8. Molécula com a designação abreviada de SGT-023, do tipo D- $\pi$ -A. <sup>21</sup> .....	35
Figura 9. Esquerda, Espectros de absorção de moléculas num filme de dióxido de titânio. Direita, Espectro IPCE de células com um corante (traço descontínuo) e com os três em simultâneo (traço contínuo). <sup>22</sup> .....	36
Figura 10. a) Esquema de uma DSSC co-sensibilizada, b) Esquema de uma DSSC do mesmo tipo, mas, com os corantes separados em diferentes camadas de óxido metálico.....	37
Figura 11. Conformações possíveis de uma porfirina com quatro grupos de ancoragem. <sup>28</sup> 38	
Figura 12. Esquema dos intervalos de tempo associados a cada processo. <sup>20</sup> .....	39
Figura 13. Esquema da fotoisomerização do índigo. ....	43
Figura 14. Perfil da energia potencial da isomerização do tioindigo, em DMSO e dioxano (DX). <sup>62</sup> .....	44
Figura 15. Esquerda, estrutura química de uma porfirina, a azul destaca-se o sistema conjugado que envolve 18 electrões; Direita, espectro de absorção típico de uma porfirina. <sup>66</sup> .....	46
Figura 16. Imagem obtida por STEM de um cloroplasto.....	47
Figura 17. Esquema dos produtos de oxidação do tioindigo. ....	52

## Lista de figuras

Figura 18. Espectros RMN de protão de tioindigo (T1) à esquerda e do composto T2 à direita. .....	54
Figura 19. Espectro RMN de protão do composto T2 da terceira reacção separada por coluna cromatográfica sílica-gel.....	55
Figura 20. Espectros de absorção (preto), emissão (vermelho) e excitação de fluorescência (azul) do composto T1 da primeira (separação por placa preparativa) e terceira reacção (separação por coluna cromatográfica) em DX.....	56
Figura 21. Esquema da reacção da oxidação para a formação de um dos possíveis produtos da reacção com grupo funcional sulfóxido.....	57
Figura 22. Espectros de absorção (preto), emissão (vermelho) e excitação (azul) do precipitado laranja (em cima) e do composto T2 (em baixo).....	58
Figura 23. RMN de protão do precipitado laranja. ....	59
Figura 24. RMN de carbono do precipitado laranja. ....	59
Figura 25. Resultados da análise espectroscópica e de RMN de protão de T2 nas novas condições de reacção. ....	60
Figura 26. Esquema da análise por TLC de T1. ....	61
Figura 27. Espectro de absorção dos diferentes componentes corados da mistura T1, amarelo (Y), violeta (V), vermelho (R) da mistura (preto). ....	62
Figura 28. Espectro de absorção, emissão e excitação da mistura T 1 e do componente Vermelho. ....	63
Figura 29. Esquema da síntese de P1 com um grupo EG. ....	67
Figura 30. Esquema de síntese de P4 com quatro grupos EG. ....	67
Figura 31. Esquema da síntese de 5,10,15,20- <i>Tetrakis</i> (4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, P0. .....	68
Figura 32. Esquema do princípio teórico do uso de éter coroa como aditivo. ....	70
Figura 33. Esquema de adição de EG a um grupo já formado.....	71
Figura 34. Síntese da porfirina P3. ....	72
Figura 35. Espectro de RMN de protão de P0. ....	73
Figura 36. Estrutura química expandida de P0, com os diferentes sinais (dos diferentes protões) expectáveis demarcados. ....	73
Figura 37. Espectro RMN de protão de P0, região dos hidrogénios fenílicos ampliada.....	74
Figura 38. Espectro de RMN de protão da porfirina trisubstituída. ....	75
Figura 39. Espectro RMN de protão da porfirina trisubstituída: à esquerda, ampliação da região dos hidrogénios pirrólicos, à direita, região dos hidrogénios fenílicos. ....	75

Figura 40. Estrutura química expandida da porfirina trissubstituída, P3, com os hidrogénios com ambientes químicos equivalentes agrupados com cores. ....	76
Figura 41. Espectro de RMN de protão da porfirina trissubstituída, P3, região de $\delta$ 4 ppm. ....	77
Figura 42. RMN de carbono de P3. ....	78
Figura 43. A) representação das quatro orbitais de Gouterman; B) Esquema dos níveis de energia das quatro orbitais <sup>66</sup> .....	79
Figura 44. Espectros de absorção, excitação e emissão de fluorescência de P3. ....	80
Figura 45. Decaimento de fluorescência obtido para o composto P3 em ACN pela técnica de TC-SPC. Apresenta-se o decaimento obtido bem como o ajuste e os critérios estatísticos de análise (chi2, função de auto-correlação, e resíduos pesados). ....	81
Figura 46. Estrutura química da porfirina P5, com grupos catecol nas posições <i>meso</i> . ....	85
Figura 47. Esquema da preparação do fotocátodo. ....	86
Figura 48. Esquema do fotoânodo com a área a furar demarcada. ....	87
Figura 49. À esquerda, perfil do filme termoplástico, demarcado a cinzento; à direita, aspecto final das células. ....	87



## Lista de anexos

Figura A-1. Espectros de RMN de protão do composto T1 de diferentes reacções e com diferentes métodos de separação.....	109
Figura A-2. Espectro de absorção das diferentes amostras do precipitado laranja comparados aos compostos T1 e T 2 na região entre os 200 e os 400 nm. ....	110
Figura A-3. Placa preparativa de separação da mistura Tipo 1. ....	110



## Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros fotofísicos para as porfirinas abordadas neste estudo. Dados de P0, P1, P2 e P4 resultantes do trabalho prévio de Mariana Peixoto em ACN. ....	79
---	----



## Lista de abreviaturas e símbolos

CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio Deuterado
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformadida
DMSO	Dimetilsufóxido
DSSC	Células solares sensibilizadas por corante, n.i. Dye Sensitized Solar Cells
DX	Dioxano
E	Energia
EG	Etileno glicol
ESIPT	Transferência de próton no estado excitado, n.i. Excited-State Intramolecular Proton Transfer
IPCE	Eficiência de conversão de fóton incidente em corrente, n.i. Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency
LSL	Camada de dispersão de luz, n.i. Light Scattering Layer
<i>m</i> -CPBA	ácido <i>meta</i> -cloroperbenzóico
MeOH	Metanol
P0	5,10,15,20- <i>Tetrakis</i> (4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina
ppm	Partes por milhão

## Lista de abreviaturas e símbolos

RAHB	Ligações de hidrogénio assistidas por ressonância, n.i. Resonance Assisted Hydrogen Bonds
Rf	Factor de retenção
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TADF	Fluorescência retardada por efeito da temperatura, n.i. Thermally Activated Delayed Fluorescence)
TI	Tioindigo
TLC	Cromatografia de camada fina, n.i Thin layer chromatography
TMS	Trimetilsilano
TPP	Tetrafenilporfirina
$\delta$	desvio químico (ppm)
$\Delta$	Operador de diferença

# Capítulo 1

## Introdução

<b>Capítulo 1 Introdução .....</b>	<b>23</b>
1. Introdução .....	25
1.1 Fotoquímica .....	25
1.1.1 Desactivação de estados electrónicos excitados .....	26
1.2 Cromóforos.....	28
1.3 Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC's) .....	29
1.3.1 Conversão de energia solar em energia eléctrica com DSSC's.....	30
1.3.2 Desenvolvimento de DSSC por métodos quantitativos .....	32
1.3.3 Desenvolvimento de DSSC por métodos qualitativos .....	33
1.3.4 Futuro e mérito das DSSC's.....	40
1.4 Índigo e derivados.....	42
1.4.1 Tioindigo .....	43
1.5 Porfirinas .....	45



# 1. Introdução

## 1.1 Fotoquímica

A matéria é susceptível a transformações induzidas por radiação electromagnética. O estudo destes fenómenos a nível molecular é o objecto da fotoquímica.

O tipo de transformação observada depende da energia da radiação. O fenómeno mais relevante para o fotoquímico é a excitação electrónica, isto é, a promoção de uma molécula para um estado electrónico excitado a partir do seu estado electrónico fundamental. No espectro electromagnético as regiões designadas por ultravioleta próximo e luz visível, entre os 200 e 780 nm de comprimento de onda, correspondem aos valores de energia responsáveis pela quase totalidade destes fenómenos. Note-se que o comprimento de onda da radiação implica um dado valor de energia pela relação formulada em (1).

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

O processo de excitação electrónica ocorre quando uma dada molécula absorve um fóton, partícula elementar da radiação, e um dos seus electrões é promovido de uma dada orbital molecular para outra de energia superior. A diferença de energia das orbitais moleculares iguala a energia do fóton absorvido.

Os electrões possuem uma propriedade designada de spin, uma grandeza vectorial de magnitude constante e duas orientações possíveis que denotam um alinhamento paralelo ou antiparalelo a um campo magnético externo. A presença desse campo não é condição necessária para a manifestação desta propriedade. Duas grandezas derivadas desta são de especial relevo, o número quântico de spin da molécula, a soma de todos os vectores, simbolizado  $S$  e a multiplicidade de spin, dada por  $2S+1$ . Uma vez que o número quântico de spin do electrão será  $1/2$  ou  $-1/2$ , no caso de todos os electrões estarem emparelhados o valor de  $S$  será 0 e a multiplicidade de spin 1. Este estado designa-se de singuleto. No caso de um par de electrões manifestarem o mesmo sinal de spin, isto é,

## Capítulo 1: Introdução

estejam desemparelhados, o valor de  $S$  será 1 e a multiplicidade de spin 3, este estado designa-se de tripleto.

No estado fundamental os electrões encontram-se emparelhados, simbolizado por  $S_0$ , enquanto nos estados electrónicos excitados encontraremos ambas as possibilidades, simbolizadas por  $S_n$  e  $T_n$ . A diferença energética entre  $S_1$  e  $T_1$  é designada por desdobramento singuleto-triplete,  $\Delta E_{S,T}$ , sendo que a diferença energética entre os estados  $S_n$  e  $T_{n+1}$  é inferior à diferença entre  $S_n$  e  $S_{n+1}$ , muito em parte devido à repulsão entre electrões com sinal de spin idêntico. A disparidade entre eles será tanto maior quanto mais sobrepostas as orbitais moleculares envolvidas. De acordo com a Regra de Kasha-Vavilov, os processos fotoquímicos ocorrem a partir dos primeiros estados excitados,  $S_1$  e  $T_1$ .

A partir deste instante podemos focar-nos em dois objectivos distintos, tirar partido das alterações de estrutura e reactividade da molécula, consequências da nova distribuição electrónica, para estudar reacções químicas, algumas das quais irreplicáveis por fornecimento de energia térmica, ou estudar os processos de desactivação, isto é, o retorno da molécula ao seu estado electrónico fundamental.

### 1.1.1 Desactivação de estados electrónicos excitados

Na Figura 1 observamos um diagrama de Jablonski-Perrin, que esquematiza os diferentes processos de desactivação. Os processos de desactivação podem ser divididos em processos radiativos, em que existe emissão de radiação ou não radiativos, dentro dos quais existe um caso particular designado por *quenching* (nomenclatura inglesa) que envolve outras entidades.

Uma realidade ainda não referida, visível no diagrama de Jablonski-Perrin, são os estados vibracionais. A excitação electrónica partirá de  $S_0$  como já se referiu, acrescentando-se que as moléculas também estarão quase exclusivamente no estado vibracional fundamental. No entanto, a excitação electrónica poderá ocorrer para outro estado vibracional que não o fundamental de  $S_1$ . A configuração da molécula no estado excitado definirá quais as transições, que designamos de vibrónicas, mais intensas (Princípio de Franck-Codon). Note-se também que os processos de emissão ocorrem sempre do

estado vibracional fundamental dos estados  $S_n$  e  $T_n$  (regra de Kasha-Vavilov), o que significa que o espectro de emissão de uma dada molécula será independente da energia envolvida na excitação electrónica. Partindo do estado fundamental vibracional de  $S_1$  o electrão decairá para diferentes estados vibracionais de  $S_0$  seguindo o mesmo princípio que governa a absorção. O resultado será a emissão ocorrer sempre a comprimentos de onda mais longos do que a absorção, e, caso as diferenças entre níveis vibracionais dos estados electrónicos sejam mínimas, uma será a imagem espelhada da outra. Resta-nos observar a distinção dos processos radiativos entre fluorescência e fosforescência, sendo a primeira resultante de emissão a partir de um estado singuleto e a segunda a partir de um estado tripleto, assim como a possibilidade de cruzamento inter-sistemas em ambas as direcções.

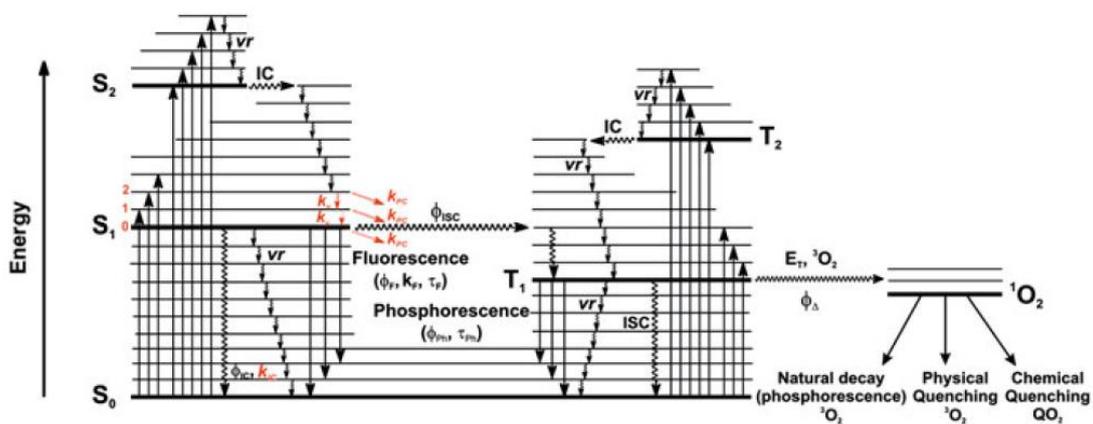


Figura 1. Diagrama de Jablonski-Perrin.<sup>1</sup>

Atente-se agora nos valores temporais apresentados para cada processo, a rapidez do processo de conversão interna explica a regra de Kasha. A enorme diferença dos valores de velocidade destes entre os processos radiativos deve-se à diferente multiplicidade de spin entre os estados no caso da fosforescência, estas transições designam-se proibidas por spin. No caso de fenómenos de absorção, as transições  $S_0 \rightarrow T_1$  são muito pouco intensas pelo mesmo motivo.

### a) Caracterização espectral e fotofísica

Munidos do conhecimento dos fenómenos possíveis, pretendemos agora conhecer o comportamento de uma dada molécula. Destaca-se obviamente o seu espectro de

## Capítulo 1: Introdução

absorção — incidindo radiação com diferentes níveis de energia observamos quais os valores que induzem excitação electrónica e o seu coeficiente de extinção molar para um dado valor de energia. Podemos explorar o mesmo fenómeno em diferentes ambientes químicos ou grandezas como a temperatura. Excitando a molécula e recolhendo a radiação emitida obteremos o espectro de fluorescência. Calculamos, por exemplo, pela diferença entre o pico de absorção e o de emissão, o Desvio de Stokes, que quantifica o princípio acima descrito que o origina. Outras métricas importantes são os rendimentos quânticos dos processos, isto é, o rácio entre os processos observados e o número de fótons incidentes, e a cinética dos processos, o tempo de vida dos estados excitados e o seu decaimento, cujas métricas serão valores temporais e funções.

No decorrer da exposição do trabalho, métodos utilizados, que o exijam, serão descritos sucintamente.

### 1.2 Cromóforos

A IUPAC define cromóforo como a parte de uma entidade molecular responsável por uma dada transição electrónica.<sup>2</sup> Esta designação usa-se livremente para descrever um grupo que confira cor a uma substância. O conhecimento do cromóforo de uma dada molécula permite actuar deliberadamente sobre ele com a intenção de alterar as suas propriedades fotofísicas, ou delimitar a estrutura que não deve ser perturbada, ou mesmo protegida, se a manipulação da molécula procurar diferentes objectivos. Observe-se na Figura 2 as estruturas canónicas do cromóforo-H, associado à transição de menor energia em compostos de tipo indigóide, em contraste com as estruturas na Figura 3. Note-se a redução significativa do número de electrões envolvidos no sistema pi-conjugado e a menor rigidez morfológica na estrutura do cromóforo, a identificação do cromóforo não é trivial. Este conhecimento da subestrutura determinante na interacção das moléculas com radiação na gama UV-Vis é extraído através da síntese dos possíveis módulos que constituem a molécula que se pretende estudar, seguida de análise da persistência das propriedades fotofísicas da molécula íntegra.<sup>3</sup>

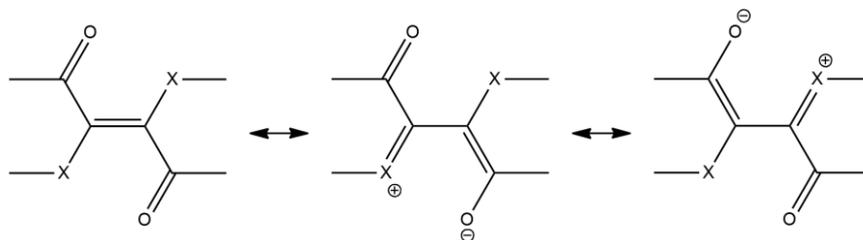


Figura 2. Cromóforo de indigóides.

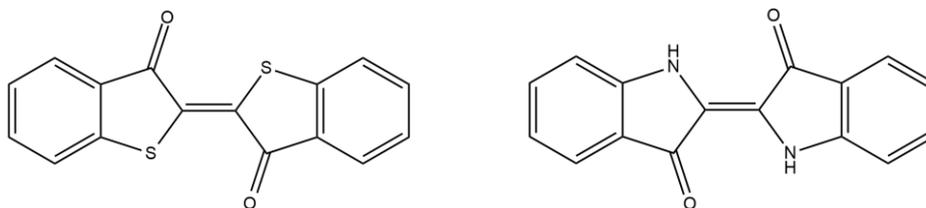


Figura 3. Estrutura do Tioindigo (esquerda) e do Indigo (direita).

### 1.3 Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC's)

O propósito das células solares é transformar energia solar em trabalho eléctrico. A necessidade de fontes energéticas alternativas à combustão de hidrocarbonetos é neste momento auto-evidente e não carece de justificações alongadas. Conceptualmente, explorar a fonte energética que gerou a fonte principal actual, caso se aceite a teoria da biogénese do petróleo e gás natural, é uma estratégia elegante e directa. Os seus principais contratempos são a natureza cíclica, diária e sazonal, das horas de sol e a imprevisibilidade da sua intensidade devido a fenómenos meteorológicos diversos. A solução reside na investigação paralela de mecanismos de armazenamento de energia química, por exemplo em baterias de caudal redox.

Existem várias classes de células solares; meritórias de menção são as designadas de silício, por serem a classe mais utilizada e cuja indústria já beneficia dos efeitos de economia de escala, e as de perovskite, por serem, das tecnologias emergentes, a que apresenta os melhores rendimentos. A classe das DSSC's não se destaca em nenhuma destas métricas, ora, ela é o objecto desta dissertação. Argumentar-se-á que a investigação sobre esta classe de células não se extingue num custo de oportunidade.

### 1.3.1 Conversão de energia solar em energia eléctrica com DSSC's

Uma célula solar sensibilizada por corante estrutura-se em quatro componentes básicos: um fotoânodo composto por uma camada porosa de um óxido metálico, tipicamente  $\text{TiO}_2$ , depositada numa matriz de vidro condutor, uma camada de corante ligado covalentemente ou adsorvido à superfície do óxido metálico, um solvente orgânico contendo um par redox, tipicamente  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , e um eléctrodo de vidro condutor revestido de platina.<sup>4</sup>

Como podemos observar na Figura 4 a separação de cargas é obtida através de excitação electrónica do corante por um fóton (1) seguida de transferência do electrão para a banda de condução do óxido metálico (2). O transporte da carga ocorre por difusão na camada porosa até ao ânodo (3). Do cátodo, através do par redox, um electrão reduz o corante regenerando o sistema (5).<sup>5</sup>

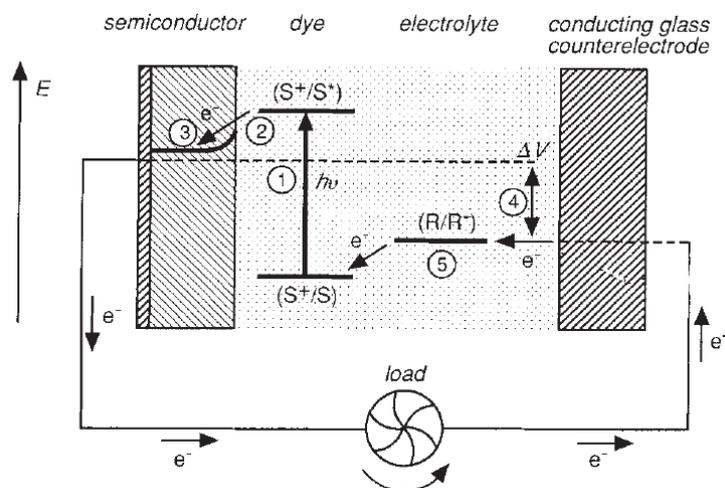


Figura 4. Diagrama de uma DSSC. O índice 4 indica a diferença de energia entre o nível Fermi do semiconductor e o potencial de Nernst da solução de electrólito, que corresponde à voltagem da célula.<sup>6</sup>

O rendimento global de eficiência da célula é calculado através de análise voltamétrica do circuito sob irradiação. Da curva I-V (Figura 5) obtida retira-se o valor máximo de voltagem, correspondente à diferença de energia entre o nível Fermi do semiconductor e o potencial de Nernst da solução de electrólito (Figura 4, índice 4); o valor máximo de corrente em circuito aberto,  $V_{OC}$ , correspondente à capacidade de absorção da radiação pelo pigmento, rendimento quântico de injeção dos electrões na

banda de condução e eficiência da redução do corante pelo electrólito; e a fracção de potência útil, designado em inglês *fill factor* (FF), dada pelo rácio entre a área sob o ponto que maximiza a voltagem e a corrente e a área total. Conhecida a potência da fonte de radiação, obtém-se o rendimento do processo de conversão de luz solar em energia eléctrica, pela equação (2).

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Os procedimentos encontram-se codificados em normas internacionais e são, caso se necessite, realizados em laboratórios acreditados. Alguns fenómenos presentes nas DSSC's, como a difusão dos agentes redutores podem implicar tempos elevados de incidência de radiação até se obter valores fidedignos.<sup>7</sup>

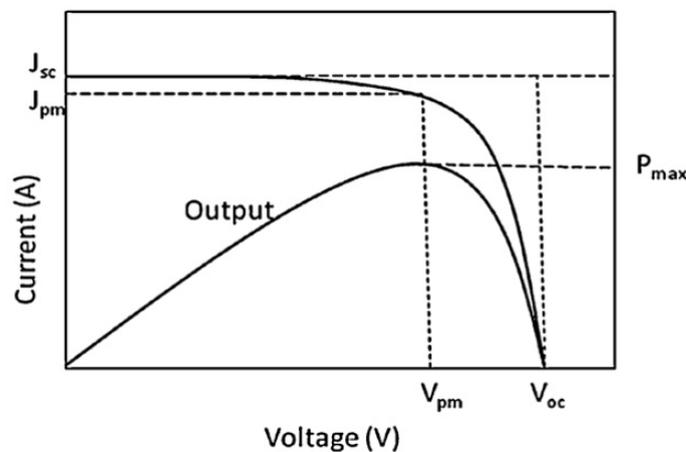


Figura 5. Curva I-V de uma célula solar com os parâmetros necessários para cálculo de  $\eta$  de acordo com a equação 2.<sup>7</sup>

O desenvolvimento da tecnologia tem no seu propósito mais simples aumentar a eficiência da conversão energética. O máximo valor teórico ronda os 85%<sup>8</sup>, um valor elevado devido à peculiaridade do “reservatório quente” envolvido. Podemos abordar a melhoria de duas formas fundamentais, designemo-las quantitativa e qualitativa. Uma melhoria quantitativa melhorará o rendimento global da célula sem melhorar o rendimento dos processos individuais, a melhoria qualitativa melhorará o rendimento de um dado passo ou factor da célula, e consequentemente o seu rendimento global.

### 1.3.2 Desenvolvimento de DSSC por métodos quantitativos

Podemos considerar a intensidade da radiação solar como imutável<sup>9</sup>, mas, recorrendo a fenómenos ópticos é possível aumentar a sua intensidade local. A radiação incidente que é reflectida na superfície da célula ou que atravesse a célula totalmente representa a primeira perda significativa de eficiência.

Nas primeiras tentativas de criar superfícies anti-reflectoras recorreu-se a filmes de sílica ou dióxido de titânio, com diferentes dimensões e processos de sinterização, com resultados medíocres.<sup>10</sup> O desenvolvimento destas tecnologias convergiu sobretudo noutros objectivos ligados à exploração espacial.<sup>11</sup> Recentemente, os filmes têm sido aplicados recorrendo a técnicas de deposição química com maior controlo sobre as dimensões e possibilitando o uso de várias camadas transversalmente uniformes<sup>12,13</sup>. Futuramente, recorrer-se-á à nanotecnologia para tirar partido de fenómenos ópticos exclusivos dessa escala. Num estudo em que se depositou ou incorporou partículas de alumínio com 50 nm de diâmetro numa camada de dióxido de titânio, a corrente gerada pela célula aumentou, respectivamente, 42 e 62% em relação à célula sem filme anti-reflector. Com o filme sem aditivos a melhoria é de 8,6%<sup>14</sup>, ligeiramente superior às melhorias reportadas nas primeiras tentativas mencionadas acima.

A mitigação do fenómeno de transmissão será alcançada recorrendo a materiais com propriedades opostas aos filmes anti-reflectores. Procura-se a reflexão da radiação que atravessou a célula, e o seu retorno à zona activa da mesma. Este novo componente adicionado à célula designa-se de camada de dispersão de luz (sigla inglesa, LSL). Um método simples recorre à deposição de partículas de dióxido de titânio por um processo de sol-gel integrado na manufactura da célula, resultando num aumento de 34% da eficiência global.<sup>15</sup> Tratando-se de tecnologia análoga à descrita anteriormente, a incursão da nanotecnologia encontra-se naturalmente presente. O uso de fibras de PVA contendo partículas de dióxido de titânio como LSL (Figura 6) resulta num aumento de eficiência menor (33%) ao do método de deposição de sol-gel. No entanto, a possibilidade de dopar as fibras com outros componentes e de criar estruturas com as mais diversas morfologias resultará numa multiplicação de ensaios que provavelmente resultará numa célula mais eficiente<sup>16</sup>.

Consideremos que é possível dirimir os dois fenómenos discutidos até agora e toda a radiação é absorvida. Ela será útil somente se à excitação electrónica se seguir a injeção de um electrão na banda de condução do fotoânodo (Figura 4). Este processo requer proximidade e relaciona-se com a supraestrutura pigmento-óxido metálico. Assim, introduzimos os conceitos de área superficial do óxido metálico e o “volume” do nosso corante como factores que podem afectar o rendimento de eficiência de conversão solar-eléctrica da célula. Esta percepção conceptual é relevante apesar de não existirem progressos relevantes dentro da investigação focada nas DSSC's. A morfologia do ânodo, uma estrutura porosa de partículas nanométricas, com uma área superficial duas mil vezes superior a uma camada uniforme e que permita a difusão do pigmento e do electrólito foi o avanço necessário para aproveitar os fenómenos, já conhecidos, para a conversão de energia solar. A estrutura criada na publicação seminal das DSSC's de Gratzel e colaboradores já exibia a forma observada na Figura 6.<sup>5</sup>

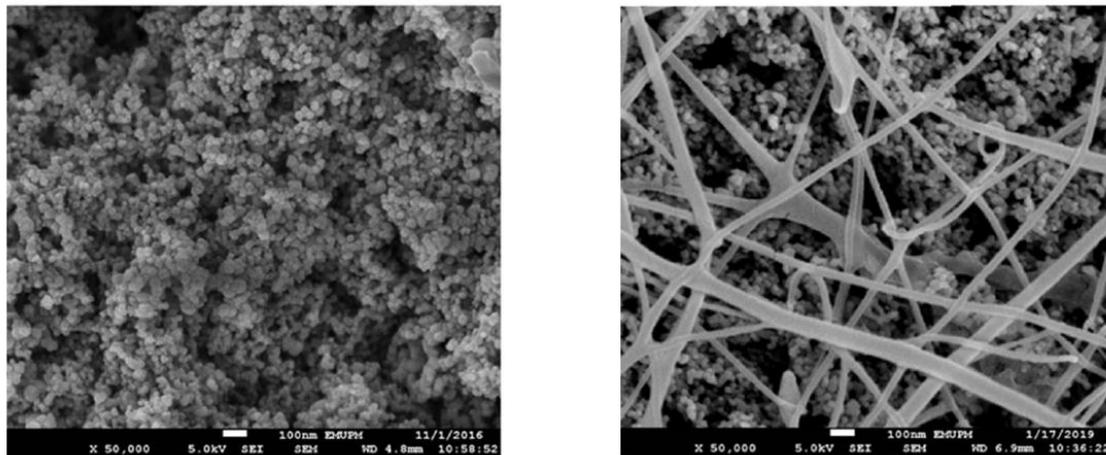


Figura 6. Esquerda, imagem SEM da camada porosa de dióxido de titânio, Direita, Imagem SEM de fibras de PVA/TiO<sub>2</sub> depositados sobre a célula.<sup>16</sup>

### 1.3.3 Desenvolvimento de DSSC por métodos qualitativos

O componente diferenciador das DSSC's é o corante. O corante ideal deve absorver toda a radiação abaixo dos 900 nm de comprimento de onda, note-se que, após fenómenos de interacção da radiação solar com os constituintes da atmosfera, falamos de quase toda a radiação incidente e lembre-se que nos interessa excitação electrónica e não vibracional; deve fixar-se na superfície do óxido metálico; deve ter uma eficiência

## Capítulo 1: Introdução

quântica de injeção do electrão na banda de condução unitária; deve ser rapidamente regenerado (reduzido) e deve ser estável durante 20 anos de irradiação natural, o que corresponde a  $10^8$  ciclos.<sup>6</sup>

Os primeiros corantes utilizados foram complexos de ruténio com ligandos derivados da 2,2-bipiridina e grupos tiocianato. Os primeiros responsáveis pela natureza da excitação electrónica e ancoragem ao óxido metálico (por funcionalização das bipiridinas com grupos ácido) e os segundos pela redução do pigmento. Estes corantes absorvem principalmente na região do espectro electromagnético conhecida como verde e azul. A sua particularidade principal reside no rendimento quântico da injeção dos electrões na banda condutora do semiconductor e na sua velocidade, que não permite outros fenómenos de desactivação.<sup>17</sup> Moléculas como o N719 (Figura 7) continuam a ser usados como referência nos ensaios de rendimento de DSSC's.

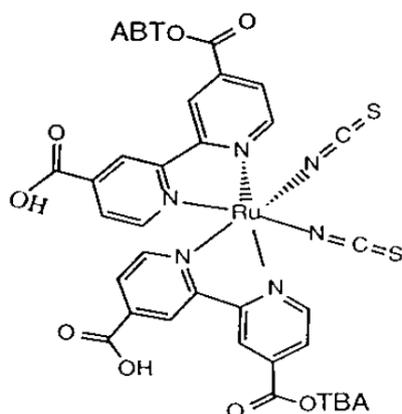


Figura 7. Estrutura química do pigmento N719.

### *a) Absorção da radiação solar*

Para alcançar o primeiro objectivo de um corante ideal, podemos considerar duas principais estratégias. A síntese de corantes capazes de absorver numa maior banda de comprimentos de onda, designados pancromáticos e a co-sensibilização. Nos estudos focados nos corantes é comum realizar-se ensaios monocromáticos do rendimento da célula, apresentados na forma de gráficos IPCE (sigla inglesa, Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency).

A primeira via de desenvolvimento de corantes pancromáticos consistiu na modificação dos ligandos de moléculas de ruténio sem perda das capacidades conferidas pelos grupos acima descritos.<sup>18</sup> Seguiu-se a síntese de moléculas modulares, com particular interesse por cromóforos capazes de absorver na região do infravermelho e grupos condutores como o tiofeno.<sup>19</sup> A investigação convergiu na procura de moléculas do tipo D- $\pi$ -A (Dador – ponte conjugada – Aceitador) e outras variações possíveis mantendo o cerne intacto devido aos elevados valores de coeficiente de extinção molar observados e maior diferença dos níveis energéticas das orbitais moleculares de fronteira.<sup>20</sup> Relembre-se do duplo constrangimento no desenvolvimento dos corantes para DSSC, deve existir um ganho energético na sua oxidação e redução (Figura 4). Na Figura 8 observamos um pigmento modular do tipo D- $\pi$ -A com os módulos identificados.

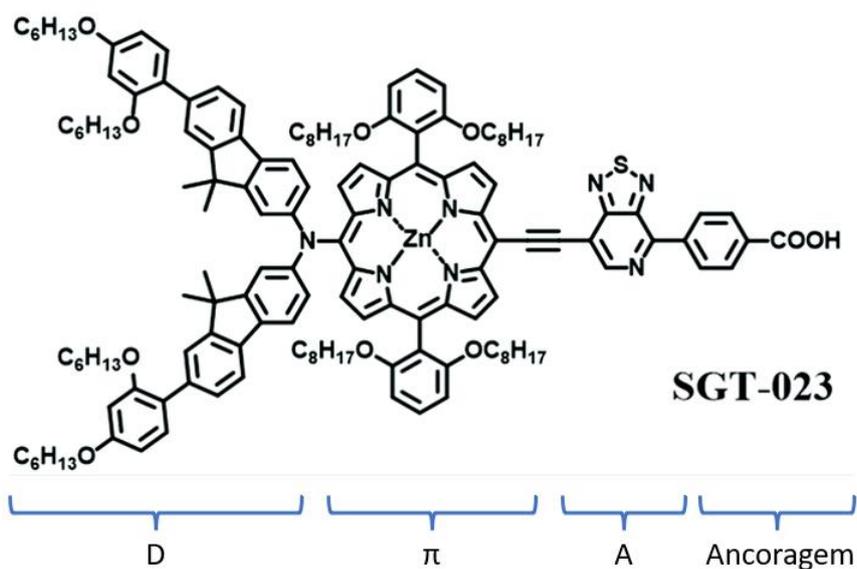


Figura 8. Molécula com a designação abreviada de SGT-023, do tipo D- $\pi$ -A.<sup>21</sup>

A complexidade destas moléculas, que lhes confere as suas propriedades, torna-as também difíceis de sintetizar, leia-se, em contexto de produção industrial, caros. Essa ambivalência abre o caminho à via da co-sensibilização.

A co-sensibilização consiste no uso de mais de uma molécula, cujas espectros de absorção sejam complementares. Observe-se na Figura 9 um exemplo dos resultados desta técnica.

## Capítulo 1: Introdução

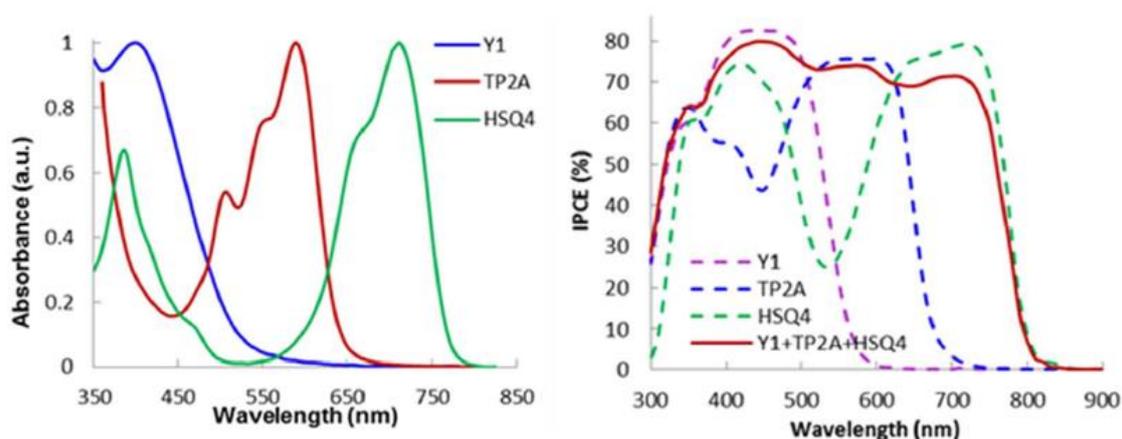


Figura 9. Esquerda, Espectros de absorção de moléculas num filme de dióxido de titânio. Direita, Espectro IPCE de células com um corante (traço descontinuo) e com os três em simultâneo (traço contínuo).<sup>22</sup>

Note-se que o espectro de absorção de uma molécula é, naturalmente, um bom previsor do espectro IPCE, e que existe uma vantagem em utilizar as três moléculas. No estudo do qual se retirou a Figura 9, a melhoria do rendimento global da célula foi de 117% comparando com o pior rendimento de uma só molécula e de 29% para o melhor rendimento de uma só molécula.<sup>22</sup> Diferentes rácios de moléculas nas soluções que se aplicam no óxido metálico resultam em diferentes rendimentos e sendo óbvio que o rácio dos corantes ancorados será função do rácio de pigmentos em solução, não é determinada essa relação.

A melhoria do rendimento global não é obrigatoriamente proporcional à melhoria da proporção de radiação absorvida. Fora os fenómenos de injeção electrónica e de regeneração, diferentes para cada molécula, existe a questão de área superficial disponível. O acréscimo de um dado corante implica o decréscimo da quantidade de outro. Esta realidade pode ser útil quando o aumento da concentração de um dado corante resulta na diminuição do rendimento global, por exemplo devido a fenómenos de agregação que interferem com a absorção e o rendimento quântico de injeção do electrão na banda condutora<sup>23</sup>, em que a co-sensibilização permite um melhor aproveitamento da área superficial para além da radiação absorvida.

A adição de um novo corante, procurando a sua interacção com a radiação solar, ocasionará ao mesmo tempo fenómenos de interacção entre as diferentes moléculas. Na

Figura 10 podemos ver como esta interacção pode ser prejudicial se criar vias não produtivas de transferência de carga, ou seja, se a recombinação de cargas for muito rápida. Estes fenómenos podem ser evitados se isolarmos os corantes em diferentes camadas de óxido metálico com alterações simples ao processo de manufactura da célula.<sup>24</sup> A adição de um novo corante, procurando a sua interacção com a radiação solar, ocasionará ao mesmo tempo fenómenos de interacção entre as diferentes moléculas. Na Figura 10 podemos ver como esta interacção pode ser prejudicial se criar vias não produtivas de transferência de carga, ou seja, se a recombinação de cargas for muito rápida. Estes fenómenos podem ser evitados se isolarmos os corantes em diferentes camadas de óxido metálico com alterações simples ao processo de manufactura da célula.<sup>24</sup>

Um outro método que cabe numa definição flexível de co-sensibilização é o empilhamento de duas DSSC's com diferentes moléculas, designadas Tandem DSSC's. As células podem ser ligadas em série ou em paralelo, com as respectivas consequências electrónicas. O maior percurso óptico e diferentes obstáculos (solução electrolítica, e fotocátodo) têm repercussões na transmissão da radiação.<sup>4</sup>

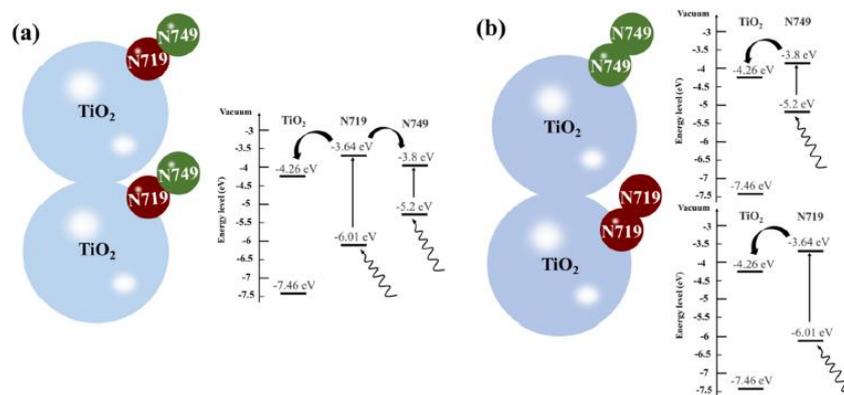


Figura 10. a) Esquema de uma DSSC co-sensibilizada, b) Esquema de uma DSSC do mesmo tipo, mas, com os corantes separados em diferentes camadas de óxido metálico. Em ambos são apresentados esquemas de transferência de carga. <sup>24</sup>

### b) Fixação do corante

O grupo de ancoragem dos corantes é de forma quase universal um ácido carboxílico. O estudo dos pigmentos depositados com recurso a espectroscopia de

## Capítulo 1: Introdução

infravermelho e Raman, recorrendo a um referencial simples como o ácido benzóico permite caracterizar o modo de fixação. Por exemplo, os corantes da família do N719 (Figura 7) encontram-se ancorados em dois pontos, ambos grupos ácido.<sup>25</sup>

Após a ancoragem do corante existe interesse em determinar a sua conformação, modificando de alguma forma os ligandos ou os grupos da molécula, é-nos possível explorar a relevância da conformação do corante para os processos envolvidos<sup>6</sup>, tarefa dificultada pelas provas recentes da presença de polimorfismo e liberdade conformacional após ancoragem<sup>26</sup>. Uma característica dominante da conformação dos corantes é o número de pontos de fixação possível. Uma porfirina, constituinte comum de moléculas do tipo D- $\pi$ -A e estrutura fundamental de muitos corantes de origem natural ou biomiméticos, que tenha quatro grupos com capacidade fixadora nas posições *meso* poderá interagir com a componente metálica de três forma diferentes esquematizadas na Figura 11. Num estudo realizado com porfirinas *meso* substituídas com um ou quatro grupos ácido verificou-se que o aumento de ligações com a superfície do óxido de titânio aumenta a eficiência de conversão fotovoltaica, de 0,14% para a porfirina com 1 grupo ácido para 1,28% no caso da porfirina com 4 grupos ácido. Dada a complexidade dos processos envolvidos numa DSSC não é possível estabelecer simplesmente uma correlação positiva do rendimento com o número de pontos de fixação, neste estudo, como na maioria, as conclusões cingem-se às directamente observadas.<sup>27</sup>

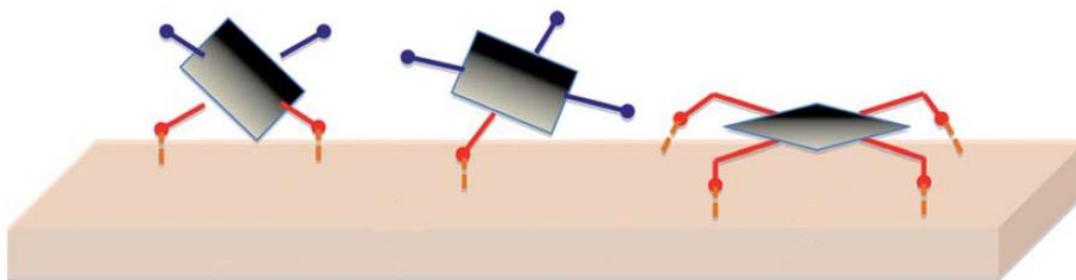


Figura 11. Conformações possíveis de uma porfirina com quatro grupos de ancoragem.<sup>28</sup>

Existem outros grupos capazes de cumprir a função de ancoragem<sup>28</sup>; relevante para o nosso trabalho será o grupo catecol (3,4-dihidroxifenilo) ou dihidróxidos capazes de formar estruturas análogas. Um estudo comparativo de corantes derivados de

antocianinas, cuja ancoragem é realizada por um grupo catecol ou ácido, concluiu ser o primeiro o mais eficiente na injeção electrónica.<sup>29</sup>

Por último, é possível alterar a própria superfície do óxido metálico de modo a melhorar a fixação dos corantes e de aumentar a eficiência de outros processos.<sup>30</sup> Essa alteração pode possibilitar a fixação dos corantes por ligações covalentes, nesta situação as células exibem maior estabilidade quando expostas aos elementos (variações térmicas, fenómenos de fotodegradação, etc.)<sup>31</sup>.

### c) *Par redox*

Como já discutimos, o par redox tem influência directa no valor máximo de voltagem da DSSC. No rendimento global da célula devemos olhá-lo como o protagonista desassossegado dos nossos processos. A espécie química captadora de electrões consegue actuar em qualquer instante do processo, somente a captação no fotocátodo permite a realização de trabalho eléctrico. A selectividade é conseguida através da melhoria da cinética do processo no fotocátodo, catalizado geralmente por partículas de platina. O recurso a este metal nobre antecede a publicação seminal da investigação de DSSC's<sup>32</sup>, e é um foco da investigação substituí-lo. Os melhores candidatos actuais são diferentes nanoestructuras de carbono<sup>33</sup>. Na Figura 12 podemos observar os valores temporais associados a cada processo. A recombinação interfacial diz respeito à captura de electrões no óxido metálico.

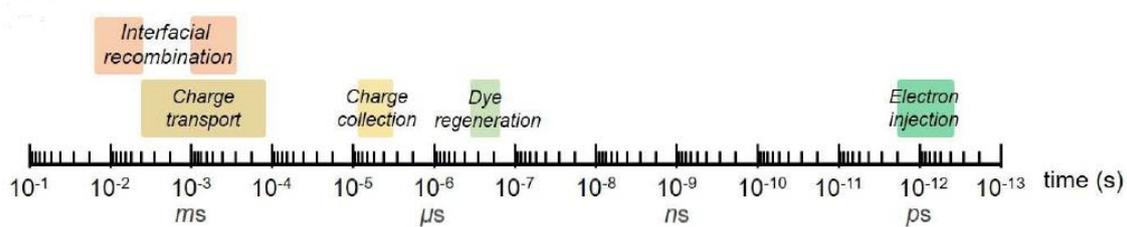


Figura 12. Esquema dos intervalos de tempo associados a cada processo.<sup>20</sup>

O par redox utilizado é, como no caso da fixação, quase universalmente o par  $I^-/I_3^-$ . Estes iões apresentam um rácio favorável entre a captura pretendida e as indesejadas, no entanto degradam todas as estruturas presentes na célula, incluindo o vidro.<sup>34</sup> O

## Capítulo 1: Introdução

vazamento da solução orgânica que contém os electrólitos é um dano derradeiro para a célula.

Complexos de derivados de piridina e cobalto, utilizados pela primeira vez no início do século<sup>35</sup>, têm atraído a atenção de diferentes grupos de investigação e são apontados como o próximo electrólito de referência.<sup>36</sup> A comparação entre os dois requer a introdução dos conceitos que complementam a selectividade.

O mecanismo de oxidação e redução pode classificar-se como de esfera interna, presente no par  $I^-/I_3^-$  ou externa, presente nos complexos de derivados de piridina e cobalto. No primeiro caso, existe uma ligação entre as entidades envolvidas, formando-se um intermediário com um maior constrangimento conformacional necessário para que ocorra transferência de carga; no segundo caso a transferência ocorre sem necessidade de uma ligação química entre as entidades envolvidas e portanto poderá ocorrer transferência de carga com menores constrangimentos conformacionais<sup>37</sup>. Esta diferença traduz-se em tempos associados ao processo de transferência de carga menores, e uma menor dependência da integridade do fotocátodo. A solubilidade da entidade oxidada e o seu coeficiente de difusão também tem consequências na eficiência da célula: sendo factores limitantes de corrente, ambos os factores beneficiam o par  $I^-/I_3^-$ .<sup>34</sup> Acresce-se a interacção do electrólito com a radiação solar, sempre parasítica, que degrada os complexos de cobalto e cria radicais de iodo.<sup>35</sup>

A complexidade dos mecanismos associados aos agentes regeneradores do corante explica a escassa literatura de avanços qualitativos nesta área. Um progresso radical que deve ser mencionado é a exclusão completa de uma solução de electrólito, substituída por um sólido semiconductor do tipo n.<sup>4</sup>

### 1.3.4 Futuro e mérito das DSSC's

As DSSC não apresentam os melhores rendimentos de conversão de energia solar nem estão disponíveis para aplicações de larga escala a curto prazo; então como justificar a continuidade da sua investigação? Um argumento débil, mas válido, é o perigo associado à convergência de esforços. Por exemplo, referimos em 1.3.3 a) que a investigação de novos pigmentos convergiu na procura de pigmentos do tipo D- $\pi$ -A.

Uma das suas características é a pouca sobreposição e a separação espacial das orbitais moleculares de fronteira. Podemos criar um algoritmo que aplicado sobre as orbitais moleculares, resulte num dado valor, quantificando o carácter D- $\pi$ -A de forma não arbitrária. Um estudo que realizou um tal cálculo para 116 corantes encontrou um valor de correlação de -0,01 entre o carácter D- $\pi$ -A do corante e o rendimento global da célula.<sup>38</sup> Mesmo que este argumento seja suficiente para que não se pare a sua investigação, pode ser insuficiente para a incentivar.

A procura de melhores rendimentos de conversão solar ou de maiores tempos de vida útil das células são métricas laboratoriais. O destino do caminho da perfeição é a impraticabilidade. O foco real reside na viabilidade financeira. Qual o custo de manufactura das células, qual o retorno e a dimensão do mercado. Nestas questões, acessórias para a ciência fundamental, reside o futuro das DSSC. Este tipo de célula é o mais barato e não requer componentes de elevada pureza, o retorno energético é alcançado após um ano de utilização.<sup>39</sup> Quanto à sua durabilidade, note-se que todas as estruturas ou máquinas sofrem desgaste por dois principais motivos, uso ou exposição, indissociáveis no caso das células solares. Aumentar o tempo necessário para obter retorno energético com investimentos para aumentar a durabilidade de uma estrutura sujeita a riscos imprevisíveis pode ser contraproducente. Apesar de ir contra a doutrina actual, é possível existir eficiência na descartabilidade.

Um último ponto importante é o comportamento das DSSC com a temperatura e a intensidade da radiação solar. De facto, o seu rendimento não diminui com o aumento da temperatura e é capaz de produzir corrente a baixas intensidades.<sup>39</sup> Isto tem consequências para a dimensão do mercado das DSSC e para a sua posição nas decisões políticas internacionais que serão certamente parte fundamental da resolução do problema extraordinário das alterações climáticas.

Assim, a investigação das DSSC é meritória e deve ser perseguida focada no seu ponto forte de baixos custos, com componentes simples e facilmente preparados.

## 1.4 Índigo e derivados

O índigo é um pigmento natural de cor azul extraído das plantas do genus *Indigofera*. Provas do seu uso remontam à Antiguidade Clássica, na China e em todo o percurso da rota da seda<sup>40</sup> e na Mesoamérica pré-hispânica<sup>41</sup>. Desempenhou as funções naturais dos pigmentos, informativa e decorativa, para além de outras de índole metafísica e a medicinal que as acompanha, para a qual se procura fundamento científico<sup>42</sup>.

A criação da Carreira da Índia pelo império português inundou o mercado europeu de índigo, ditando o colapso das indústrias europeias de produção de pigmento azul, obtido, curiosamente, através da extracção do exacto mesmo composto, mas da planta *Isatis Tinctoria*.<sup>43</sup> Esta mercadoria não estava sujeita a um monopólio de estado, condição necessária para se tornar um alvo de iniciativas mercantis privadas.<sup>44</sup> A sua abundância transformar-se-ia em dependência para as indústria de tinturaria, aliviada com a introdução das culturas na América do Norte e no Brasil<sup>45</sup> e revigorada com a revolução industrial<sup>46</sup>.

Aquando da expansão e diversificação da indústria química, Adolf von Baeyer determina correctamente a estrutura química do índigo, publicada em 1883<sup>47</sup>. Ao longo dos anos seguintes, Pflieger e Heumann desenvolvem vias sintéticas de escala industrial adquiridas pela Hoechst e BASF.<sup>48</sup> À questão da escassez, cientificamente relegada, substitui-se a produtividade, o rendimento. Nos nossos dias desenvolve-se a síntese enzimática da substância<sup>49</sup> e manipula-se deliberadamente o código genético de microorganismos, geram-se fábricas invisíveis do pigmento.<sup>50</sup>

Os parágrafos anteriores não devem ser entendidos como um glosar de curiosidades anacrónicas para o nosso propósito, eles explicam a formação de uma indústria madura, global, optimizada a montante e jusante<sup>51</sup>, que coloca o índigo e os seus derivados numa posição privilegiada, que favorece a viabilidade económica de uma qualquer nova aplicação. Uma posição que inverte a lógica do engenho, não procuramos soluções, procuramos problemas. Assim, quando lidamos com a fronteira do conhecimento dos fenómenos fotoquímicos, como é o caso da conversão de energia solar em trabalho, estes compostos são a escolha clara para a explorar.

### 1.4.1 Tioindigo

O tioindigo é um composto sólido à temperatura ambiente, de cor vermelho acastanhado. É um derivado do índigo, de origem totalmente sintética, diferindo deste pela modificação do cromóforo. No lugar de uma amina secundária encontramos um tioéter (Figura 3). A sua síntese foi publicada em 1906 por Friedlander, munido do conhecimento da função auxocromática do grupo amina procurou, substituindo-o, obter um novo pigmento de estrutura análoga.<sup>52</sup>

Não sendo fundamental para a coloração da substância, o grupo amina determina muito do seu comportamento devido à capacidade de formar ligações por pontes de hidrogénio. Estas ligações explicam a estrutura cristalina do índigo<sup>53</sup>, fenómenos de agregação em solventes apolares, observáveis recorrendo a espectroscopia UV-Vis<sup>54</sup>, entre outras características e fenómenos. Mais relevante é a ausência do fenómeno de fotoisomerização<sup>55</sup> (cis-trans) tal como esquematizado na Figura 13 e que é devida à formação de ligações de hidrogénio (no estado fundamental) envolvendo os grupos  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$  que mantêm a estrutura mais estável (trans) planar.

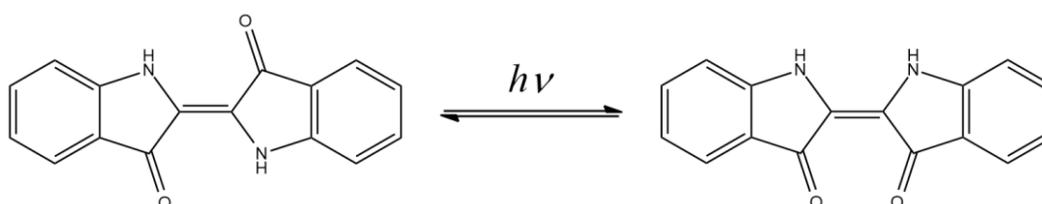


Figura 13. Esquema da fotoisomerização do índigo. Representam-se da esquerda para a direita, o trans índigo e o cis índigo.

O tioindigo, incapaz de formar ligações por ponte de hidrogénio, é um recurso importante para estudos comparativos sobre este fenómeno. Uma das hipóteses que explicariam esta observação é a força excepcional das ligações por pontes de hidrogénio. Dobunikhin e Levin atribuem o desvio hipsocrómico do máximo de absorção do tioindigo ao fenómeno de fotoisomerização e reiteram a natureza cíclica das ligações de hidrogénio do índigo como a causa da sua estabilidade, proposta primeiramente por Scholl em 1929.<sup>55</sup> Estas ligações são hoje designadas ligações de hidrogénio assistidas por ressonância (Sigla Inglesa RAHB's)<sup>56</sup> e o seu mecanismo, e mesmo existência, não é

## Capítulo 1: Introdução

unanimemente aceite<sup>57</sup>. Para a mesma hipótese aponta a observação de fotoisomerização na forma leuco (reduzida) do índigo.<sup>58</sup>

Uma outra hipótese é o fenómeno de transferência de próton no estado excitado (nomenclatura inglesa, Excited-State Intramolecular Proton Transfer, sigla ESIP<sup>T</sup>), para a qual existem evidências de bandas de elongação O–H no estado excitado observadas por espectroscopia de infravermelho<sup>59</sup>. Este processo de desactivação, quase único, competirá com a fotoisomerização<sup>60</sup>.

O processo fotoquímico de conversão da forma cis para a forma trans, e vice-versa, do tioíndigo envolve um estado tripleto<sup>61</sup>, e é dependente do ambiente químico<sup>62</sup>. Observamos na Figura 14 o perfil de energia potencial para a sua conversão em dois solventes de polaridade diferente.

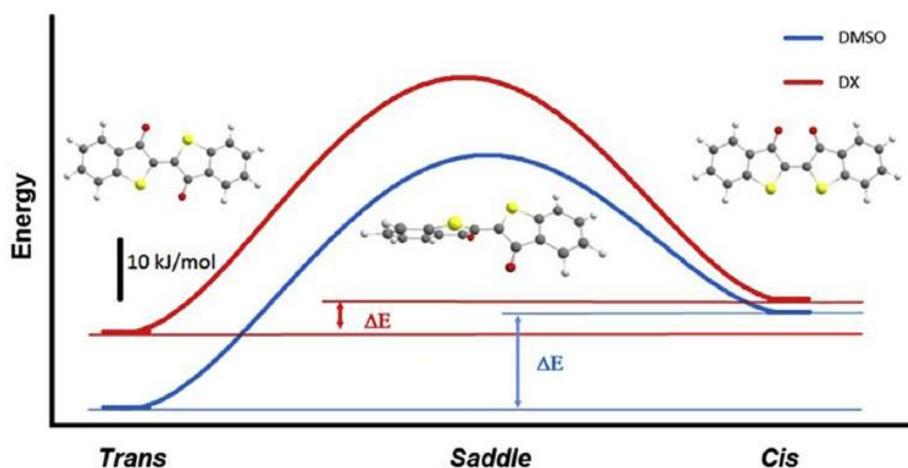


Figura 14. Perfil da energia potencial da isomerização do tioíndigo, em DMSO e dioxano (DX).<sup>62</sup>

Outros fenómenos de desactivação são também dependentes da polaridade do solvente, por exemplo, em benzeno o processo maioritário é a fluorescência enquanto que em DMSO é praticamente único o processo de conversão interna.<sup>62</sup> Na aplicação de um pigmento numa DSSC, que discutiremos à frente, o conhecimento dos processos de desactivação, mormente dos rendimentos quânticos e dos tempos de vida dos estados excitados é da maior importância.

Na comparação do índigo e do tioíndigo focámo-nos até agora na sua diferença por perda de características do primeiro: no entanto, o acréscimo de um átomo de

enxofre no segundo confere-lhe características únicas. De maior interesse para o nosso trabalho é a exploração de fenómenos de TADF (sigla inglês, Thermally Activated Delayed Fluorescence) que, por conversão reversa intersistemas, pode resultar num melhor aproveitamento da radiação incidente e tem consequências na capacidade de oxidação do pigmento, processo fundamental na operação de células solares, ao qual se segue a transferência de carga. Encontra-se reportado na literatura que em entidades contendo átomos de enxofre a oxidação sucessiva dos mesmos diminui a barreira energética de injeção electrónica.<sup>63,64</sup>

O desafio passará não só por oxidar os átomos de enxofre do tioindigo e observar o seu comportamento, mas perceber como estes processos que envolvem o estado tripleto competem com o primeiro em que nos focámos, a fotoisomerização.

Existem poucos exemplos de uso destes compostos em células solares. Um caso particular interessante é um estudo em que se usam derivados de índigo e tioindigo em uníssono ou separadamente, obtendo os melhores resultados os derivados de tioindigo.<sup>65</sup>

Fora do âmbito desta dissertação ficam as inúmeras derivatizações do tioindigo, focadas primariamente na procura de novos corantes para a indústria têxtil. Caso se obtenham resultados promissores, estes compostos constituem uma reserva de compostos que merecem testagem futura prioritária, pelos motivos descritos no último parágrafo de 1.3.

### 1.5 Porfirinas

As porfirinas são um subgrupo de macrociclos tetrapirrólicos, cuja estrutura se apresenta na Figura 15. A molécula apresenta características de aromaticidade, devido ao sistema conjugado que envolve 18 dos 22 electrões disponíveis, em concordância com a regra de Hückel.

No espectro de absorção (Figura 15) observa-se, caracteristicamente, uma banda intensa na região dos 400 nm, designada banda Soret, correspondente à transição  $S_0 \rightarrow S_2$  e quatro bandas na região entre os 500 e os 650 nm, designadas bandas Q, correspondentes à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ <sup>66</sup>. A modificação dos substituintes nas posições periféricas do macrociclo altera ligeiramente o espectro de absorção, a intensidade relativa

## Capítulo 1: Introdução

das bandas de absorção, mas não as suas características principais. A alteração do índice de insaturação da porfirina, através da redução de uma ou mais unidades pirrólicas, aumenta a intensidade da banda de absorção de menor energia e desvia-a para menores valores de energia<sup>67</sup>.

Em solução são detectáveis fenómenos de agregação deste tipo de moléculas por desvios à lei de Beer-Lambert, tendo gerado um debate entre dimerização ou fenómenos mais complexos<sup>68</sup>. São actualmente conhecidos os distintos tipos de agregação e as suas consequências fotofísicas<sup>69</sup>.

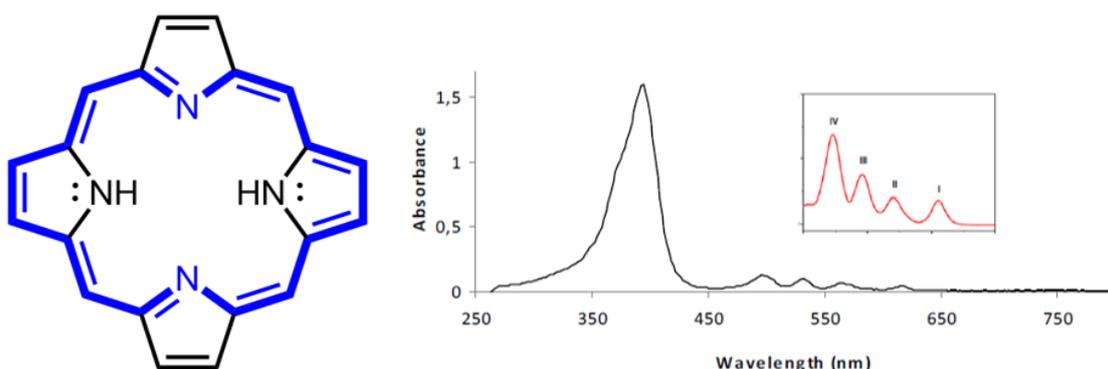


Figura 15. Esquerda, estrutura química de uma porfirina, a azul destaca-se o sistema conjugado que envolve 18 electrões; Direita, espectro de absorção típico de uma porfirina.<sup>66</sup>

Os macrociclos tetrapirrólicos estão presentes em processos bioquímicos, sendo que o de maior relevo é o processo de fotossíntese, em que clorinas metaladas (clorofilas) absorvem a radiação solar e dão início a um processo de transferência de carga que termina na redução de dióxido de carbono e na oxidação de água, resultando, por fim, na síntese de açúcares e oxigénio molecular. Tal é a semelhança dos processos biológicos aos de uma DSSC, que o a morfologia do óxido metálico poderá ver o seu próximo desenvolvimento qualitativo com a emulação da morfologia das estruturas biológicas (Figura 16).<sup>70</sup>

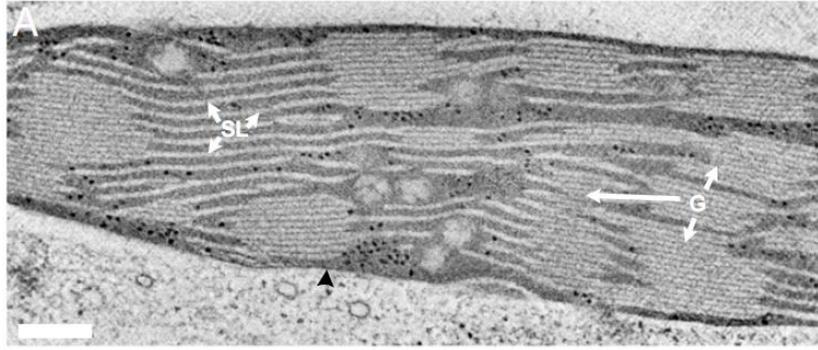


Figura 16. Imagem obtida por STEM de um cloroplasto. G indica a supraestrutura grana, SL (sigla inglesa) indica as lamelas do estroma. Escala de 200 nm.<sup>71</sup>

Assim, os macrociclos tetrapirrólicos foram fundamentais para a compreensão dos processos de fotossíntese<sup>72</sup> e são hoje uma forma natural de a imitar em DSSC.<sup>23</sup>

A ampla capacidade de sintetizar diferentes porfirinas, de as modificar através de subsequentes reacções ou introdução de átomos metálicos, torna as moléculas versáteis e simples de adquirir as funcionalizações necessárias para os diferentes processos de uma célula solar. As questões ligadas à sua síntese e modificação serão tratadas extensivamente no Capítulo 3.

Um último ponto de interesse da fotoquímica destas moléculas é a sua extraordinária capacidade de criar espécies reactivas de oxigénio (oxigénio singleto), essa propriedade, procurada para aplicações médicas,<sup>73</sup> resultará numa célula solar na degradação da própria porfirina ou outros compostos orgânicos presentes.



# Capítulo 2

## Síntese de derivados do Tioindigo

<b>Capítulo 2 Síntese de derivados do Tioindigo.....</b>	<b>49</b>
2. Síntese de derivados do Tioindigo .....	51
2.1 Oxidação do Tioindigo .....	52
2.1.1 Fase 1: O ponto de partida.....	53
2.1.2 Fase 2: O precipitado laranja.....	57
2.1.3 Fase 3: O componente T1 .....	61
2.2 Conclusões e perspectivas futuras.....	63



## 2. Síntese de derivados do Tioindigo

O tioindigo é um composto orgânico aromático e pouco polar. A sua utilização em diversas aplicações tem sido limitada pela sua baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição assim como em água. A modificação da estrutura do tioindigo através de reacções de substituição electrofílica aromática permitiu a síntese de vários derivados mais polares e inclusive do tioindigo sulfonado, solúvel em água.<sup>62</sup> Estas modificações no anel aromático não alteram significativamente as propriedades fotofísicas ou fotoquímicas do cromóforo.<sup>74</sup> No sentido de preparar novos derivados do tioindigo com propriedades fotofísicas e fotoquímicas mais adequadas para a sua utilização em células solares, neste trabalho propusemo-nos sintetizar derivados do tioindigo através da modificação dos seus grupos tioéter. Foram definidas duas estratégias de síntese envolvendo a metilação e a oxidação do átomo de enxofre do tioindigo, sínteses doravante designadas livremente de metilação ou oxidação do tioindigo.

Utilizando como reacção modelo o procedimento para a metilação de tioéteres previamente descrito, não foi possível obter qualquer derivado do tioindigo. A análise do crude da reacção após 24 horas por TLC mostra um único produto com o mesmo R<sub>f</sub> que o reagente. Após 27 horas de reacção com 50 equivalentes de iodeto de metilo, o tioindigo foi recuperado do meio reaccional sem qualquer modificação. O aumento do tempo de reacção, do número de equivalentes, ou da temperatura de reacção não conduziram a formação de produto solúvel em água, pelo que concluímos que, mesmo recorrendo a condições drásticas de reacção, não é possível metilar o enxofre do tioindigo utilizando iodeto de metilo como reagente. Centramos, portanto, o estudo na oxidação do tioindigo.

A evolução da oxidação do tioindigo não foi linear, mas, entrecortada e de difícil conjugação numa narrativa única. Apresentar-se-á os resultados e a sua discussão em três fases distintas.

## 2.1 Oxidação do Tioindigo

Os produtos da oxidação de tioéteres são maioritariamente sulfóxidos e sulfonas. Os sulfóxidos são obtidos pela oxidação parcial do tioéter, enquanto as sulfonas são resultado da sua oxidação total. Assim, a oxidação do grupo funcional tioéter do tioindigo, pode dar lugar a formação de vários produtos, Figura 17.

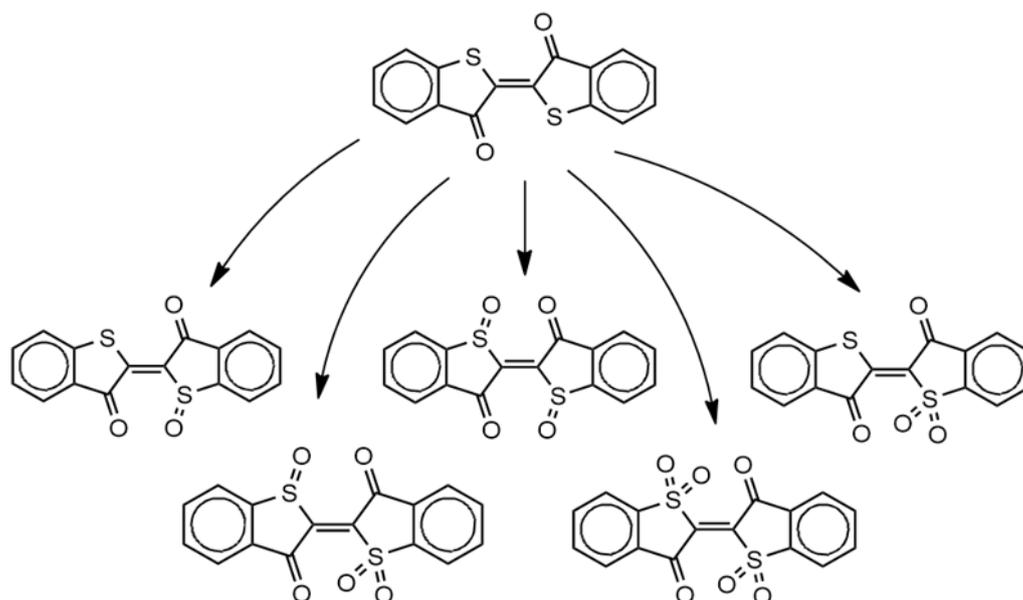


Figura 17. Esquema dos produtos de oxidação do tioindigo.

Na investigação preliminar desenvolvida no grupo de fotoquímica<sup>1</sup> realizaram-se diversas tentativas de oxidação utilizando diferentes agentes oxidantes seguindo os métodos da literatura e também métodos mecanoquímicos. As reações envolvendo peróxido de hidrogénio<sup>75</sup> e peróxido de hidrogénio-ureia<sup>76</sup> não produziram resultados. O recurso ao agente oxidante ácido *meta*-cloroperbenzóico<sup>77</sup> (*m*-CPBA) resultou na obtenção de um produto corado, cuja análise espectroscópica indicou a presença de impurezas.

Em suma, da investigação preliminar, conclui-se:

- existe pelo menos a formação de um produto corado através da reação de tioindigo com *m*-CPBA;

<sup>1</sup> Trabalho preliminar desenvolvido experimentalmente por Pedro Matias e Carla Gomes sob supervisão de Marta Piñeiro

- esse produto não é espectroscopicamente puro;
- quando o crude da reação se faz eluir por uma placa preparativa de sílica gel, utilizando como eluente acetato de etilo e hexano, na proporção de 6:1 observam-se 5 componentes;
- os produtos aparentam degradar-se facilmente.

### 2.1.1 Fase 1: O ponto de partida

Para realizar a oxidação de tioindigo, seguindo o trabalho desenvolvido preliminarmente, dissolve-se uma dada quantidade de tioindigo (utilizou-se 100 mg) em diclorometano, se necessário, com recurso a ultrassons e de seguida adicionam-se 3 equivalentes de *m*-CPBA. A reação decorre à temperatura ambiente, com a duração de 72 horas.

Após o término de reação o *m*-CPBA restante é reduzido com tiosulfito de sódio ao ácido correspondente e este é removido com uma extração líquido-líquido com água saturada de bicarbonato de sódio.

A reação foi acompanhada por TLC. Após duas horas de reação eram visíveis cinco novos produtos. Às 22 e às 48 horas eram visíveis sete novos produtos. Dada a diferença observada com o resultado obtido nos estudos preliminares em que se observava uma única componente de cor-de-rosa, deu-se a reacção por concluída.

A separação do crude da reação, por recurso a TLC preparativa (placa preparativa de sílica gel) e como fase móvel acetato de etilo : hexano na proporção 2:1 permite a observação de cinco produtos da reacção, valor concordante com o trabalho descrito, sendo que apenas dois apresentam cor, um rosa e outro amarelo-alaranjado, compostos que serão doravante designados, por T1 e T2 respectivamente. Os compostos foram separados para poder proceder à sua análise por RMN de próton e espectroscópica. Devido à baixa quantidade de composto recuperado da separação apenas foi possível obter o espectro de RMN próton da amostra T2, Figura 18.

## Capítulo 2: Síntese de derivados do Tioindigo

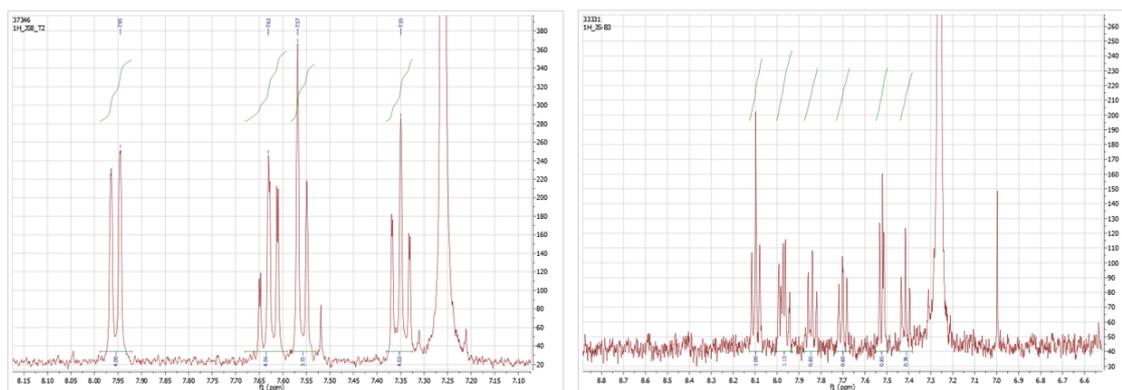


Figura 18. Espectros RMN de protão de tioindigo (T1) à esquerda e do composto T2 à direita.

Na Figura 18, à esquerda, podemos observar o espectro de RMN de protão do tioindigo (T1), que apresenta os quatro sinais esperados devido à sua elevada simetria. No espectro à direita, do composto T2, é possível observar cinco sinais, de integração relativa 1 correspondente a um total de 5 hidrogénios e um sinal com integração relativa 2, totalizando 7 dos 8 hidrogénios esperados no produto. Considerando que o sinal que restará para totalizar os 8 hidrogénios poderá estar oculto pelo pico do solvente, e analisando a estrutura dos cinco produtos possíveis (Figura 17) (dois são simétricos e três são assimétricos) podemos concluir que o aumento do número de sinais no espectro de RMN de protão indica que o composto T2 poderá ser um dos produtos assimétricos esperados, contudo não é possível apenas com esta informação concluir qual das possíveis estruturas é a do composto isolado.

Com a intenção de aumentar a quantidade disponível de produto para poder completar a análise repetiu-se a reacção nas mesmas condições, mas, a partir das 21 horas de reacção, a sua evolução diferiu da primeira e dos resultados obtidos nos estudos preliminares. Por análise de TLC observou-se a formação de três compostos, apenas um corado, rosa, T1, e a estagnação da reacção, com controlo às 46 e 71 horas. Após 71 horas de reacção adicionaram-se 1,5 equivalentes de *m*-CPBA e observaram-se quatro manchas distintas em TLC. A reacção foi parada ao fim de 5 dias, mantendo-se o perfil de análise por TLC após o tratamento do crude.

Realizou-se uma nova reacção em que o acréscimo de agente oxidante foi feito às 24 horas. A evolução coincidiu com a segunda reacção, ajustando o intervalo temporal da adição complementar. A separação do crude desta nova reacção foi feita por coluna

cromatográfica. A pouca solubilidade, principalmente do composto T2, dificultou a sua separação por este método. O espectro de RMN de próton do componente T2 mostra sinais coincidentes com o produto obtido na primeira reacção e também dois sinais de elevada intensidade em 7,70 e 7,55 ppm que indicam claramente a presença de uma contaminação.

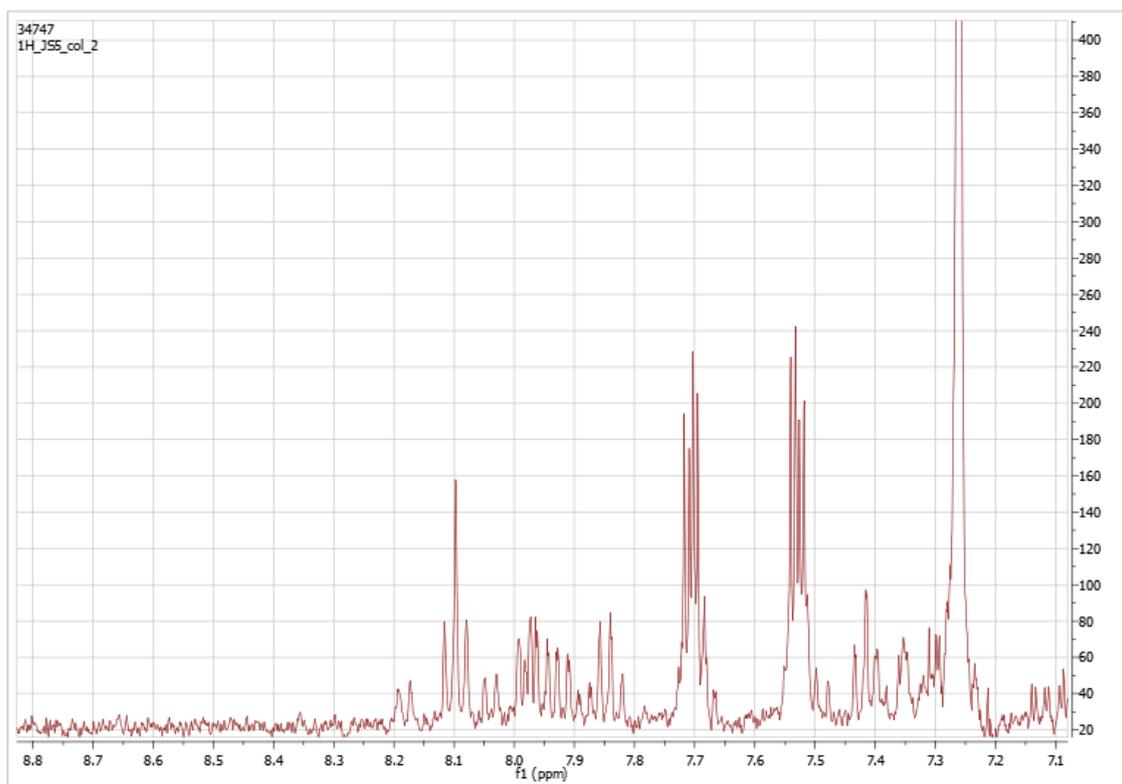


Figura 19. Espectro RMN de próton do composto T2 da terceira reacção separada por coluna cromatográfica sílica-gel.

Este processo também foi ineficaz para a purificação e isolamento da componente T1. A aferição da pureza de um dado composto por análise espectroscópica é feita através da obtenção do seu espectro de absorção e de excitação, que devem ser coincidentes. Observe-se na Figura 20, à esquerda, a disparidade dos espectros do composto T1 indicando que não se trata de um único composto.

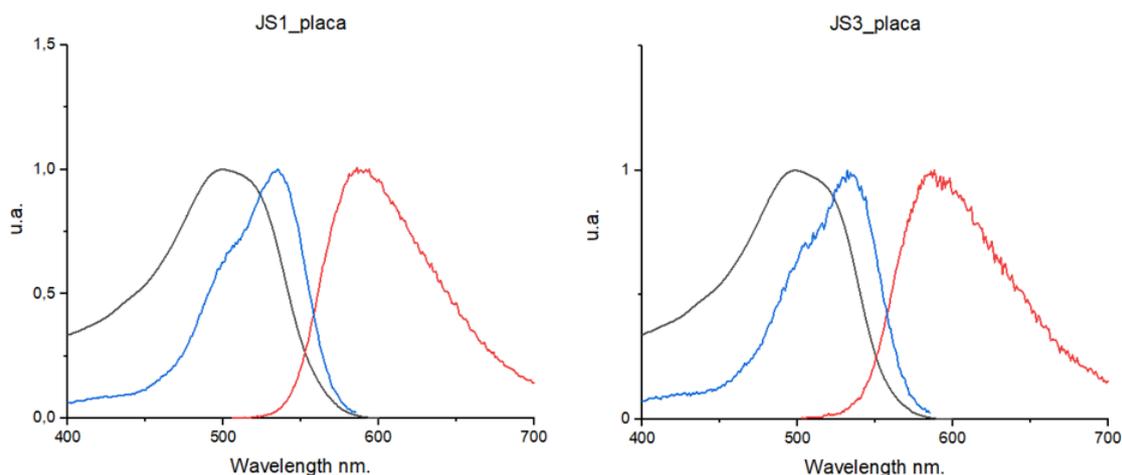


Figura 20. Espectros de absorção (preto), emissão (vermelho) e excitação de fluorescência (azul) do composto T1 da primeira (separação por placa preparativa) e terceira reacção (separação por coluna cromatográfica) em DX.

Os espectros de RMN de próton obtidos para o composto T1 obtido nas diferentes reacções são concordantes, como podemos observar na Figura A-1 (Anexos) mas, para além de a presença de impurezas na região característica de hidrogénios em carbonos saturados (entre 1-5 ppm) também mostram uma elevada complexidade na região aromática e um perfil complexo e diferente do obtido para o composto T2.

Concluindo, apesar de não se ter obtido os compostos com pureza suficiente para proceder a sua caracterização estrutural e ao estudo das suas propriedades fotofísicas, as experiências realizadas permitem estabelecer um ponto de partida. Realizando a reacção de tioindigo em diclorometano com 3 equivalentes de *m*-CPBA durante 24 h, seguido da adição de mais 1,5 equivalentes de *m*-CPBA obtem-se após 72 horas de reacção à temperatura ambiente e após o tratamento do crude, quatro diferentes constituintes, dois deles corados. Sabemos que o grupo sobre o qual estamos a actuar tem uma função auxocromática, assim a ausência de cor indica que os compostos não corados não serão produtos desejados. Obtemos então dois produtos de interesse, designados T1 e T2, ambos contendo impurezas. Nenhuma indicação sobre a degradação dos produtos pode ser acrescentada com base nos dados que foram até aqui discutidos.

Durante o processo de isolamento dos produtos T1 e T2, na extracção líquido-líquido, observou-se a formação de um precipitado com de cor laranja intenso na fase

aquosa. A extracção da fase aquosa com diclorometano não levou a dissolução do precipitado nem a sua solubilização na fase orgânica, pelo que foi filtrado e guardado.

### 2.1.2 Fase 2: O precipitado laranja

A vantagem do nosso ponto de partida extingue-se na sua repetibilidade. De modo a explorar melhor esta reacção e tendo em consideração que a oxidação é realizada com elevado excesso de m-CPBA, que é expectável que seja sequencial formando primeiro os derivados com grupo funcional sulfóxido (Figura 21) e a partir destes as sulfonas, e que os derivados do tioindigo são frequentemente muito insolúveis em solventes orgânicos colocou-se a hipótese de o precipitado laranja ser o último produto sequencial e a saturação da solução levar à sua precipitação.

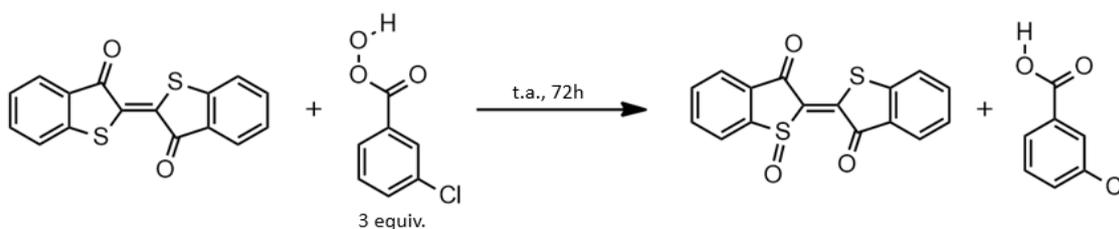


Figura 21. Esquema da reacção da oxidação para a formação de um dos possíveis produtos da reacção com grupo funcional sulfóxido.

Realizando a reacção nas condições estabelecidas no ponto 2.1.1, e deixando a reacção em repouso após as 72 h de reacção à temperatura ambiente observou-se a deposição de um sólido de cor laranja intenso, logo a precipitação não tem origem na interacção com o meio aquoso ou os seus solutos quando realizamos o tratamento do crude, mas antecede-o. O precipitado foi filtrado e analisado por UV-Vis e fluorescência.

Na Figura 22 apresentam-se os espectros de absorção e de emissão UV-Vis do precipitado laranja (em cima) e os previamente obtidos para o componente da reacção designado por T2. Note-se a melhor sobreposição dos espectros de absorção e excitação do precipitado laranja, mas mais importante a semelhança com o previamente obtido T2.

A similitude com T2 poderia indicar que se trata de este produto da oxidação, que como já se referiu anteriormente e pouco solúvel em compostos orgânicos o que tinha

## Capítulo 2: Síntese de derivados do Tioindigo

dificultado a sua purificação por cromatografia. A reacção é reprodutível o que permitiu obter quantidade suficiente para realizar a análise de RMN de protão e de carbono, Figura 23, e Figura 24. O espectro de RMN de protão mostra quatro sinais na região dos hidrogénios em anéis aromáticos, contudo com uma multiplicidade não concordante com a esperada para os hidrogénios aromáticos do tioindigo e os seus derivados. A análise por RMN de carbono (Figura 24) revelou que o precipitado laranja é constituído maioritariamente por produtos da redução de *m*-CPBA, o ácido *m*-clorobenzóico. Contudo este ácido é incolor e não apresenta espectro de absorção na região do visível, pelo que a cor do precipitado deve ser devida a um dos produtos da oxidação do tioindigo.

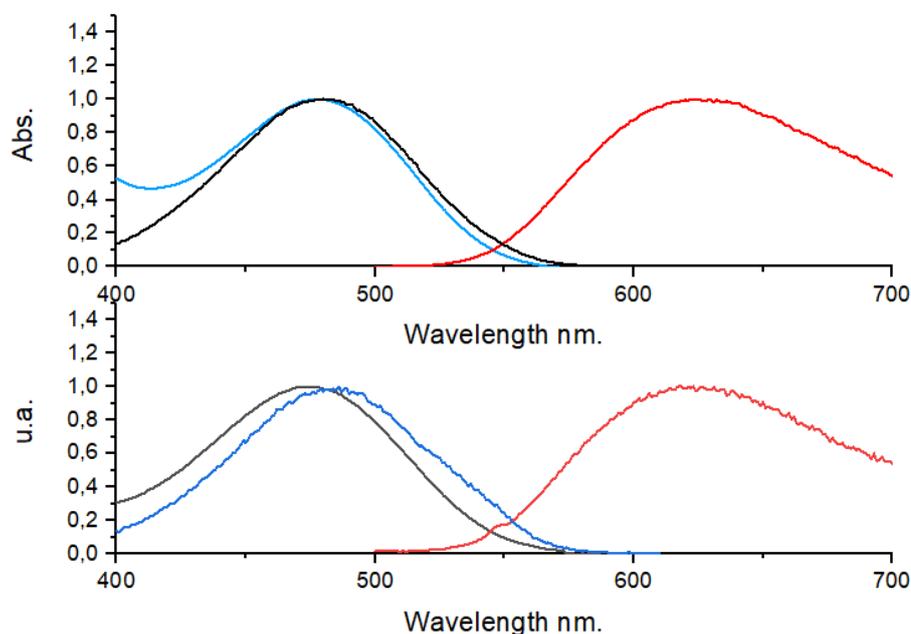


Figura 22. Espectros de absorção (preto), emissão (vermelho) e excitação (azul) do precipitado laranja (em cima) e do composto T2 (em baixo).

Na Figura 23 observamos o espectro de RMN de protão do precipitado laranja, que apresenta quatro picos na região aromática.

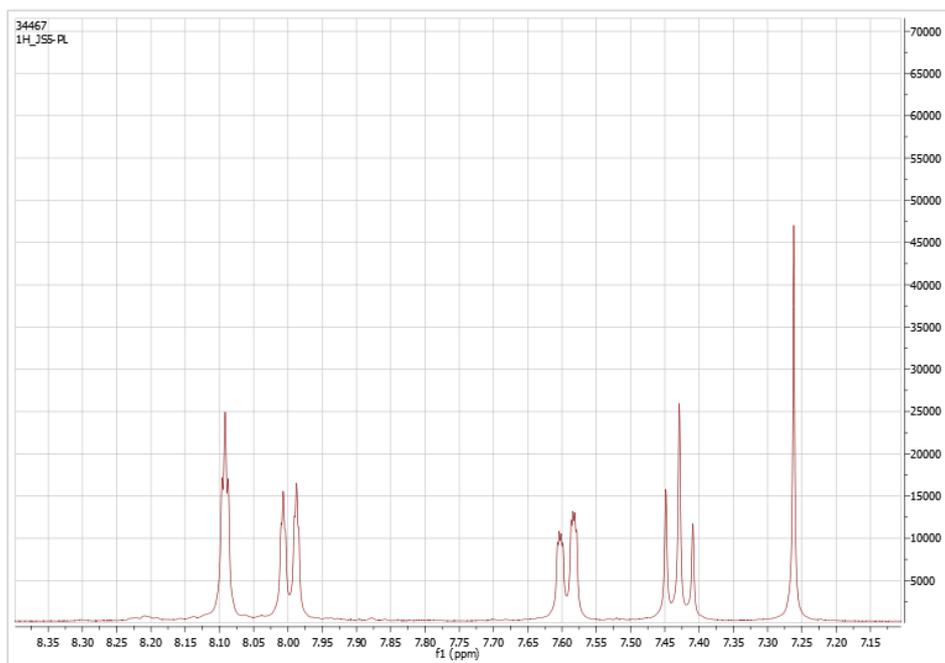


Figura 23. RMN de próton do precipitado laranja.

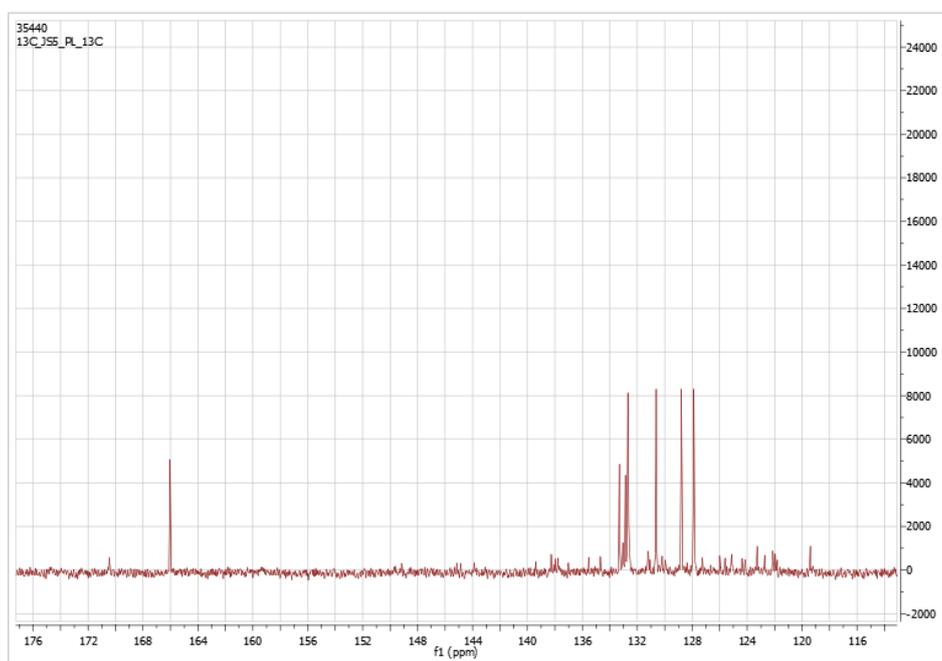


Figura 24. RMN de carbono do precipitado laranja.

No intervalo de tempo até se obter a quantidade de composto necessária formaram-se cristais de cor branca no frasco de amostra do precipitado laranja. Foram retiradas das paredes amostras do composto sem perturbar os cristais visíveis e do fundo do frasco para análise espectroscópica. Na região do visível não se verificam alterações;

## Capítulo 2: Síntese de derivados do Tioindigo

no entanto, na região abaixo dos 400 nm os espectros são distintos e de forma aparentemente arbitrária, Figura A-2.

Procurando obter o composto de cor laranja intenso com menor contaminação dos produtos da redução do *m*-CPBA, realizou-se a reacção de oxidação, utilizando apenas 1,5 equivalentes de *m*-CPBA. No término da reacção a adição de agente redutor deu lugar à formação de uma suspensão rosa na fase aquosa; sabemos das tentativas frustradas de metilação tratar-se de tioindigo, que indica que nestas condições o agente redutor actuou sobre os derivados oxidados do tioindigo. Contudo, o isolamento dos produtos da reacção lavando a reacção extensivamente com água saturada com bicarbonato de sódio, bem para lá do seu indicador de acção que é a formação de gás permite isolar os componentes da reacção, T1 e T2, sem formação do precipitado.

Após a separação dos compostos por coluna cromatográfica de sílica-gel, a análise espectroscópica UV-Vis ao composto T2 indica a sua pureza e o espectro de RMN de protão, idêntico ao primeiro apresentado (Figura 18), indica possuir uma estrutura assimétrica, Figura 25. Repetiu-se o espectro de RMN de protão passado uma semana mantendo o composto numa solução de clorofórmio no escuro, não sofreu nenhuma alteração.

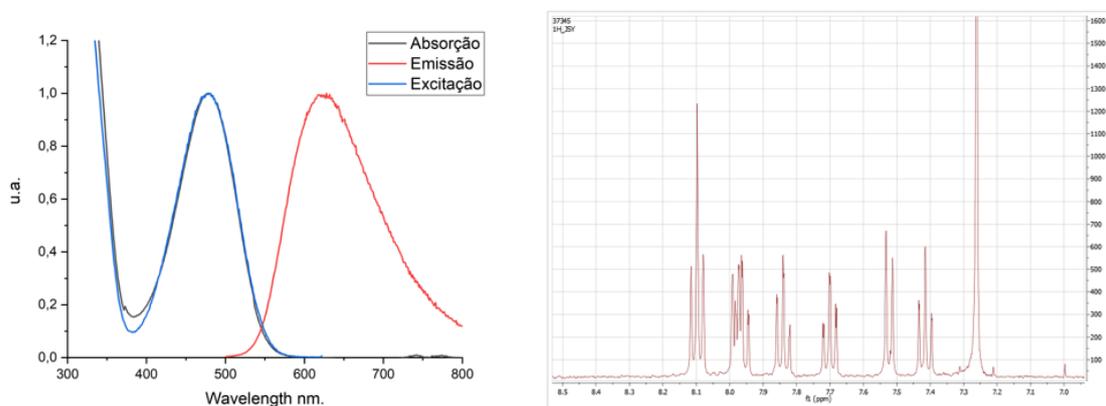


Figura 25. Resultados da análise espectroscópica e de RMN de protão de T2 nas novas condições de reacção.

A conclusão fundamental desta via de investigação é a identificação dos contaminantes como o reagente e o seu produto reduzido, o que nos permitiu a aquisição de novas metas no tratamento pós-reacção que é utilizado e a determinação de melhores

condições de reacção. Para determinação da estrutura do composto será necessário realizar a caracterização estrutural completa, incluindo RMN de carbono, espectrometria de massa e infravermelho.

O composto T1 foi, paralelamente a este foco no precipitado laranja, submetido a diversas tentativas de purificação. Concluimos somente que neste constituinte, apesar de poderem contribuir, os contaminantes não se resumem ao reagente e ao ácido benzóico.

### 2.1.3 Fase 3: O componente T1

Dada a dificuldade de purificar o componente T1 colocou-se a hipótese de não se tratar de um composto, mas sim de uma mistura. Através de análise por TLC, efetuada por recurso a vários eluentes de diferentes polaridades e com o sistema binário acetato de etilo e hexano em diferentes proporções, observou-se o surgimento de mais de uma mancha. O eluente do sistema binário acetato de etilo/hexano em proporção 1:5 apresenta a melhor resolução das manchas observadas.

O componente T1 é uma mistura constituída por pelo menos, sete compostos (Figura 26) dos quais três são corados, um vermelho, aparentemente o principal constituinte, um amarelo e um violeta. Dos quatro componentes sem cor, dois fluorescem quando exposto a luz ultravioleta. O TLC bidimensional (1º eluente: Acetato de etilo/Hexano (2:1 V/V); 2º eluente: Acetato de etilo/Hexano (1:5 V:V)) revela a presença dos mesmos compostos num componente T1 de reacções anteriores.

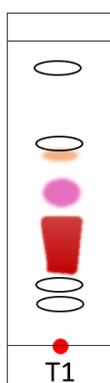


Figura 26. Esquema da análise por TLC de T1.

## Capítulo 2: Síntese de derivados do Tioindigo

A separação dos componentes por cromatografia preparativa em camada fina da mistura T1 utilizando acetato de etilo/hexano (1:5 V/V) como eluente (Figura A-3) permite separar os três componentes com cor.

Na Figura 27 observamos os espectros de absorção dos diferentes componentes corados, note-se a quase total sobreposição da absorção da mistura quando comparada ao constituinte de cor vermelha. Em dioxano, somente o componente vermelho apresenta fluorescência.

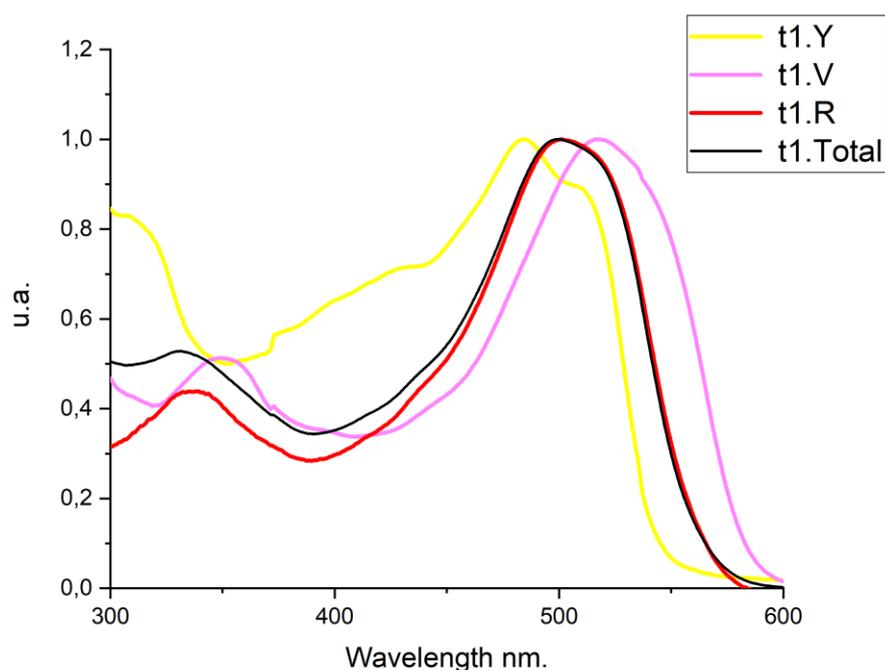


Figura 27. Espectro de absorção dos diferentes componentes corados da mistura T1, amarelo (Y), violeta (V), vermelho (R) da mistura (preto).

Na Figura 28 comparam-se os espectros da mistura total e do componente vermelho. Note-se que a remoção de 6 constituintes da mistura não melhora a sobreposição dos espectros de absorção e excitação do composto.

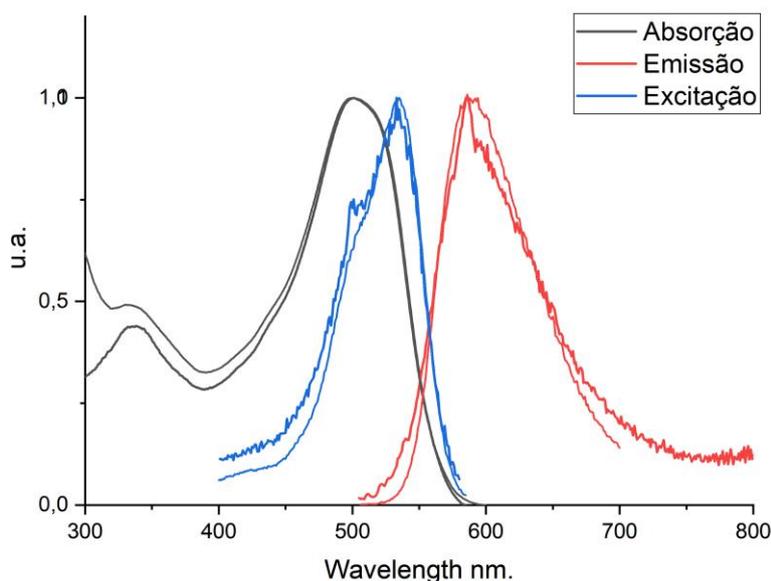


Figura 28. Espectro de absorção, emissão e excitação da mistura T1 e do componente Vermelho.

## 2.2 Conclusões e perspectivas futuras.

Apesar do insucesso na obtenção dos compostos pretendidos em quantidade e grau de pureza adequado para a sua caracterização estrutural e fotofísica, podemos deixar fortes indicações para se retomar esta investigação, ou seja, tentar obter os compostos com a pureza necessária e subsequentemente caracterizá-los.

Em retrospectiva, a adição de um excesso de agente oxidante após 24 h do início da reacção, embora necessário para conseguir uniformidade entre reacções, terá atrasado significativamente o nosso progresso. No entanto, essa base permitiu acrescentar o conhecimento de vários novos constituintes e identificar os principais contaminantes. Note-se que eles antecedem a inserção do acréscimo de 1,5 equivalentes de agente oxidante no protocolo de reacção, uma vez que nunca o agente redutor havia actuado sobre os produtos oxidados. Com o conhecimento actual pode prosseguir-se com a caracterização do composto T2, e avançar na obtenção de quantidades suficientes das três componentes com cor da componente T1.

## Capítulo 2: Síntese de derivados do Tioindigo

Em alternativa deve continuar-se a investigação iniciada na procura de novos métodos alternativos de oxidação do tioindigo. Um deles poderá ser a síntese de tioindigo a partir de moléculas previamente oxidadas.

As perspectivas futuras mantêm-se aquelas delineadas na introdução, a exploração destes compostos em DSSC.

# Capítulo 3

## Síntese de porfirinas

<b>Capítulo 3 Síntese de porfirinas .....</b>	<b>65</b>
3. Síntese de porfirinas.....	67
3.1 Síntese de 5,10,15,20- <i>Tetrakis</i> (4-hidroxi-3-metoxifenil) porfirina, P0.....	68
3.2 Síntese e separação dos derivados hidroxietilo .....	68
3.2.1 Aditivos para a síntese de eterificação de Williamson .....	69
3.3 Porfirina trissubstituída (P3).....	71
3.4 Análise por RMN.....	72
3.5 Caracterização Fotofísica.....	78
3.5.1 Perspectivas Futuras .....	81



### 3. Síntese de porfirinas

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos na segunda via de investigação do nosso trabalho, seguida da discussão dos resultados obtidos. Como no caso dos tioindigos, o objectivo final será a aplicação dos compostos num sistema de DSSC. Com base em trabalho anterior desenvolvido no grupo, no qual se sintetizaram porfirinas *meso*-substituídas com grupos hidroxietilo de acordo com as reacções esquematizadas na Figura 29 e na Figura 30, propomo-nos a sintetizar a partir da porfirina de partida, 5,10,15,20-*Tetrakis*(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, P0, a porfirina trisubstituída, com o objectivo de caracterizar a molécula completando a investigação das propriedades fotofísicas desta família de compostos.

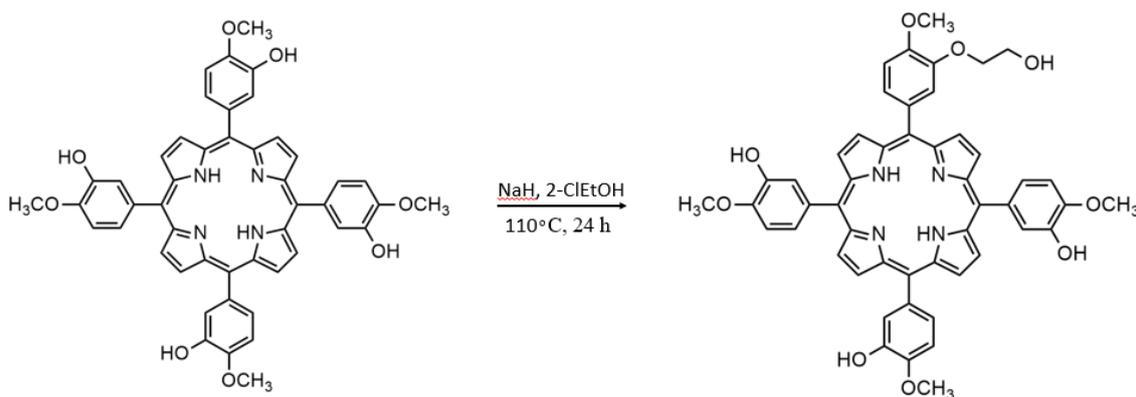


Figura 29. Esquema da síntese de P1 com um grupo EG.

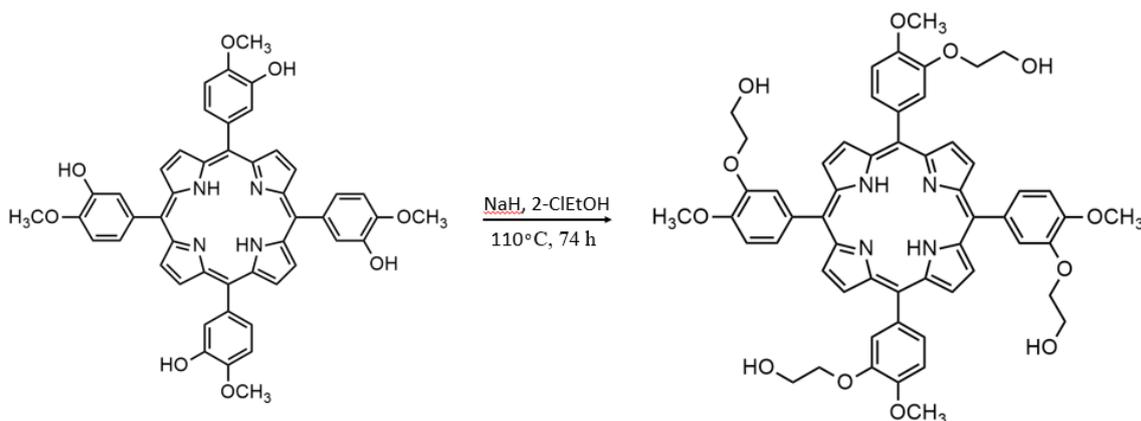


Figura 30. Esquema de síntese de P4 com quatro grupos EG.

### 3.1 Síntese de 5,10,15,20-*Tetrakis*(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, P0

A síntese da porfirina de partida é realizada segundo o protocolo desenvolvido por Bruno Nascimento, com recurso a irradiação de micro-ondas, esquematizada na Figura 31.<sup>78</sup>

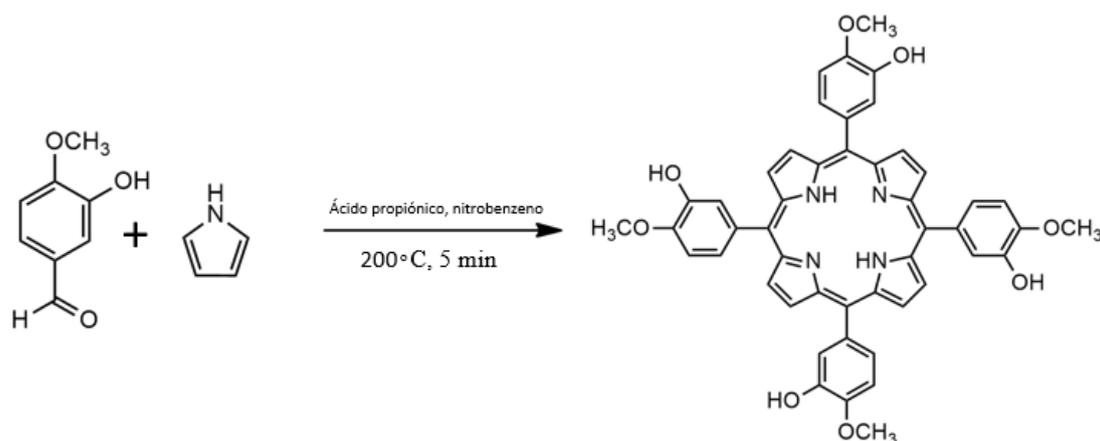


Figura 31. Esquema da síntese de 5,10,15,20-*Tetrakis*(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, P0.

A porfirina pura é obtida através da realização de uma coluna cromatográfica de sílica-gel com o eluente binário DCM e acetato de etilo em igual proporção, seguida de recristalização em hexano e acetato de etilo. O sucesso da reacção foi aferido por análise de RMN de protão.

### 3.2 Síntese e separação dos derivados hidroxietilo

As primeiras sínteses seguiram o protocolo desenhado por Mariana Peixoto, à porfirina P0 (200 mg ou 133 mg) dissolvida em DMF são adicionados 8 equivalentes de NaH e 8 equivalentes de 2-cloroetanol (2-ClEtOH).

A obtenção de porfirinas com o grupo hidroxilo modificado depende em grande medida da qualidade do hidreto de sódio utilizado, o reagente mais lábil, por ser susceptível a degradação pela humidade. Utilizando hidreto de sódio recentemente adquirido e aberto apenas para a realização destas reacções obtiveram-se os produtos da

substituição, mas ainda era possível observar por análise de TLC do crude da reacção a porfirina P0. Após o tratamento do crude da reacção, os produtos foram separados com recurso a uma coluna cromatográfica de sílica-gel com o eluente acetato de etilo/hexano na proporção 10:1 e aumentando-se gradualmente a proporção de acetato de etilo. A análise de TLC das diferentes frações obtidas mostra a presença de porfirina de partida, P0, em todas as fracções.

Para evitar a presença da porfirina sem substituintes no crude final da reacção e facilitar a separação e purificação dos diferentes produtos obtidos realizaram-se diferentes ensaios aumentando o excesso NaH e 2-cloroetanol (2-ClEtOH) para 10 equivalentes e 20 equivalentes, adicionados no início da reacção ou por duas vezes, no início da reacção e às 24 horas. A análise por TLC da reacção de P0 com 40 equivalentes de NaH e 2-cloroetanol (2-ClEtOH) (20 equiv no início da reacção e 20 equivalentes após 24 h) mostra que após 48 h de reacção a porfirina P0 não é observável e apenas 4 produtos com Rf inferior se observam. A separação das porfirinas com um, dois, três e quatro grupos hidroxietilo requer a realização de cromatografia em coluna de sílica gel. A separação da porfirina com os quatro grupos hidroxilo substituídos foi conseguida utilizando com eluente acetato de etilo e aumentando progressivamente a polaridade pela adição de metanol. Este eluente permite uma boa separação da porfirina tetrasubstituída e melhora a separação dos outros constituintes. Nestas condições foi possível separar a porfirina e a porfirina trisubstituída. Contudo, só se determinou o rendimento da porfirina tetrasubstituída (3,08%).

As sínteses que realizámos, esquematizadas em cima, são sínteses de eterificação de Williamson. Envolvem a produção de um ião alcóxido que reagindo com outro composto halogenado por um mecanismo de reacção S<sub>N</sub>2 resultará no éter pretendido.<sup>79</sup>

#### 3.2.1 Aditivos para a síntese de eterificação de Williamson

Dado o custo de tempo para a síntese e separação dos compostos e visto que da investigação exaustiva de Mariana Peixoto somente este método produziu os produtos desejados procurou-se métodos capazes de melhorar o tempo de reacção.

### Capítulo 3: Síntese de porfirinas

Para melhorar o rendimento da reacção há algumas alternativas descritas na literatura. Uma estratégia é a utilização de um sal de iodo, em geral, iodeto de sódio ou potássio como aditivo catalítico<sup>80,81</sup> O iodo substituirá o cloro por um mecanismo S<sub>N</sub>2 e as duas espécies estarão em equilíbrio (2-cloroetanol e 2-iodoetanol). A hipótese fundamental é a de que o iodo, sendo um melhor grupo abandonante, diminuirá o tempo de reacção. No entanto não é claro que o mecanismo de reacção de substituição se mantenha com a alteração de halogeneto<sup>82</sup>.

Outra estratégia é a referida num estudo específico sobre compostos cujo ião alcóxido esteja estericamente impedido, sugere o fraco carácter nucleofílico do sistema ião, contra-ião (Na<sup>+</sup>) como o responsável pela necessidade de elevadas temperaturas e longos tempos de reacção. Para activar o ião alcóxido abstraem o contra-ião do meio com recurso a um éter coroa.<sup>81</sup>

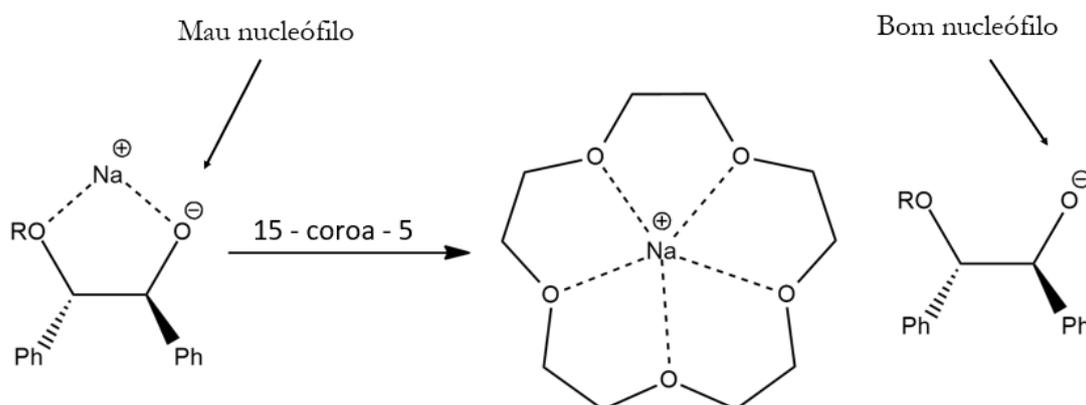


Figura 32. Esquema do princípio teórico do uso de éter coroa como aditivo. Imagem adaptada<sup>81</sup>

O éter coroa utilizado neste estudo, 15-coroa-5, apresentará a maior constante de formação do complexo com o catião de sódio devido à compatibilidade entre a cavidade do composto cíclico e o raio iónico do sódio.<sup>83</sup> Não estando ao nosso dispor, utilizou-se o éter coroa 16-coroa-8, que tendo um equilíbrio menos favorável será suficiente para tirar conclusões sobre a sua eficácia.

Tendo em consideração o acima exposto, realizou-se a reacção da porfirina P0 com cloroetanol na que se adicionou o éter coroa 16-coroa-8 e um sal de iodo cujo catião não competisse nos processos de complexação, o iodeto de tertbutil amónia. Em simultâneo realizou-se uma reacção sem os aditivos, designada de controlo. Por análise de TLC

podemos comparar as reacções de forma qualitativa. Às 24 horas de reacção, a reacção de controlo apresenta a presença de todos os produtos sendo o composto maioritário a porfirina de partida, a reacção com aditivos apresenta a presença de porfirinas substituídas com 2, 3 e 4 grupos EG. Às 72 horas, hora de término das reacções, a reacção de controlo apresenta todos os produtos desejados e a porfirina de partida, sendo os maioritários as porfirinas com 2 e 3 grupos. A reacção com aditivos apresenta a presença de porfirina trisubstituída e tetrasubstituída, sendo a última a maioritária.

Para além destas diferenças, observou-se que a reacção com os aditivos não forma emulsão aquando da extracção líquido-líquido o que facilita o processo de purificação.

Na separação dos compostos obtidos para determinação dos rendimentos surgiram compostos com comportamento distinto, as fracções eluíram da forma conhecida, no entanto surgiram novas fracções que requereram uma proporção maioritária de metanol e, portanto, uma polaridade do eluente, até aqui desnecessária. Os compostos novos eluíam muito lentamente e a proporção de metanol encontrava-se já num valor proibitivo. Cremos que a quantidade de reagentes de partida associados à maior facilidade da reacção terá criado adições sucessivas de grupos EG nos produtos desejados, como esquematizado na Figura 33.

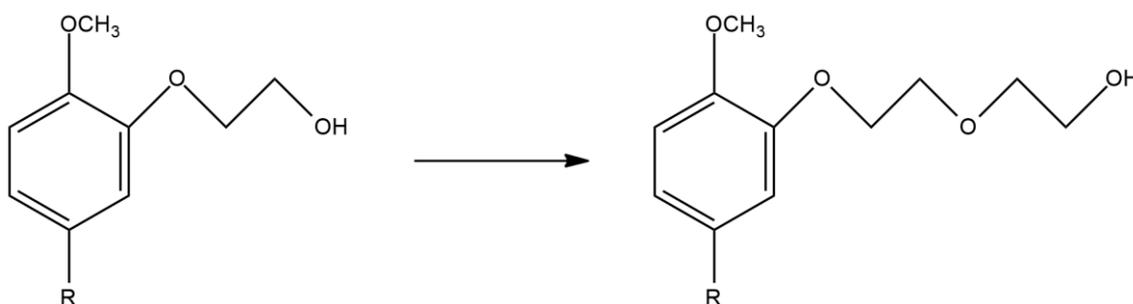


Figura 33. Esquema de adição de EG a um grupo já formado.

### 3.3 Porfirina trisubstituída (P3)

Na Figura 34 observamos o esquema da reacção em que obtivemos o composto pretendido P3.

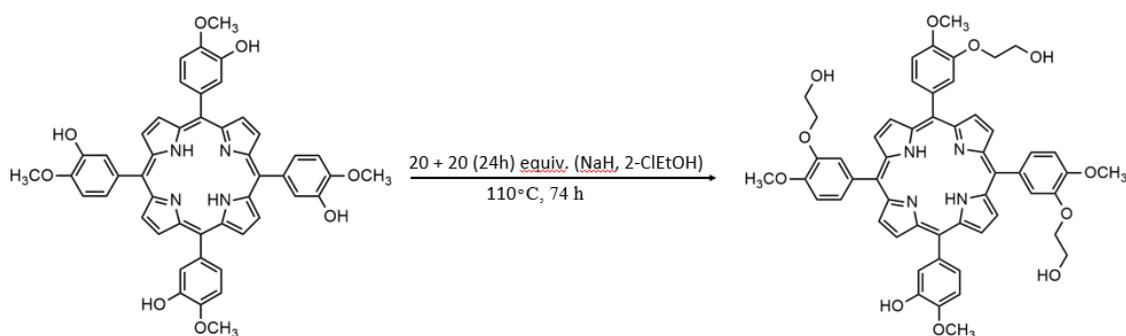


Figura 34. Síntese da porfirina P3.

A determinação da pureza destes compostos é dificultada pela semelhança entre eles. A impureza mais provável será uma outra porfirina com diferente grau de substituição. Assim, para além de ensaios de RMN e espectroscópicos em que a diferença entre elas poderá não ultrapassar meio nanómetro de desvio do máximo de absorção, realizaram-se ensaios de TLC com uma multitude de eluentes de diferente natureza.

### 3.4 Análise por RMN

O espectro RMN de protão da 5,10,15,20-*Tetrakis*-(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, P0, em CDCl<sub>3</sub>, apresenta-se na Figura 35. Na Figura 36 apresenta-se a estrutura do composto com os hidrogénios que aparecem em diferentes regiões do espectro identificados.

Podemos observar o sinal característico das porfirinas referente aos protões do NH dos pirrois, destacado a verde na Figura 36, como um sinal singuleto alargado no valor de desvio químico,  $\delta$ , de -2,80. Este sinal, correspondente a 2 hidrogénios foi utilizado para normalizar a integração dos restantes.

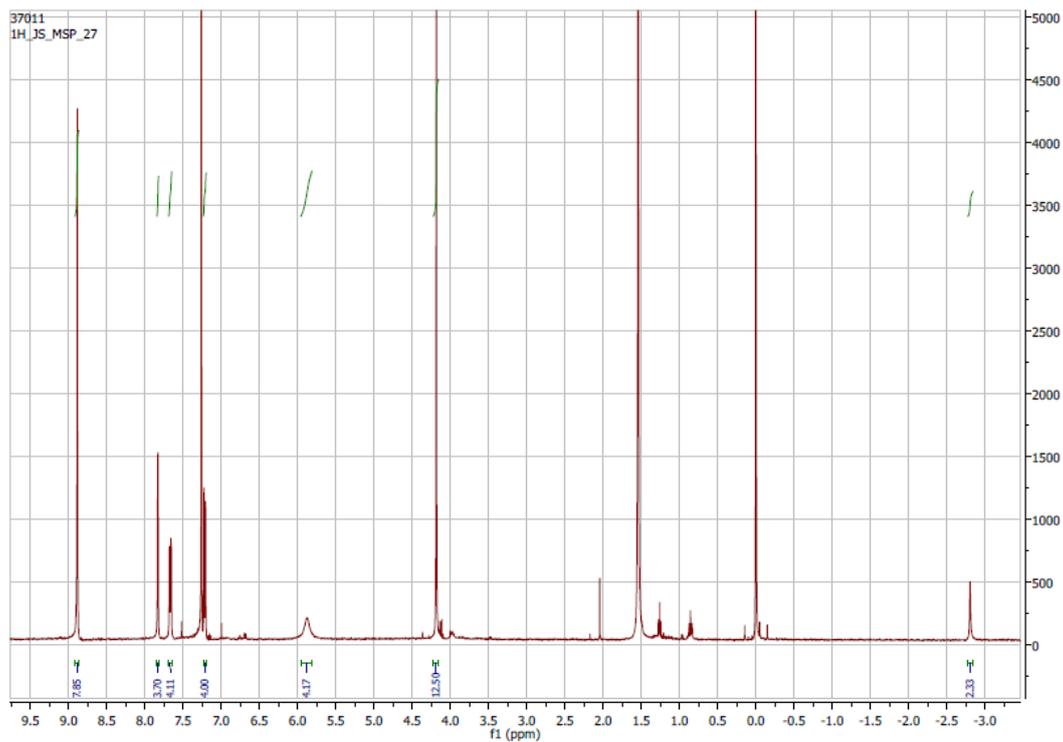


Figura 35. Espectro de RMN de próton de P0.

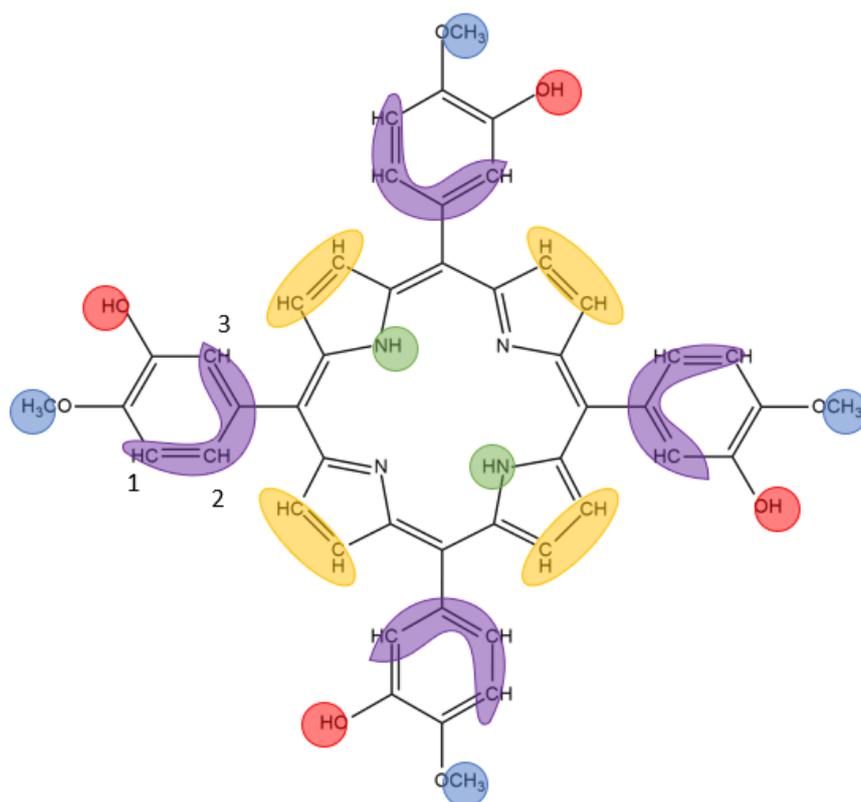


Figura 36. Estrutura química expandida de P0, com os diferentes sinais (dos diferentes prótons) expectáveis demarcados.

### Capítulo 3: Síntese de porfirinas

O sinal mais intenso em  $\delta = 4,18$  ppm é um singuleto correspondente aos 12 hidrogénios dos grupos metoxilo, destacados a azul na Figura 36. O singuleto a 5,88 ppm um sinal alargado e na região de álcoois fenólicos, corresponde aos hidrogénios dos grupos hidroxilo, destacados a vermelho na Figura 36. O singuleto a 8,88 ppm corresponde aos hidrogénios das unidades pirrólicas da porfirina, a amarelo.

Os hidrogénios fenólicos da porfirina, destacados a roxo, apresentam-se na Figura 37, um sinal duplete a  $\delta 7,83$  correspondente à posição 3, um duplete a 7,23 ppm correspondente os hidrogénios na posição 2 e um duplo duplete a  $\delta 7,68$  correspondente à posição 1. Descrição sumária:  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , ppm = 8,88 (8H, s,  $\text{H}_\beta$ ), 7,83 (4H, d,  $J = 1,9$  Hz, Ph), 7,68 (4H, dd,  $J = 8,1; 1,8$  Hz, Ph), 7,23 (4H, d,  $J = 8,2$  Hz, Ph), 5,88 (4H, sl, OH), 4,18 (12H, s,  $\text{OCH}_3$ ), -2,80 (2H, sl, NH).

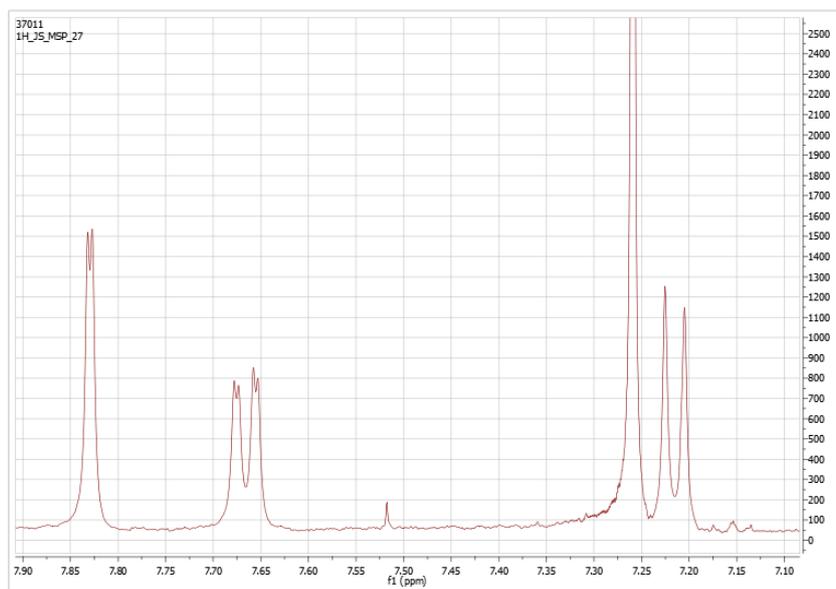


Figura 37. Espectro RMN de protão de P0, região dos hidrogénios fenólicos ampliada.

Na Figura 38 apresenta-se o espectro de RMN de protão da porfirina P3 em clorofórmio deuterado, na Figura 39 apresenta-se a ampliação da região dos hidrogénios dos pirróis e dos hidrogénios nos anéis fenólicos. Na Figura 40 apresenta-se a estrutura do composto com os hidrogénios com ambientes químicos equivalentes assinalados.

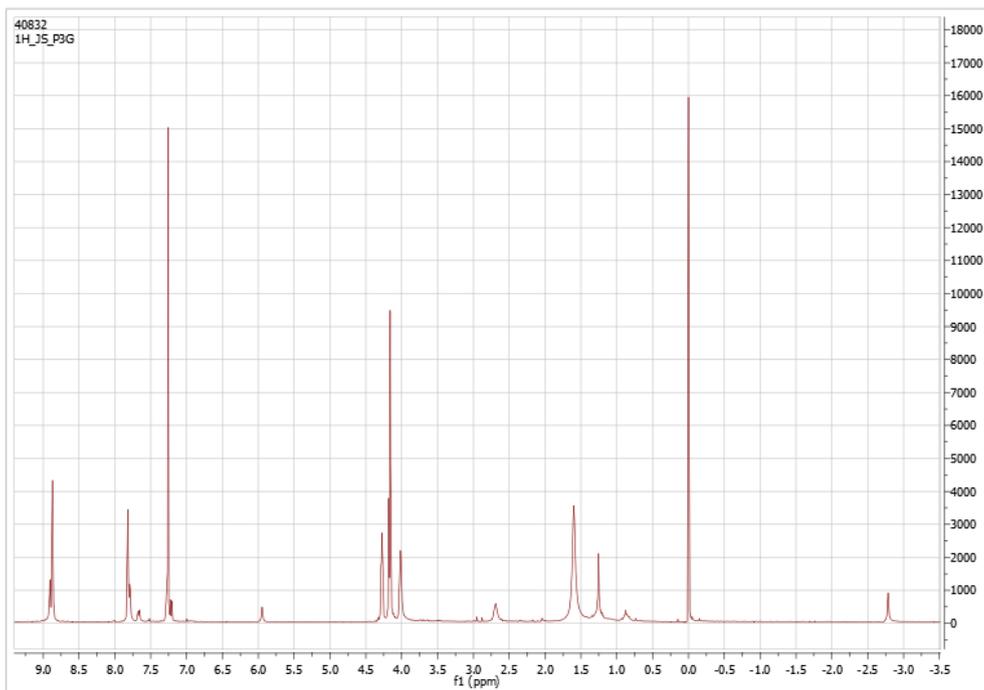


Figura 38. Espectro de RMN de próton da porfirina trissubstituída.

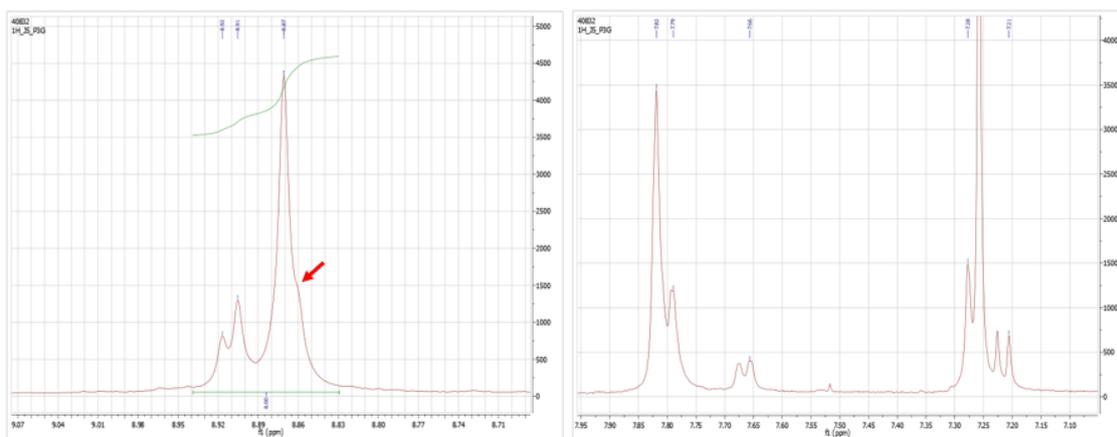


Figura 39. Espectro RMN de próton da porfirina trissubstituída: à esquerda, ampliação da região dos hidrogénios pirrólicos, à direita, região dos hidrogénios fenólicos.

A substituição de três grupos hidroxilo da porfirina P0 dá lugar a uma estrutura menos simétrica pelo que é espectável que hidrogénios com ambientes químicos iguais em P0 não sejam equivalentes em P3.

Os hidrogénios dos NH dos pirróis, a verde na Figura 40, são observáveis em -2,78 ppm. Na região de  $\delta$  8,9 observamos os sinais dos hidrogénios pirrólicos. Este sinal é um singlete não simétrico e um duplete. O sinal singlete será correspondente aos

### Capítulo 3: Síntese de porfirinas

hidrogénios pirrólicos marcados a amarelo sobreposto com um duplete correspondente a dois dos hidrogénios identificados com cor castanho-claro ou escuro na Figura 40. O duplete em 8.91 será correspondente aos outros dois hidrogénios do pirrol. Na região dos hidrogénios fenílicos (Figura 39, à direita) observamos as consequências da assimetria pela presença de dois sinais singletos na região correspondente à posição 3, em 7,82 e 7.79 ppm.

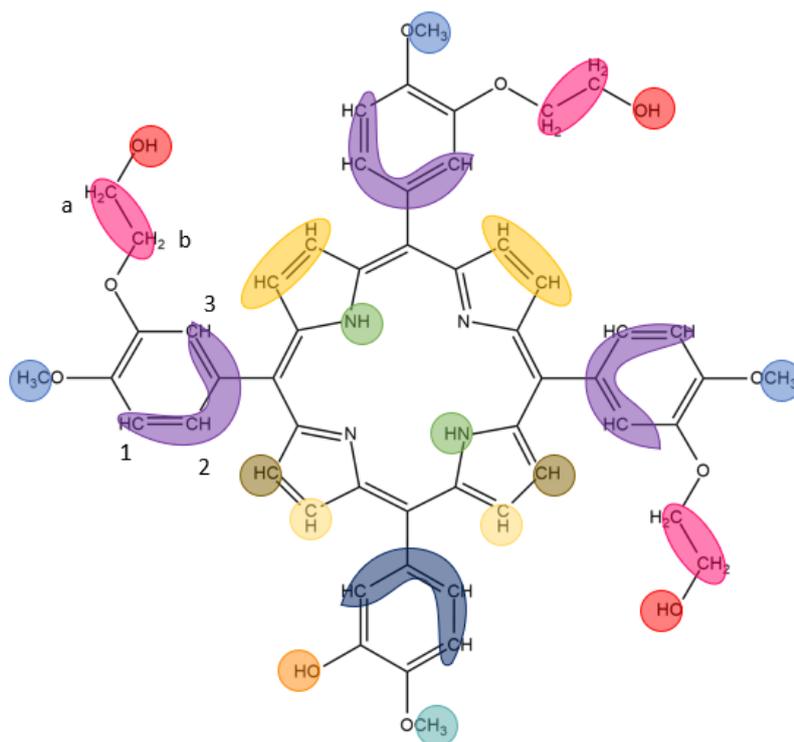


Figura 40. Estrutura química expandida da porfirina trisubstituída, P3, com os hidrogénios com ambientes químicos equivalentes agrupados com cores.

O hidrogénio destacado a laranja na Figura 40, inalterado da porfirina de partida, pertence a um grupo hidroxilo ligado a uma estrutura aromática, os novos grupos hidroxilo estão ligados a carbonos alifáticos. No espectro de RMN de próton encontrámos dois sinais de pequena intensidade e largos, um a  $\delta$  5,95 correspondente a 1 próton e outro a  $\delta$  2,69 correspondente a 3 prótons. Estes sinais correspondem respectivamente ao hidroxilo fenílico e aos hidroxilos alifáticos, destacados a vermelho.

O espectro na região 4,40-3,90 ppm é apresentado na Figura 41. Os picos a  $\delta$  4,15 ppm correspondem aos sinais singletos dos hidrogénios dos grupos metóxilo, o pico de maior intensidade aos três grupos destacados na imagem a azul e o de menor intensidade

destacado a azul-claro. Os outros sinais correspondem aos grupos CH<sub>2</sub> destacados a rosa. Pela observação da estrutura esperamos obter um sinal triplete, correspondente à posição b, e um sinal quarteto correspondente à posição a. Observamos de facto um sinal triplete a  $\delta$  4,27, mas um sinal singuleto alargado a  $\delta$  4,00. Esta perda de informação deve-se à interacção do hidrogénio do grupo hidroxilo com o solvente. Ambos os sinais integram para o valor correspondente de hidrogénios, 6. Portanto o RMN da porfirina P3 descreve-se sumariamente como segue:

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ , ppm = 8,91 (2H, d, H <sub>$\beta$</sub> ), 8,87 (6H, s, H <sub>$\beta$</sub> ), 7,82 (3H, s, Ph), 7,79 (1H, s, Ph), 7,67 (4H, d, J = 7,9, Ph), 7,28 (3H, d, Ph), 7,23 (1H, d, J = 8,1, Ph), 5,95 (1H, sl, OH), 4,28 (6H, t, CH<sub>2</sub>), 4,18 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4,16 (9H, s, OCH<sub>3</sub>), 4,02 (6H, sl, CH<sub>2</sub>O), 2,69 (3H, sl, OH), -2,78 (2H, bs, NH).

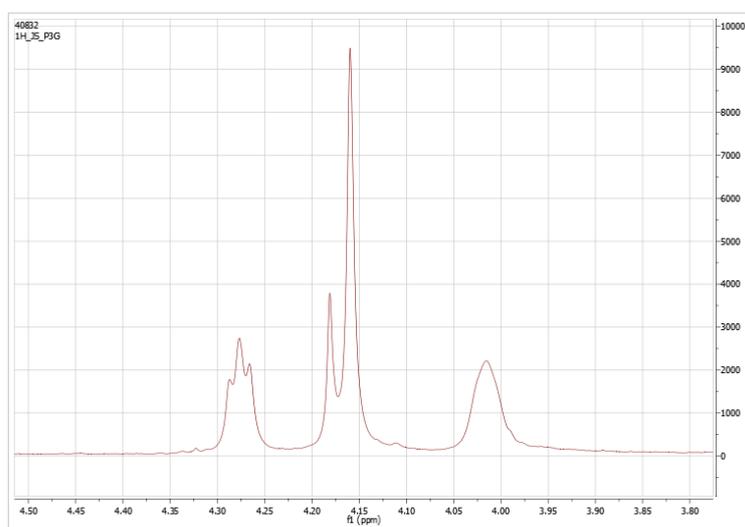


Figura 41. Espectro de RMN de protão da porfirina trisubstituída, P3, região de  $\delta$  4 ppm.

Na Figura 42 apresenta-se o RMN de carbono de P3. Observe-se à desvios químicos menores, característicos de carbonos saturados os picos correspondentes aos grupos metilenos e metoxilo, entre 50 e 70 ppm região características de carbonos saturados ligados a átomos electronegativos. Entre 110 e 150 ppm observam-se os picos correspondentes a carbonos de sistemas aromáticos.

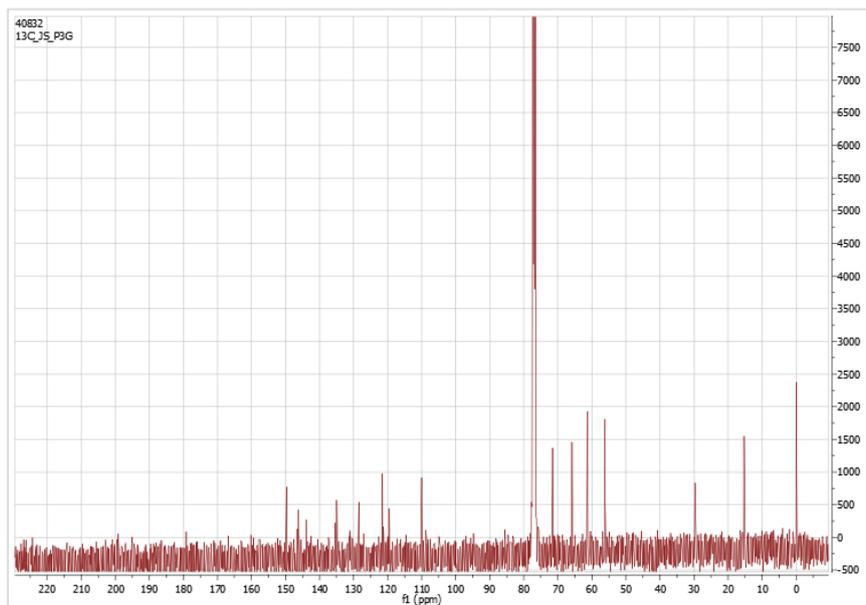


Figura 42. RMN de carbono de P3.

### 3.5 Caracterização Fotofísica

A caracterização fotofísica da porfirina P3 permitiu completar o estudo das propriedades fotofísicas dos compostos derivados de P0 com 1-4 substituintes hidroximetilo. Na Tabela 1 compilam-se os resultados obtidos para todas as porfirinas estudadas em ACN. Procederemos à análise mais pormenorizada do composto P3.

Na Figura 44 podemos observar os espectros de absorção, emissão e excitação de P3. Segundo a teoria de quatro orbitais de Gouterman, a excitação electrónica de porfirinas envolve quatro orbitais, duas HOMO e duas LUMO.<sup>84</sup> Podemos observar na Figura 43 um esquema das orbitais envolvidas. A banda Soret (ou  $\beta$ ), com máximo a 421 nm, diz respeito a uma transição  $S_0 \rightarrow S_2$ , conseguimos observar parte da banda correspondente à transição  $\beta_y$  à esquerda do máximo. As bandas Q ( $Q_x$ ,  $Q_y$ ) como máximos a 516, 554, 592, 649 nm e com intensidade decrescente dizem respeito a uma transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . O número de bandas observado, quatro ao invés das duas esperadas, deve-se a transições vibrónicas. O espectro de emissão de fluorescência apresenta as duas bandas típicas deste tipo de compostos correspondentes as transições  $S_1 \rightarrow S_0$  em 657 e 722 nm.

Tabela 1. Parâmetros fotofísicos para as porfirinas abordadas neste estudo. Dados de P0, P1, P2 e P4 resultantes do trabalho prévio de Mariana Peixoto em ACN.

Composto	$\lambda_{abs}$	$\lambda_{em}$	$\phi_F$	$\tau_F$ (ns)	$k_F$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{NR}$ (ns <sup>-1</sup> )	$\phi_{\Delta}$
P0	420	656 721	0,099	10,60	0,0094	0,0850	0,49 ± 0,01
	515.5						
	553						
	591						
	648.5						
P1	420.5	656 722	0,097	10,93	0,0089	0,083	0,34 ± 0,02
	515.5						
	553						
	592						
	684.5						
P2	421	657 721	0,096	10,15	0,0095	0,089	0,35 ± 0,07
	516.5						
	554						
	592.5						
	648						
P3	421	657 722	0,093	9,53	0,0098	0,095	0,39 ± 0,09
	516						
	554						
	592						
	649						
P4	422	657 722	0,085	9,72	0,0087	0,094	0,30 ± 0,06
	517						
	554.5						
	592						
	650						

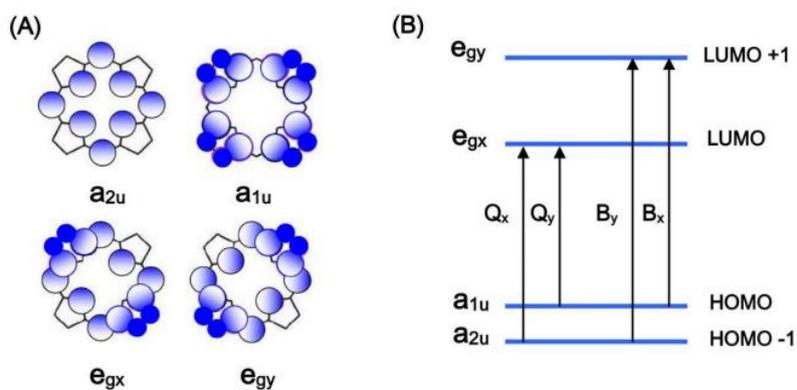


Figura 43. A) representação das quatro orbitais de Gouterman; B) Esquema dos níveis de energia das quatro orbitais<sup>66</sup>

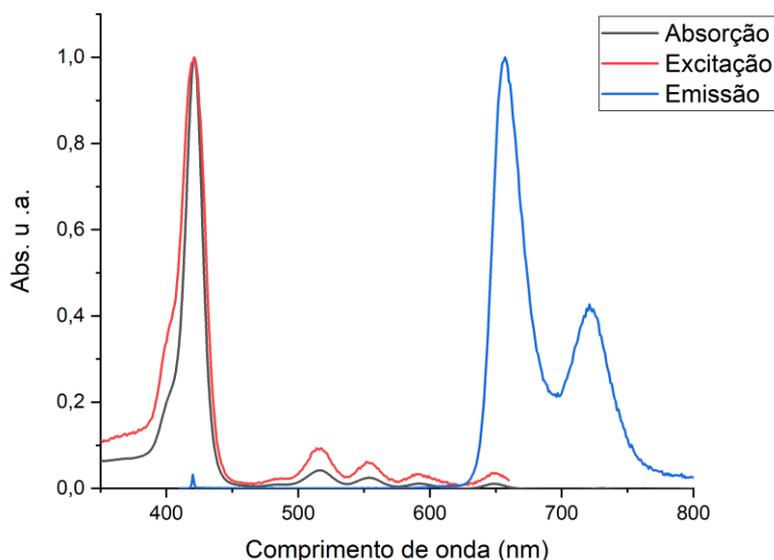


Figura 44. Espectros de absorção, excitação e emissão de fluorescência de P3.

O rendimento quântico de fluorescência é dado pela razão entre o número de fótons emitidos pelas nossas moléculas por unidade de tempo e volume e o número de fótons absorvidos. Determinamos o rendimento quântico de fluorescência de P3 pelo método absoluto obtendo um valor de 0,093, valor concordante com a tendência decrescente com a inserção de grupos EG que podemos observar na Tabela 1.

Munidos do conhecimento do rendimento quântico de fluorescência podemos determinar o tempo de vida da nossa espécie eletronicamente excitada. Com recurso à técnica de contagem de fóton correlaciona com o tempo, excitámos um elevado número de moléculas, a detecção da fluorescência resultante em função do tempo fornece-nos informação acerca do seu tempo de vida e da taxa de decaimento. Sendo o processo de desactivação aleatório ele seguirá uma lei cinética de primeira ordem. Determinamos o tempo de vida de P3 obtendo o valor de 9,53 ns e determinamos que o decaimento obedece a uma função monoexponencial, Figura 45. Verifica-se da análise da Tabela 1 que os processos não-radiativos (dados por  $k_{NR}$ ) dominam a desactivação do estado excitado das porfirinas P0 a P4, sendo cerca de uma ordem de grandeza superior a  $k_F$ .

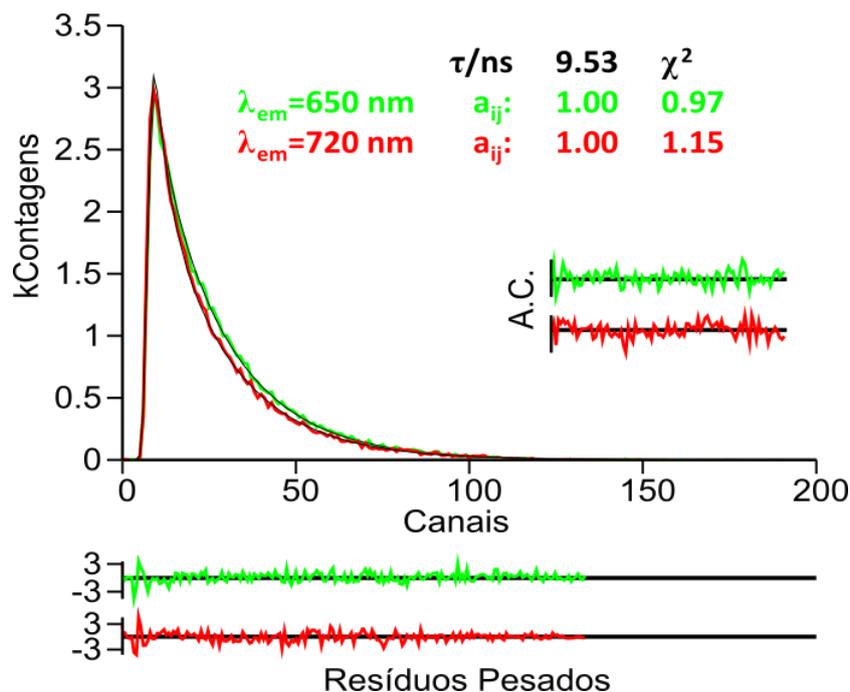


Figura 45. Decaimento de fluorescência obtido para o composto P3 em ACN pela técnica de TC-SPC. Apresenta-se o decaimento obtido bem como o ajuste e os critérios estatísticos de análise (chi2, função de auto-correlação, e resíduos pesados).

Foi determinado o rendimento quântico de formação de oxigénio singuleto. Uma molécula de oxigénio no seu estado fundamental encontra-se no estado tripleto. A molécula pode interagir com uma outra molécula orgânica no estado excitado tripleto para formar oxigénio singuleto, uma espécie significativamente mais reactiva. No caso das porfirinas este fenómeno é de tal modo acentuado que os compostos são utilizados com este mesmo propósito. Na aplicação das porfirinas em DSSC a produção de oxigénio singuleto pode resultar em processo de oxidação e na degradação da célula, sendo um limitador do tempo de vida útil da célula. Determinamos o rendimento quântico de formação de oxigénio singuleto obtendo o valor de  $0,39 \pm 0,09$ . A formação de estado tripleto surge assim como um eficiente processo de desactivação do estado excitado destas moléculas, com sensibilização eficiente do singuleto de oxigénio.

### 3.5.1 Perspectivas Futuras

A reacção de síntese de porfirinas com substituintes hidroxietilo deve ser optimizada explorando a diminuição do excesso de cloroetanol e da temperatura da reacção na presença de éter coroa e de sal iodeto. Outro aspecto que deve ser avaliado é

### Capítulo 3: Síntese de porfirinas

a presença de atropisómeros, isómeros rotacionais não interconvertíveis à temperatura ambiente, já que a orientação dos grupos hidroxietilo em relação ao plano do anel da porfirina podem condicionar a capacidade de fixação ao suporte metálico.

# Capítulo 4

## Ensaaios de DSSC

<b>Capítulo 4 Ensaaios de DSSC .....</b>	<b>83</b>
4. Ensaaios de DSSC .....	85
4.2 Perspectivas futuras .....	88



## 4. Ensaios de DSSC

Os ensaios de DSSC foram realizados com três compostos, o composto de referência N719, referido na introdução, a porfirina tetrasubstituída P4 e a 5,10,15,20-*tetrakis*-(3,4-dihidroxifenil)porfirina, P5, como referência de uma porfirina com grupos que se considera que interagem eficazmente com o óxido de titânio, promovendo a fixação do corante e a eficaz transferência de electrões. (Figura 46). Pretende-se avaliar a influência dos grupos hidroximetilo na interacção do corante com o óxido de titânio.

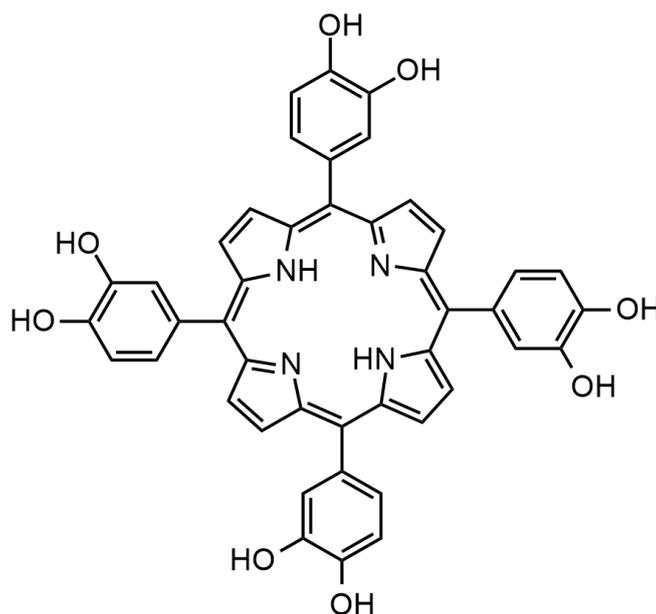
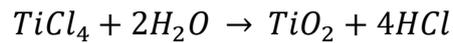


Figura 46. Estrutura química da porfirina P5, com grupos catecol nas posições *meso*.

As células foram preparadas conforme o protocolo a seguir detalhado. Para o fabrico do fotoânodo, um vidro revestido de material condutor é cortado em placas de 15 por 4 cm. Lava-se o vidro com recurso a ultra-sons e uma solução de limpeza na qual fica mergulhado 15 minutos. Segue-se um tratamento com ultra-sons em água Milli-Q durante 5 minutos e por último em etanol com a mesma duração. Preparado para a deposição, o vidro é mergulhado numa solução aquosa de 200 mL contendo 880  $\mu\text{L}$  da solução comprada de tetracloreto de titânio. Na preparação da solução, a baixa temperatura da água ( $T_{\text{max}} = 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e uma adição lenta são fundamentais para que a reacção do tetracloreto de titânio com a água (Eq. 00) não ocorra antecipadamente.



O vidro mergulhado é colocado num forno a 70 °C durante 30 minutos e em seguida num forno de contacto a 500 °C durante 30 minutos. Durante este procedimento acontecem os processos de deposição do dióxido de titânio e a sua sinterização, respectivamente. Esta camada de óxido de titânio, designada de *blocking layer* (n.i.), irá uniformizar a superfície do vidro e impedirá a sua interacção com o electrólito.

Neste vidro, através de um processo de silk screening (n.i) depositam-se, numa área limitada, duas camadas sobrepostas de pasta de dióxido de titânio, aquecendo-se a placa a 120 °C no forno de contacto durante 6 minutos entre as deposições. Em seguida o vidro passa por novo tratamento térmico, uma rampa de temperatura até 500 °C com duração de 30 minutos. Repete-se a deposição e sinterização de uma *blocking layer*. Por último a placa é cortada em componentes individuais, como indicado na Figura 47.

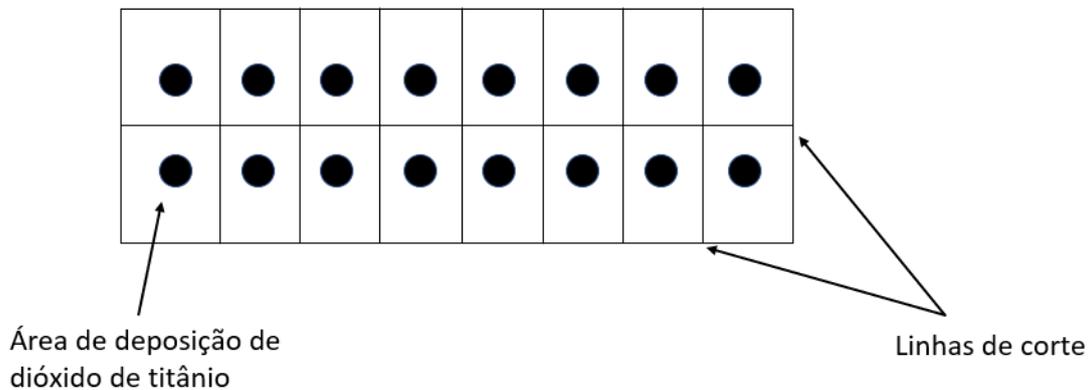


Figura 47. Esquema da preparação do fotocátodo.

Para o fabrico do fotoânodo são preparados quadrados de 2 cm de lado do mesmo vidro usado para o fotocátodo. Os quadrados são perfurados, com recurso a um engenho de furar, numa área específica, mas de forma aleatória, como representado na Figura 48. A não padronização do método é necessária para precaver a impossibilidade de unir os dois componentes devido a qualquer desvio ou mesmo erro no corte.

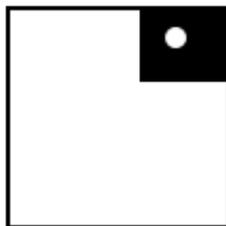


Figura 48. Esquema do fotoânodo com a área a furar demarcada.

Em seguida deposita-se uma camada de platina no vidro e é colocado no forno de contacto durante 30 minutos a 550 °C.

As soluções dos compostos que pretendemos aplicar, N719, P4 e P5 são preparadas em diclorometano ou etanol, ou uma mistura de ambos. O fotocátodo é mergulhado nas soluções por um tempo mínimo de 12 horas e é depois lavado com etanol para retirar o excesso de corante que não ficou fixado na superfície do óxido de titânio.

Os dois componentes são unidos por uma película de termoplástico com recurso a uma prensa térmica.

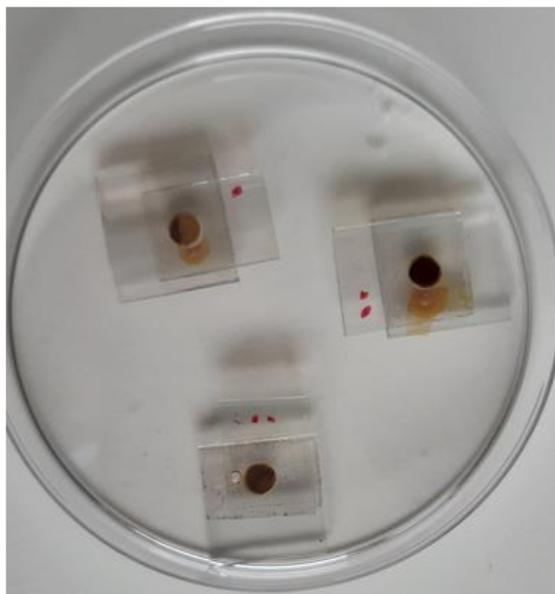
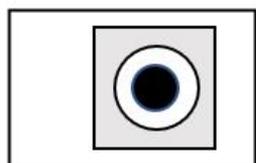


Figura 49. À esquerda, perfil do filme termoplástico, demarcado a cinzento; à direita, aspecto final das células.

Na célula injecta-se a solução de electrólito, e a nossa DSSC será funcional.

A fixação dos corantes do tipo porfirina ao óxido de titânio foi avaliada visualmente. Os fotocátodos obtidos utilizando as soluções de P4 e P5 com concentração de  $5 \times 10^{-4}$  M em DCM/EtOH na proporção 9:1 mostram uma mudança de cor, que se mantém após as sucessivas lavagens com etanol, de transparente para roxo-escuro que indica que ambas as porfirinas se fixaram no dióxido de titânio embora a porfirina que contém os grupos catecol tenha corado mais intensamente a área do dióxido de titânio. Esta observação indica que a o grupo hidroxilo do hidroximetilo se liga à superfície do óxido de titânio, já que é o único grupo hidroxilo presente na porfirina P4.

Por questões de instrumentação não foi possível adquirir parâmetros com significado real da experiência voltamétrica realizada. Podemos avaliar somente que obtemos sinal tanto no caso do composto de referência como no caso dos corantes do tipo porfirina.

Podemos assim concluir que o grupo etileno glicol em conjugação com o grupo metoxilo consegue fixar-se nas estruturas de dióxido de titânio sendo expectável que a capacidade de fixação aumente com a transformação do grupo metoxilo na posição adjacente em hidroxilo.

## 4.2 Perspectivas futuras

Os resultados obtidos mostram que o grupo hidroxilo do substituinte hidroxietilo permite a fixação do corante à superfície do óxido de titânio. A influência deste grupo na eficácia de transferência de electrão e na agregação do corante durante o processo de deposição terá de ser avaliado.

A optimização da arquitectura da célula e a optimização do layout intrumental utilizando o corante de referência N719 será necessário para a obtenção dos parâmetros quantitativos descritos na introdução para termos uma imagem objectiva da capacidade das células.

No caso de os compostos revelarem um rendimento que justifique uma investigação prolongada, ela passará por análise do processo de fixação, se diverge entre

as porfirinas ou não, pela análise de fenómenos de agregação e em último caso possíveis ensaios de células co-sensibilizadas com outros corantes.



## Capítulo 5

### Conclusão

Os estudos realizados centraram-se na avaliação de corantes derivados de tioindigo e de porfirinas *meso*-substituídas como componentes de células de DSSC. Os estudos realizados com tioindigo evidenciam a dificuldade de modificação deste cromóforo. Foi possível isolar dois compostos obtidos por oxidação com *m*-CPBA, contudo a obtenção de misturas complexas com pouca solubilidade em solventes orgânicos polares demonstra a baixa viabilidade desta metodologia para a obtenção de corantes para aplicações em larga escala. A modificação da estrutura da 5,10,15,20-*tetrakis*-(3-hidroxi-4-metoxifenil)porfirina por reacção com 2-cloroetanol permite a introdução de um grupo hidroxilo, não conjugado com o sistema aromático do cromóforo, que demonstrou ser eficaz na fixação ao óxido de titânio e que poderá influenciar positivamente a fixação do corante à superfície do óxido de titânio por mais do que um átomo do corante e evitar a agregação. A introdução das cadeias de hidroxietilo influencia ligeiramente as propriedades fotofísicas das porfirinas que mantêm a elevada absorção na região dos 400-650 nm, a baixa emissão de fluorescência e o moderado rendimento quântico de produção de oxigénio singuleto, que são propriedades adequadas para a sua utilização como corantes em DSSC.



# Capítulo 6

## Materiais e Equipamento

### 6.1 Materiais

#### 6.1.1 Solventes

**DCM** (Diclorometano), foi destilado com refluxo na presença de cloreto de cálcio durante 3 horas e, posteriormente, destilado e guardado sobre peneiros moleculares de 4 Å.

**Acetato de etilo**, foi destilado com refluxo durante 3 horas, na presença de carbonato de potássio e de seguida destilado.

**Hexano**, foi destilado com refluxo na presença de fios de sódio e benzofenona, sendo posteriormente destilado e guardado sobre peneiros moleculares de 4 Å.

**Metanol** e **Etanol**, aquecido em refluxo durante 2 horas com magnésio na presença de palhetas de iodo, seguindo-se a destilação a partir do alcóxido de sódio, e guardados sobre peneiros moleculares 3 Å.

**DMF**, utilizado como fornecido por Honeywell | Ridel-de Haën

### 6.1.2 Reagentes

À exceção de P0 cuja síntese está descrita em **3.1** todos os reagentes envolvidos neste trabalho experimental são produtos químicos de alto grau de pureza adquiridos comercialmente e foram utilizados sem qualquer purificação adicional. Pirrole (109-97-7) Alfa Aesar; 98%, nitrobenzeno (98-95-3; Acros Organics; 99%), ácido propiônico (79-09-4; Merck), iodeto de tetrabutilamônio (311-28-4) Sigma-Aldrich; 98%, isovanilina (621-59-0) Fluorochem, 2-Cloroetanol (107-07-3) Aldrich; 99%, 18-coroa-6 (17455-13-9) fluorochem, Hidreto de sódio (7646-69-7) Aldrich; 60% dispersão em óleo mineral, *m*-CPBA (937-14-4) Aldrich 77%, Tioindigo (522-75-8) TCI, Tiosulfito de sódio (7631-90-5) 40%.

### 6.1.3 Materiais subsidiários relativos a síntese

Todos os materiais subsidiários de síntese foram adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer purificação adicional. Silica gel, 0.035-0.070mm 60 A (7631-86-9), Clorofórmio deuterado, Eurisotop, sulfato de sódio anidro, José Manuel Gomes dos Santos, Lda, cloreto de sódio, José Manuel Gomes dos Santos, Lda. TLC, utilizadas placas de gel de sílica 60 F254 em suporte de alumínio, Merck e Fluka.

### 6.1.4 Materiais subsidiários relativos a DSSC

Todos os materiais subsidiários de síntese foram adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer purificação adicional. Pasta de titânio, Aldrich, Pasta de platina, Solaronix, Platisol T/SP, N719, Solaronix, TEC7 Glass plates, Dye Sol.

## 6.2 Equipamentos

### 6.2.1 Análise por RMN

Os espectros de RMN protônico e de carbono foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker-AMX cuja frequência de operação é de 400 MHz (<sup>1</sup>H) e 101 MHz (<sup>13</sup>C).

### 6.2.2 Análise Fotofísica

Na análise espectroscópica e nas medidas fotofísicas realizadas, os solventes de grau espectroscópico ou equivalente foram adicionados sem qualquer purificação adicional. Os espectros de absorção de todos os compostos estudados foram adquiridos por intermédio de um espectrofotómetro de UV-Visível de duplo feixe Shimadzu UV-2600, usando células de quartzo de duas ou quatro faces (Hellma) com percurso óptico de 0.5 ou 1 cm. Todos os espectros foram obtidos em solução à temperatura ambiente, com fendas de luz de 2 nm, nos comprimentos de onda compreendidos entre 200 e 800 nm, com concentrações na ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M.

Os estudos de fluorescência em estado estacionário foram efectuados num espectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog usando células de duas ou quatro faces (Hellma) com percurso óptico de 0.5 ou 1 cm. Para a aquisição dos espectros de emissão e de excitação de fluorescência foram considerados incrementos e tempos de 1 nm por 1 segundo de integração. Na maioria dos casos foram usadas fendas de excitação e de emissão de 2 nm de espessura.

As medições dos rendimentos quânticos de fluorescência foram feitas usando um espectrofotómetro Absolut PL Quantum Yield (modelo, C11347-01), da marca Hamamatsu, multicanal com uma esfera integradora. Para a determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência à temperatura ambiente na ausência de oxigénio, a solução de cada composto foi desarejada por borbulhamento de azoto durante aproximadamente 15 a 20 minutos.

Para o cálculo dos tempos de vida, a instrumentação de espectroscopia de contagem de monofóton utilizada é de construção própria e encontra-se montada no Laboratório de Fotofísica do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.<sup>85</sup> Os decaimentos de fluorescência foram determinados pela técnica de contagem de monofóton correlacionada temporalmente (n.i., *Time-correlated Single Photon Counting*), usando como fonte de excitação díodos emissores de luz pulsada IBH com  $\lambda_{exc}=460$  nm. Foi usado um aparelho não comercial, com monocromadores de excitação e emissão de Jobin-Yvon para selecção de comprimentos de onda, um fotomultiplicador Philips

## Capítulo 6: Materiais e Equipamento

XP2020Q para detecção e um conversor tempo-amplitude (TAC) com analisador multicanal (MAC) da *Canberra Instruments*.

Foram realizadas medições alternadas do pulso da lâmpada e da amostra (um máximo de 3000 contagens por ciclo) recolhidos usando 1024 canais com uma escala de 97,0 ps/canal para os respectivos compostos. A excitação foi realizada a 460 nm e a emissão foi monitorizada a 650 e 720 nm. A resolução temporal considerada foi na ordem dos picosegundos. Os decaimentos de fluorescência foram analisados pelo método das funções de modelação implementado por *Striker* e colaboradores<sup>86</sup>, com correcção automática do desvio de comprimentos de onda do fotomultiplicador. As curvas de decaimento da intensidade de fluorescência em função do tempo foram ajustadas a uma função mono e bi-exponencial. As células usadas tinham 0.5 cm de percurso óptico e as soluções preparadas tinham absorvância máxima na ordem de 0.15 (u.a.).

Os rendimentos quânticos de formação de singuleto de oxigénio foram determinados por comparação da intensidade de emissão inicial das soluções em estudo oticamente acertadas com uma solução padrão, em acetonitrilo. O comprimento de onda de 1270 nm foi seleccionado para detecção no fotomultiplicador *Hamamatsu R5509-4*, arrefecido a 193 K numa câmara de azoto líquido. Como padrão utilizou-se uma solução de TPP em acetonitrilo,  $\phi_{\Delta}=0.5$ .<sup>87</sup> O rendimento quântico de singuleto de oxigénio pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\phi_{\Delta} = \phi_{\Delta}^{ref} \frac{Emiss\tilde{a}o_{1270\ nm}}{Emiss\tilde{a}o_{1270\ nm}^{ref}}$$

### 6.3 DSSC's

Para a construção das células solares foram utilizou-se um engenho de furar Proxxon TBM220, um engenho de silkscreening e uma prensa térmica da UK press. Para a análise das células utilizou-se um voltímetro da Methrom Autolab.

A solução de electrólito é composta por acetonitrilo (80% v/v) e valeronitrilo (20% v/v) e são dissolvidos na solução iodo, na concentração de 0,05 M e iodeto de lítio na concentração de 0,8 M.

## Referências

- (1) Seixas de Melo, J. S.; Pina, J.; Dias, F. B.; Maçanita, A. L. Experimental Techniques for Excited State Characterisation BT - Applied Photochemistry; Evans, R. C., Douglas, P., Burrow, H. D., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2013; pp 533–585. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3830-2\\_15](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3830-2_15).
- (2) IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online Version (2019-) Created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351>.
- (3) Hermann, H.; Lüttke, W. Theoretische Und Spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, VII. Die Darstellung Des 3.3'-Dioxo-4.4'.4'.4'-Tetramethyl-2.2'-Bithiolanylidens, Einer Verbindung Mit Dem Grundchromophorsystem Des Thioindigos. *Chem. Ber.* **1968**, *101* (5), 1708–1714. <https://doi.org/10.1002/cber.19681010523>.
- (4) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.
- (5) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (6) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (5), 269–277. <https://doi.org/10.1021/ar980112j>.
- (7) Takagi, K.; Magaino, S.; Saito, H.; Aoki, T.; Aoki, D. Measurements and Evaluation

## Referências

- of Dye-Sensitized Solar Cell Performance. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2013**, *14*, 1–12.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.003>.
- (8) Würfel, P. Photons. *Physics of Solar Cells*. January 1, 2005, pp 9–35.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527618545.ch2>.
- (9) Coddington, O.; Lean, J. L.; Pilewskie, P.; Snow, M.; Lindholm, D. A Solar Irradiance Climate Data Record. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2016**, *97* (7), 1265–1282.  
<https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00265.1>.
- (10) Luft, W. Status of TiO<sub>x</sub> Antireflective Coating in the United States. *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.* **1974**, *AES-10* (2), 185–192.  
<https://doi.org/10.1109/TAES.1974.307918>.
- (11) Reynard, D. L.; Andrew, A. Improvement of Silicon Solar Cell Performance Through the Use of Thin Film Coatings. *Appl. Opt.* **1966**, *5* (1), 23–28.  
<https://doi.org/10.1364/AO.5.000023>.
- (12) Ye, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Hu, T.; Ji, R.; Ding, B.; Jiang, B. Sol–Gel Preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Broadband Antireflective Coating for Solar Cell Cover Glass. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *111*, 160–164.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.12.037>.
- (13) Salih, A. T.; Najim, A. A.; Muhi, M. A. H.; Gbashi, K. R. Single-Material Multilayer ZnS as Anti-Reflective Coating for Solar Cell Applications. *Opt. Commun.* **2017**, *388*, 84–89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.12.035>.
- (14) Jangjoy, A.; Bahador, H.; Heidarzadeh, H. A Comparative Study of a Novel Anti-Reflective Layer to Improve the Performance of a Thin-Film GaAs Solar Cell by Embedding Plasmonic Nanoparticles. *Plasmonics* **2021**, *16* (2), 395–401.  
<https://doi.org/10.1007/s11468-020-01297-2>.
- (15) Chou, C.-S.; Guo, M.-G.; Liu, K.-H.; Chen, Y.-S. Preparation of TiO<sub>2</sub> Particles and Their Applications in the Light Scattering Layer of a Dye-Sensitized Solar Cell. *Appl. Energy* **2012**, *92*, 224–233.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.038>.

- (16) Mustafa, M. N.; Shafie, S.; Wahid, M. H.; Sulaiman, Y. Light Scattering Effect of Polyvinyl-Alcohol/Titanium Dioxide Nanofibers in the Dye-Sensitized Solar Cell. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 14952. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50292-z>.
- (17) De Angelis, F.; Fantacci, S.; Mosconi, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO<sub>2</sub> in Dye-Sensitized Solar Cell Models. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (17), 8825–8831. <https://doi.org/10.1021/jp111949a>.
- (18) Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; et al. Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (8), 1613–1624. <https://doi.org/10.1021/ja003299u>.
- (19) Imae, I.; Ito, Y.; Matsuura, S.; Harima, Y. Panchromatic Dyes Having Diketopyrrolopyrrole and Ethylenedioxythiophene Applied to Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Electron.* **2016**, *37*, 465–473. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.07.022>.
- (20) Ji, J.-M.; Zhou, H.; Kim, H. K. Rational Design Criteria for D– $\pi$ –A Structured Organic and Porphyrin Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (30), 14518–14545. <https://doi.org/10.1039/C8TA02281J>.
- (21) Kang, S. H.; Jeong, M. J.; Eom, Y. K.; Choi, I. T.; Kwon, S. M.; Yoo, Y.; Kim, J.; Kwon, J.; Park, J. H.; Kim, H. K. Porphyrin Sensitizers with Donor Structural Engineering for Superior Performance Dye-Sensitized Solar Cells and Tandem Solar Cells for Water Splitting Applications. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (7), 1602117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201602117>.
- (22) Islam, A.; Chowdhury, T. H.; Qin, C.; Han, L.; Lee, J.-J.; Bedja, I. M.; Akhtaruzzaman, M.; Sopian, K.; Mirloup, A.; Leclerc, N. Panchromatic Absorption of Dye Sensitized Solar Cells by Co-Sensitization of Triple Organic Dyes. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2* (1), 209–214. <https://doi.org/10.1039/C7SE00362E>.
- (23) Kay, A.; Graetzel, M. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of Titania Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (23), 6272–6277. <https://doi.org/10.1021/j100125a029>.

## Referências

- (24) Fu, G.; Cho, E. J.; Luo, X.; Cha, J.; Kim, J. H.; Lee, H. W.; Kim, S. H. Enhanced Light Harvesting in Panchromatic Double Dye-Sensitized Solar Cells Incorporated with Bilayered TiO<sub>2</sub> Thin Film-Based Photoelectrodes. *Sol. Energy* **2021**, *218*, 346–353. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.011>.
- (25) Finnie, K. S.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L. Vibrational Spectroscopic Study of the Coordination of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylic Acid)Ruthenium(II) Complexes to the Surface of Nanocrystalline Titania. *Langmuir* **1998**, *14* (10), 2744–2749. <https://doi.org/10.1021/la971060u>.
- (26) Cole, J. M.; Low, K. S.; Gong, Y. Discovery of Black Dye Crystal Structure Polymorphs: Implications for Dye Conformational Variation in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (50), 27646–27653. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07364>.
- (27) Calmeiro, J. M. D.; Gira, G.; Ferraz, F. M.; Fernandes, S. R. G.; Pinto, A. L.; Lourenço, L. M. O.; Tomé, J. P. C.; Pereira, C. C. L. Influence of the Meso-Substituents of Zinc Porphyrins in Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency with Improved Performance under Short Periods of White Light Illumination. *Dye. Pigment.* **2020**, *177*, 108280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108280>.
- (28) Ladomenou, K.; Kitsopoulos, T. N.; Sharma, G. D.; Coutsolelos, A. G. The Importance of Various Anchoring Groups Attached on Porphyrins as Potential Dyes for DSSC Applications. *RSC Adv.* **2014**, *4* (41), 21379–21404. <https://doi.org/10.1039/C4RA00985A>.
- (29) Gonçalves, J. O.; Santos, J. P.; Rios, E. C.; Crispim, M. M.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Development of Chitosan Based Hybrid Hydrogels for Dyes Removal from Aqueous Binary System. *J. Mol. Liq.* **2017**, *225*, 265–270. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.067>.
- (30) Wongrerkdee, S.; Moungrsrijun, S.; Sujinnapram, S.; Krobthong, S.; Choopun, S. Linkage Modification of a Zinc Oxide Photoelectrode Prepared with Polyethylene Glycol for Electron Transport Improvement in Dye-Sensitized Solar Cells. *Bull. Mater. Sci.* **2019**, *42* (3), 91. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1805-5>.
- (31) Luitel, T.; Zamborini, F. P. Covalent Modification of Photoanodes for Stable Dye-

- Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **2013**, *29* (44), 13582–13594. <https://doi.org/10.1021/la402256v>.
- (32) TSUBOMURA, H.; MATSUMURA, M.; NOMURA, Y.; AMAMIYA, T. Dye Sensitized Zinc Oxide: Aqueous Electrolyte: Platinum Photocell. *Nature* **1976**, *261* (5559), 402–403. <https://doi.org/10.1038/261402a0>.
- (33) Salleh, S. A.; Rahman, M. Y. A.; Aziz, T. H. T. Effect of Annealing Temperature on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cell Using Nickel Sulphide–Reduced Graphene Oxide Cathode. *Bull. Mater. Sci.* **2021**, *44* (3), 224. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02514-2>.
- (34) Hamann, T. W.; Ondersma, J. W. Dye-Sensitized Solar Cell Redox Shuttles. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (2), 370–381. <https://doi.org/10.1039/C0EE00251H>.
- (35) Nusbaumer, H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. CoII(Dbbip)<sub>2</sub><sup>2+</sup> Complex Rivals Tri-Iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (43), 10461–10464. <https://doi.org/10.1021/jp012075a>.
- (36) Hamann, T. W. The End of Iodide? Cobalt Complex Redox Shuttles in DSSCs. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (11), 3111–3115. <https://doi.org/10.1039/C2DT12362B>.
- (37) Torres, L. M.; Gil, A. F.; Galicia, L.; González, I. Understanding the Difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanisms: An Electrochemical Experiment. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73* (8), 808. <https://doi.org/10.1021/ed073p808>.
- (38) Ip, C. M.; Troisi, A. Does the Donor- $\pi$ -Acceptor Character of Dyes Improve the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells? *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (15), 2989–2993. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b01149>.
- (39) Hagfeldt, A. Brief Overview of Dye-Sensitized Solar Cells. *Ambio* **2012**, *41 Suppl 2* (Suppl 2), 151–155. <https://doi.org/10.1007/s13280-012-0272-7>.
- (40) J, B. *Indigo*; London: British Museum Press, Ed.; 1998.
- (41) Batres, C.; Batres, L. de; Garnica, M.; Martínez, R.; Valle, R. LAS EVIDENCIAS DE LA INDUSTRIA DEL AÑIL EN LA CUENCA COPAN-CH'ORTI'. *Found. Adv. mesoamerican Stud. inc.*

## Referências

- (42) Qi-yue, Y.; Ting, Z.; Ya-nan, H.; Sheng-jie, H.; Xuan, D.; Li, H.; Chun-guang, X. From Natural Dye to Herbal Medicine: A Systematic Review of Chemical Constituents, Pharmacological Effects and Clinical Applications of Indigo Naturalis. *Chin. Med.* **2020**, *15* (1), 127. <https://doi.org/10.1186/s13020-020-00406-x>.
- (43) Nadri, G. A. *The Political Economy of Indigo in India, 1580-1930: A Global Perspective*; Brill: Leiden, The Netherlands, 2016. <https://doi.org/https://doi.org/10.1163/9789004311558>.
- (44) Costa, L. F. Portuguese Resilience in Global War: Military Motivation and Institutional Adaptation in the Sixteenth- and Seventeenth-Century Cape Route BT - A Global History of Trade and Conflict since 1500; Coppolaro, L., McKenzie, F., Eds.; Palgrave Macmillan UK: London, 2013; pp 38–61. [https://doi.org/10.1057/9781137326836\\_3](https://doi.org/10.1057/9781137326836_3).
- (45) Alden, D. The Growth and Decline of Indigo Production in Colonial Brazil: A Study in Comparative Economic History. *J. Econ. Hist.* **1965**, *25* (1), 35–60. <https://doi.org/DOI:10.1017/S0022050700061386>.
- (46) Sheridan, R. B. The Plantation Revolution and the Industrial Revolution, 1625-1775. *Caribb. Stud.* **1969**, *9* (3), 5–25.
- (47) Baeyer, A. Ueber Die Verbindungen Der Indigogruppe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1883**, *16* (2), 2188–2204. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cber.188301602130>.
- (48) Schmidt, H. Indigo – 100 Jahre Industrielle Synthese. *Chemie unserer Zeit* **1997**, *31* (3), 121–128. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ciuz.19970310304>.
- (49) Mendoza-Avila, J.; Chauhan, K.; Vazquez-Duhalt, R. Enzymatic Synthesis of Indigo-Derivative Industrial Dyes. *Dye. Pigment.* **2020**, *178*, 108384. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108384>.
- (50) Choi, H. S.; Kim, J. K.; Cho, E. H.; Kim, Y. C.; Kim, J. Il; Kim, S. W. A Novel Flavin-Containing Monooxygenase from *Methylophaga* Sp. Strain SK1 and Its Indigo Synthesis in *Escherichia Coli*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *306* (4), 930–936. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(03\)01087-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0006-291X(03)01087-8).

- (51) Manu, B. Physico-Chemical Treatment of Indigo Dye Wastewater. *Color. Technol.* **2007**, *123* (3), 197–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x>.
- (52) Friedländer, P. Ueber Schwefelhaltige Analoga Der Indigogruppe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1906**, *39* (1), 1060–1066. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cber.190603901167>.
- (53) Süsse, P.; Steins, M.; Kupcik, V. Indigo: Crystal Structure Refinement Based on Synchrotron Data: . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1988**, *184* (1–4), 269–274. <https://doi.org/doi:10.1524/zkri.1988.184.14.269>.
- (54) Amat, A.; Rosi, F.; Miliani, C.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Theoretical and Experimental Investigation on the Spectroscopic Properties of Indigo Dye. *J. Mol. Struct.* **2011**, *993* (1), 43–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.046>.
- (55) Brode, W. R.; Pearson, E. G.; Wyman, G. M. The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXVII. Cis-Trans Isomerism and Hydrogen Bonding in Indigo Dyes1. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (4), 1034–1036. <https://doi.org/10.1021/ja01633a033>.
- (56) Jones, D. W. The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory, by Gastone Gilli and Paola Gilli. *Contemp. Phys.* **2015**, *56* (3), 396–397. <https://doi.org/10.1080/00107514.2015.1005685>.
- (57) Guevara-Vela, J. M.; Romero-Montalvo, E.; Costales, A.; Pendás, Á. M.; Rocha-Rinza, T. The Nature of Resonance-Assisted Hydrogen Bonds: A Quantum Chemical Topology Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (38), 26383–26390. <https://doi.org/10.1039/C6CP04386K>.
- (58) Rondão, R.; Seixas de Melo, J.; Melo, M. J.; Parola, A. J. Excited-State Isomerization of Leuco Indigo. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (11), 2826–2832. <https://doi.org/10.1021/jp211996f>.
- (59) Iwakura, I.; Yabushita, A.; Kobayashi, T. Why Is Indigo Photostable over Extremely Long Periods? *Chem. Lett.* **2009**, *38* (11), 1020–1021. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.1020>.

## Referências

- (60) Pina, J.; Sarmiento, D.; Accoto, M.; Gentili, P. L.; Vaccaro, L.; Galvão, A.; Seixas de Melo, J. S. Excited-State Proton Transfer in Indigo. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (10), 2308–2318. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11020>.
- (61) Grellmann, K. H.; Hentzschel, P. Mechanism of the Photochemical Cis $\rightleftharpoons$ trans Isomerization of Thioindigo and 6,6'-Diethoxy-Thioindigo in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *53* (3), 545–551. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(78\)80066-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80066-9).
- (62) Pereira, R. C.; Pineiro, M.; Galvão, A. M.; Seixas de Melo, J. S. Thioindigo, and Sulfonated Thioindigo Derivatives as Solvent Polarity Dependent Fluorescent on-off Systems. *Dye. Pigment.* **2018**, *158*, 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.049>.
- (63) Zhang, X.; Chen, J.-X.; Wang, K.; Shi, Y.-Z.; Fan, X.-C.; Zhang, S.-L.; Wu, L.; Li, Y.-Q.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H. Charge-Transfer Transition Regulation of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters by Changing the Valence of Sulfur Atoms. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (48), 17457–17463. <https://doi.org/10.1039/D0TC03957H>.
- (64) Varathan, E.; Patnaik, A. Oxidation State-Dependent Electronic Properties of Sulfur-Containing Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (41), 8755–8765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b05923>.
- (65) Hosseinnézhad, M.; Moradian, S.; Gharanjig, K. Investigation of Indigo/Thioindigo Tandem Dye-Sensitized Solar Cells. *Prog. Color. Color. Coatings* **2017**, *10* (4), 239–244. <https://doi.org/10.30509/pccc.2017.75731>.
- (66) Uddin, R. G. E.-J. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins; IntechOpen: Rijeka, 2012; p Ch. 6. <https://doi.org/10.5772/38797>.
- (67) Bonnett, R. Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24* (1), 19–33. <https://doi.org/10.1039/CS9952400019>.
- (68) White, W. I. Aggregation of Porphyrins and Metalloporphyrins. *The porphyrins* **1978**, *5*, 303–339.
- (69) Siggel, U.; Bindig, U.; Endisch, C.; Komatsu, T.; Tsuchida, E.; Voigt, J.; Fuhrhop, J.-

- H. Photophysical and Photochemical Properties of Porphyrin Aggregates. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1996**, *100* (12), 2070–2075. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/bbpc.19961001225>.
- (70) Zhou, H.; Li, X.; Fan, T.; Osterloh, F. E.; Ding, J.; Sabio, E. M.; Zhang, D.; Guo, Q. Artificial Inorganic Leafs for Efficient Photochemical Hydrogen Production Inspired by Natural Photosynthesis. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (9), 951–956. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200902039>.
- (71) Bussi, Y.; Shimoni, E.; Weiner, A.; Kapon, R.; Charuvi, D.; Nevo, R.; Efrati, E.; Reich, Z. Fundamental Helical Geometry Consolidates the Plant Photosynthetic Membrane. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (44), 22366 LP – 22375. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905994116>.
- (72) MERCER-SMITH, J. A.; MAUZERALL, D. C. PHOTOCHEMISTRY OF PORPHYRINS: A MODEL FOR THE ORIGIN OF PHOTOSYNTHESIS\*. *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39* (3), 397–405. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1984.tb08197.x>.
- (73) Kou, J.; Dou, D.; Yang, L. Porphyrin Photosensitizers in Photodynamic Therapy and Its Applications. *Oncotarget* **2017**, *8* (46), 81591–81603. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.20189>.
- (74) Pereira, R. D. da C. Síntese e Caracterização Fotofísica de Derivados Sulfonados Do Tioindigo. 2016.
- (75) Golchoubian, H.; Hosseinpoor, F. Effective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Hydrogen Peroxide under Transition-Metal-Free Conditions. *Molecules* . 2007. <https://doi.org/10.3390/12030304>.
- (76) Lutz, M.; Wenzler, M.; Likhotvorik, I. An Efficient Oxidation of Sulfides to Sulfones with Urea–Hydrogen Peroxide in the Presence of Phthalic Anhydride in Ethyl Acetate. *Synthesis (Stuttg)*. **2018**, *50* (11), 2231–2234.
- (77) Lopes, S. M. M.; Correia, C. F. O.; Nunes, S. C. C.; Pereira, N. A. M.; Ferreira, A. R. F.; Sousa, E. P.; Gomes, C. S. B.; Salvador, J. A. R.; Pais, A. A. C. C.; Pinho e Melo, T. M. V. D. Synthesis of Chiral Hexacyclic Steroids via  $[8\pi + 2\pi]$  Cycloaddition of Diazafulvenium Methides. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (34), 9127–9139.

## Referências

- <https://doi.org/10.1039/C5OB01110H>.
- (78) Nascimento, B. F. O. Synthetic Studies of Nitrogen-Containing Heterocycles under Microwave Irradiation. Universidade de Coimbra (Portugal) 2013.
- (79) Williamson, A. XLV. Theory of Ætherification. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1850**, 37 (251), 350–356. <https://doi.org/10.1080/14786445008646627>.
- (80) Weissberg, A.; Dahan, A.; Portnoy, M. Williamson Ether Synthesis on Solid Support: Substitution versus Elimination. *J. Comb. Chem.* **2001**, 3 (2), 154–156. <https://doi.org/10.1021/cc0000895>.
- (81) Aspinall, H. C.; Greeves, N.; Lee, W.-M.; McIver, E. G.; Smith, P. M. An Improved Williamson Etherification of Hindered Alcohols Promoted by 15-Crown-5 and Sodium Hydride. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38 (26), 4679–4682. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00965-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00965-9).
- (82) Aliphatic Substitution: Nucleophilic and Organometallic. *March's Advanced Organic Chemistry*. December 27, 2006, pp 425–656. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470084960.ch10>.
- (83) Frensdorff, H. K. Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (3), 600–606. <https://doi.org/10.1021/ja00732a007>.
- (84) Gouterman, M.; Wagnière, G. H.; Snyder, L. C. Spectra of Porphyrins: Part II. Four Orbital Model. *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, 11 (1), 108–127. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2852\(63\)90011-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2852(63)90011-0).
- (85) Pina, J.; Burrows, H. D.; Becker, R. S.; Dias, F. B.; Maçanita, A. L.; Seixas de Melo, J. Photophysical Studies of  $\alpha,\omega$ -Dicyano-Oligothiophenes NC(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S)NCN (n = 1–6). *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (13), 6499–6505. <https://doi.org/10.1021/jp055455v>.
- (86) Striker, G.; Subramaniam, V.; Seidel, C. A. M.; Volkmer, A. Photochromicity and Fluorescence Lifetimes of Green Fluorescent Protein. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103 (40), 8612–8617. <https://doi.org/10.1021/jp991425e>.
- (87) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in

## Referências

Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22 (1), 113–262.  
<https://doi.org/10.1063/1.555934>.



# Anexos

## Anexo A – Capítulo 2

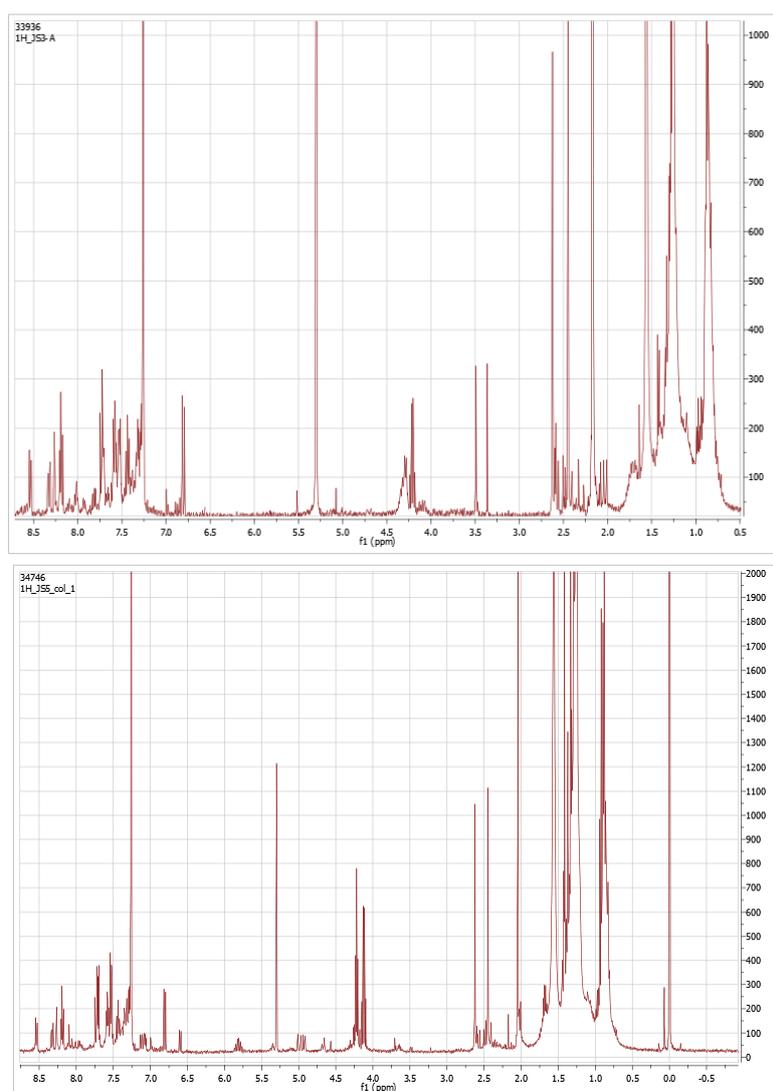


Figura A-1. Espectros de RMN de próton do composto T1 de diferentes reacções e com diferentes métodos de separação.

## Anexos

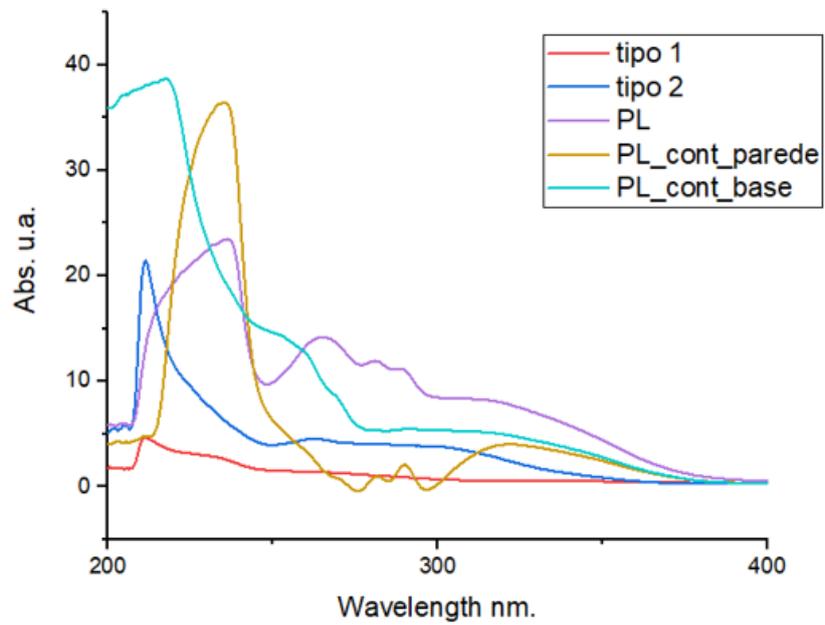


Figura A-2. Espectro de absorção das diferentes amostras do precipitado laranja comparados aos compostos T1 e T 2 na região entre os 200 e os 400 nm.

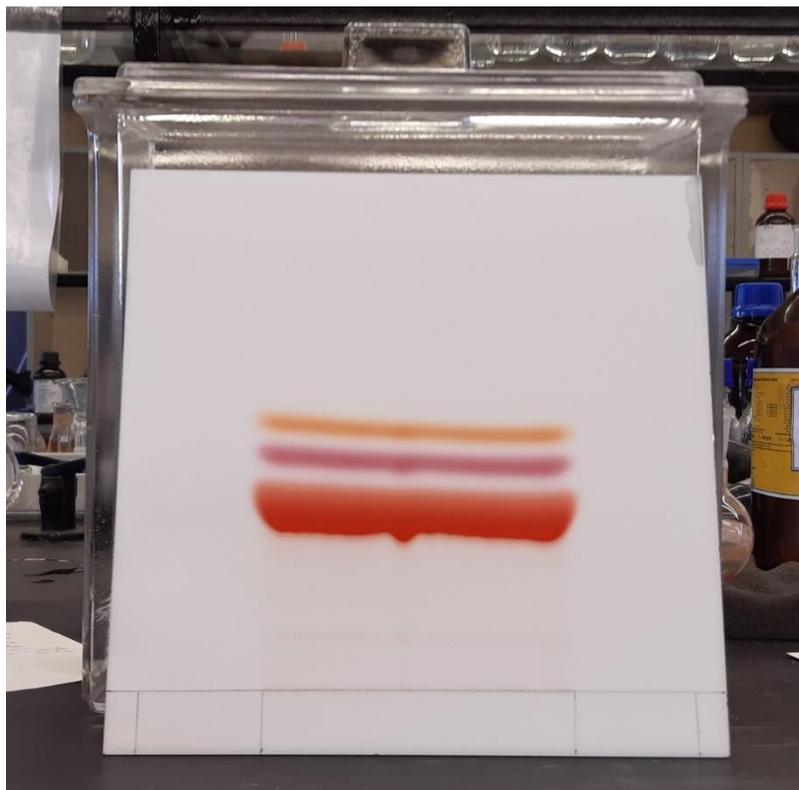


Figura A-3. Placa preparativa de separação da mistura Tipo 1.

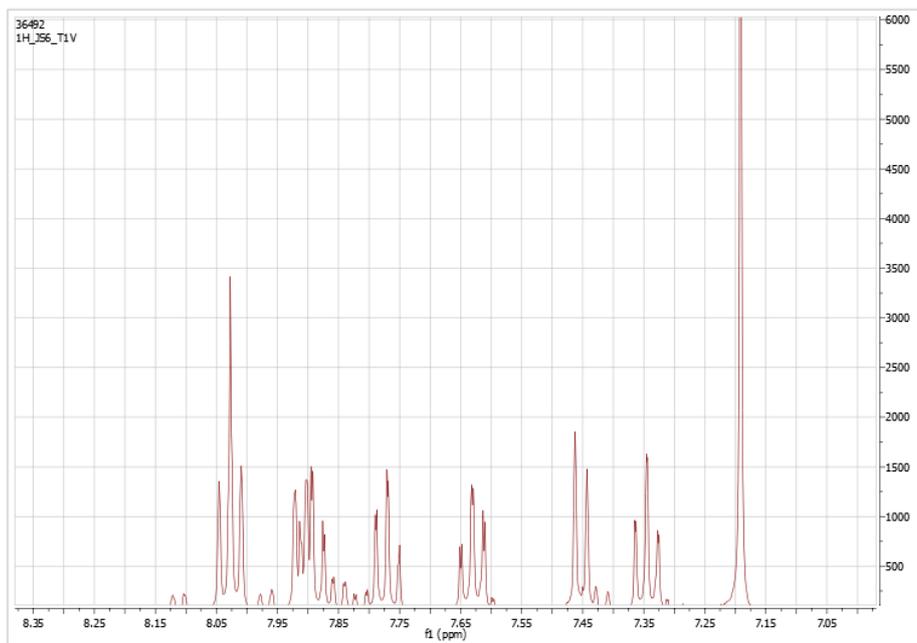


Figura A-4 RMN de próton do componente violeta de T1.