

Ana Mafalda Castanheira Meireles

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS BODIPY'S PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS ORGÂNICOS FOTOVOLTAICOS

Mestrado em Química
Departamento de Química
FCTUC

2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Mafalda Castanheira Meireles

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS
BODIPY's PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS
ORGÂNICOS FOTOVOLTAICOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente**

Orientador: Prof. Dr. Abílio José Fraga do Nascimento Sobral

Julho de 2016

Universidade de Coimbra

Esta tese foi escrita sem o novo Acordo Ortográfico.

“A felicidade não se resume na ausência de problemas, mas sim, na sua capacidade de lidar com eles.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral, por me ter aceite para realizar este estágio sob a sua orientação, pelo seu apoio e pela sua disponibilidade ao longo do projeto.

Agradeço à FCT/QREN-COMPETE o apoio financeiro através do projeto PTDC/AAC-CLI/118092/2010 (coordenado pelo Professor Doutor Abílio Sobral) e ao Centro de Química (Coimbra *Chemistry Centre*), através do Projecto Estratégico UID/QUI/00313/2013.

Um especial agradecimento ao Mestre António Luís Aguiar, pela ajuda no laboratório, pela paciência, amizade, companhia e pelos conselhos transmitidos no decorrer de todo o ano lectivo.

Agradeço ao Professor Doutor Jorge Morgado e ao Mestre Ricardo Oliveira do Instituto de Telecomunicações (*Organic Electronics Laboratory*) do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, pela ajuda na montagem e teste às células solares orgânicas.

Agradeço ao Professor Doutor Christopher Brett e à Doutora Madalina Barsan o apoio nos estudos de voltametria cíclica.

Agradeço ao Professor Doutor Sérgio Seixas de Melo e ao Doutor João Pina pelo apoio nos estudos fotofísicos, à Professora Doutora Ermelinda Eusébio e ao Doutor Osvaldo Évora o apoio no FTIR-ATR e no DSC.

Agradeço ao Mestre Pedro Cruz, os dados de RMN recolhidos na unidade de UC-RMN, que é apoiada em parte pelo FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional através do Programa COMPETE (Programa Operacional Factores de Competitividade), e por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia através de subsídio REEQ/481/QUI/2006, RECI/QEQ-QFI/2012, CENTRO-07-CT62-FEDER-002012 e Rede Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (RNRMN).

Agradeço a todos os meus amigos pelos mais variados momentos partilhados e aos colegas de grupo pela sua companhia no laboratório e simpatia.

Por fim, porém não menos importante, agradeço aos meus pais, às minhas *sisters* e ao meu namorado, por todo o apoio que me deram durante todos estes anos académicos. É o fim de uma etapa mas o início de outra.

A todos vocês, o meu mais sincero obrigado.

Índice

Símbolos e abreviaturas	iii
Lista de figuras	x
Lista de tabelas.....	xiv
Resumo	xv
Abstract.....	xvii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Energia e sociedade	1
1.1.1 Energias não renováveis	1
1.1.2 Energias renováveis.....	3
1.2 Células Fotovoltaicas.....	5
1.2.1 Células solares orgânicas	8
1.2.2 Parâmetros das células solares.....	11
1.3 BODIPY's	13
1.3.1 Aplicação de moléculas activas de BODIPY em células solares orgânicas.....	15
Capítulo 2: Objectivos e Planeamento	19
Capítulo 3: Resultados e Discussão	23
3.1 Síntese e caracterização de aldeídos.....	23
3.2 Síntese de BODIPY's	33
3.2.1 Caracterização fotofísica e electroquímica de BODIPY's	43
3.3 Estudo da aplicação de BODIPY's em células solares orgânicas	49
Capítulo 4: Conclusões.....	57
Capítulo 5: Secção Experimental	59
5.1 Solventes e Reagentes	59
5.2 Instrumentação.....	60
5.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	60
5.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	60
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR).....	60
5.2.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	60
5.2.5 Medidas fotofísicas do estado estacionário	61

5.2.6 Voltametria cíclica.....	61
5.2.7 Preparação das células fotovoltaicas e medições de voltagem-corrente	61
5.3 Métodos de síntese de aldeídos.....	63
5.3.1 Composto (1) - Ald-OH.....	63
5.3.2 Composto (2) - Ald-C12.....	64
5.3.3 Composto (3) - Ald-C12Br.....	65
5.3.4 Composto (4) - Ald-Catiônico	66
5.4 Métodos de síntese de BODIPY's	67
5.4.1 Composto (5) - Bodipy-OH.....	67
5.4.2 Composto (6) - Bodipy-C12	68
5.4.3 Composto (7) - Bodipy-C12Br	69
5.4.4 Composto (8) - Bodipy-Mono-Catiônico	70
5.4.5 composto (9) - Bodipy-Catiônico	71
Referências	73

Símbolos e abreviaturas(*)(**)

¹H-RMN

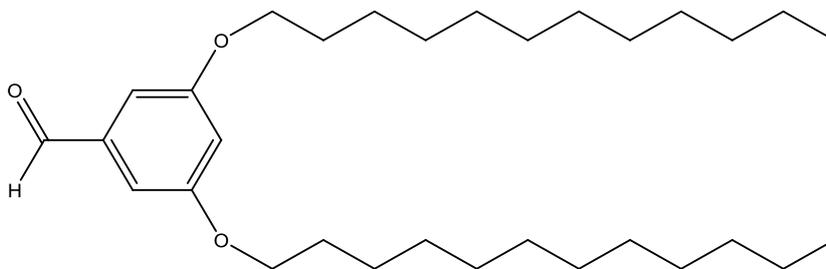
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogénio

¹⁹F-RMN

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de fluor 19

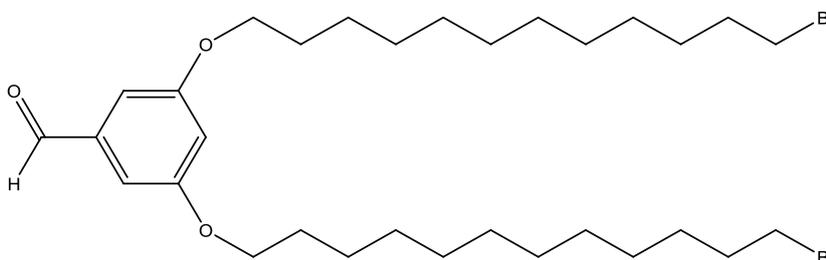
Ald-C12

3,5-bis(dodecyloxy)benzaldehyde



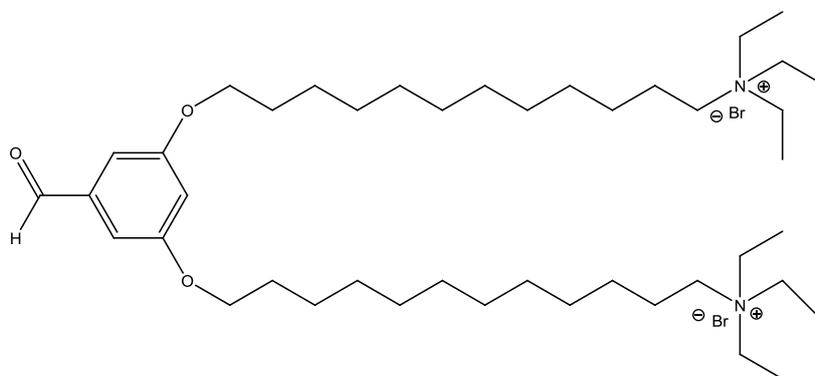
Ald-C12Br

3,5-bis((12-bromododecyl)oxy)benzaldehyde



Ald-Catiónico

12,12'-((5-formyl-1,3-phenylene)bis(oxy))bis(*N,N,N*-triethyl-dodecan-1-aminium) bromide

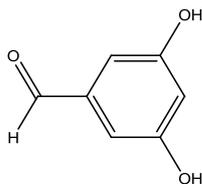


* Os nomes IUPAC foram mantidos em língua inglesa por uma questão de facilidade de comunicação.

** No caso dos BODIPY's pode encontrar-se a cor preta, o nome IUPAC gerado pelo software ChemDraw V.11.0, e em azul, o nome atribuído por comparação com a numeração usual do dipirrometeno.

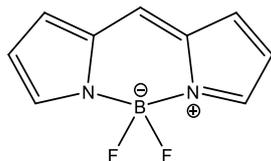
Ald-OH

3,5-dihydroxybenzaldehyde



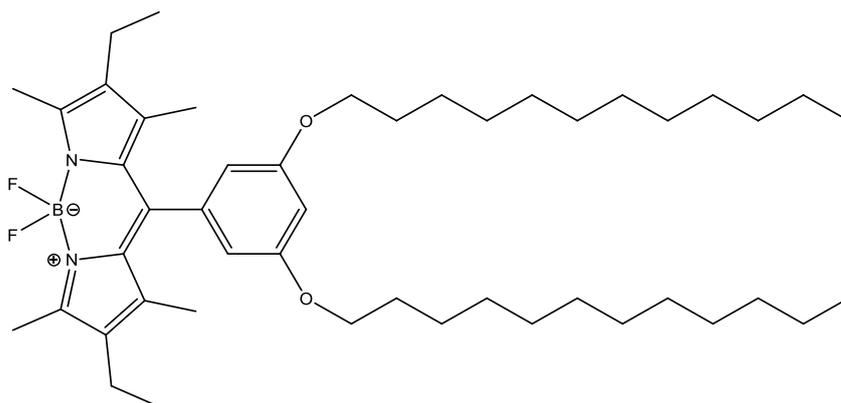
BODIPY

5,5-difluoro-5*H*-dipyrrolo[1,2-*c*:1',2'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
(4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-*s*-indacene)



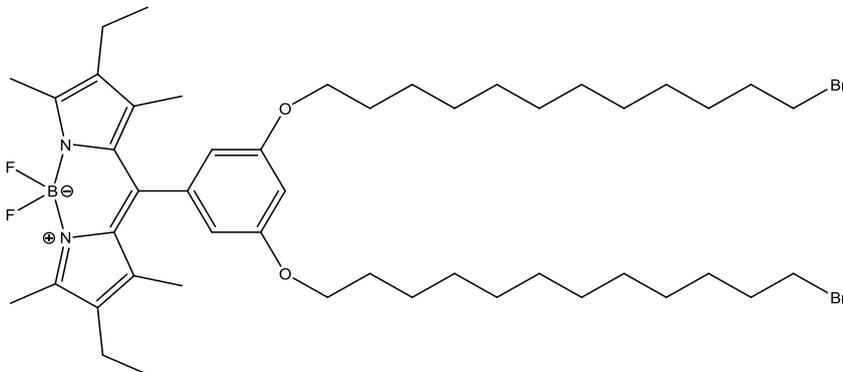
BODIPY-C12

10-(3,5-bis(dodecyloxy)phenyl)-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide
(2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[3,5(bis-dodecyloxy)phenyl]-4-bora-(3a,4a)-diaza-*s*-indacene)



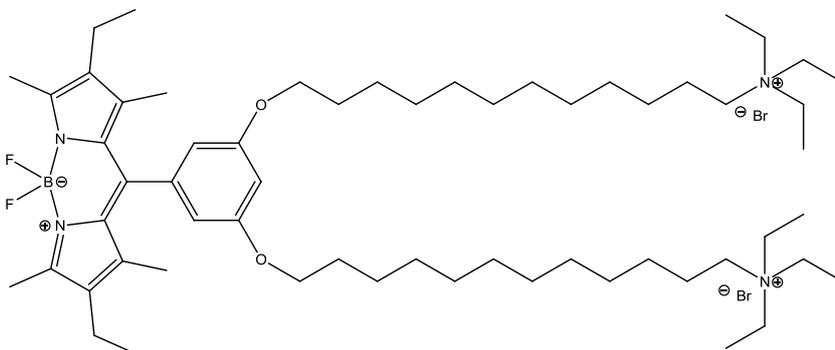
BODIPY-C12Br

10-(3,5-bis((12-bromododecyl)oxy)phenyl)-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[3,5-bis((12-bromo)dodecyloxy)phenyl]-4-bora-(3a,4a)-diaza-s-indacene)



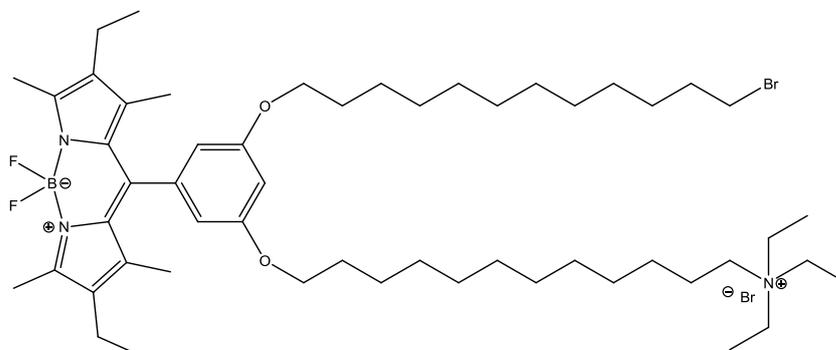
BODIPY-Catiônico

10-(3,5-bis((12-(triethylammonio)dodecyl)oxy)phenyl)-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5H-dipyrrolo[1,2-c:2',1'-f][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide bromide (2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[[3,5-(12-triethylammonium bromide)dodecyloxy]phenyl]-4-bora-(3a,4a)-diaza-s-indacene)



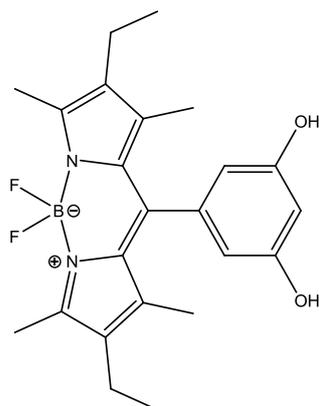
BODIPY-Mono-Catiónico

10-(3-(12-bromododecyloxy)-5-(12-(triethylammonio)dodecyloxy)-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-dipyrrolo[1,2-*c*:1',2'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide bromide (2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[[3-(12-bromo), 5-(12-triethylammonium bromide)dodecyloxy]phenyl]-4-bora-(3a,4a)-diaz-a-s-indacene)



BODIPY-OH

10-(3,5-dihydroxyphenyl)-2,8-diethyl-5,5-difluoro-1,3,7,9-tetramethyl-5*H*-dipyrrolo[1,2-*c*:2',1'-*f*][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide (2,6-diethyl-4,4-difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-[(3,5-dihidroxifenil)]-4-bora-(3a,4a)-diaz-a-s-indacene)



BHS

Células solares de heterojunção dispersa (do inglês: *bulk heterojunction*)

CIS

Cobre-Índio-Selênio

CIGS

Cobre-Índio-Gálio-Selênio

COSY

Correlação espectroscópica homonuclear, bidimensional, em RMN (do inglês: *homonuclear correlation spectroscopy*)

d

Dupleto

DCM

Diclorometano

DDQ

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

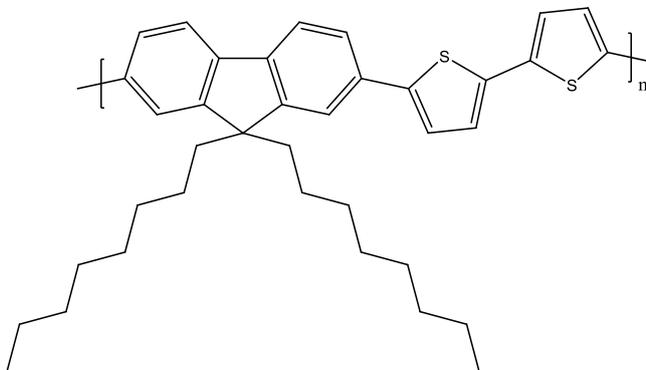
DMSO

Dimetil sulfóxido

DSC Calorimetria Diferencial de Varrimento (do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*)

DSSC Célula solar sensibilizada por corante (do inglês: *dye sensitized solar cell*)

F8T2 Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)



FF Factor de preenchimento (do inglês: *fill factor*)

FTIR-ATR Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* com refletância total atenuada (do inglês: *attenuated total reflectance – Fourier transform infrared*)

GCE Eléctrodo de carbono vítreo (do inglês: *glassy carbon electrode*)

HOMO Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês: *highest occupied molecular orbital*)

HPLC Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: *High-Performance Liquid Chromatography*)

ITO Óxido de índio-estanho

J Constante de acoplamento em RMN

Jsc Corrente de curto circuito (do inglês: *short circuit current*)

k Velocidade de varrimento

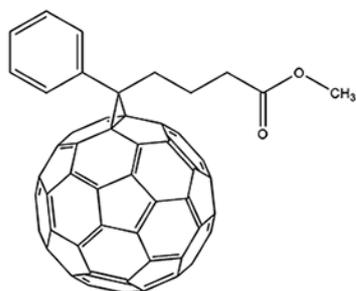
LUMO Orbital molecular não ocupada de menor energia (do inglês: *lowest occupied molecular orbital*)

m Multiplete

ONU Organização das Nações Unidas

PCBM

Éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico

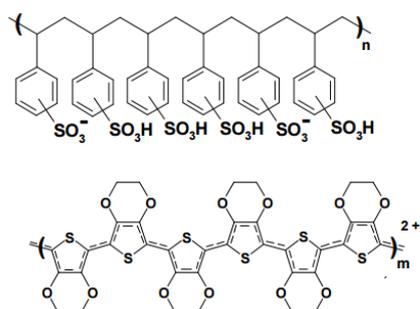


PCE

Eficiência de conversão de energia (do inglês: *power conversion efficiency*)

PEDOT-PSS

Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)



P_{in}

Potência de entrada

ppm

Partes por milhão

q

Quarteto

QASR

Relações qualitativas de Estrutura/Actividade (do inglês: *Qualitative Structure/Activity Relationship*)

qt

Quinteto

rpm

Rotações por minuto

RSU

Resíduos sólidos urbanos

s

Singlete

t

Triplete

TBATFB

Tetrafluoroborato de tetrabutílamônio (do inglês: *tetrabutylammonium tetrafluoroborate*)

TFA

Ácido trifluoracético

THF

Tetrahidrofurano

TLC

Cromatografia de camada fina (do inglês: *thin layer chromatography*)

TMS

Tetrametilsilano

UV/Vis

Espectroscopia de Ultravioleta/Visível

V_{oc}	Tensão de circuito aberto (do inglês: <i>open circuit voltage</i>)
δ	Desvio químico
ε	Coefficiente de absorvidade molar
η	Rendimento
λ	Comprimento de onda

Lista de figuras

Figura 1: Emissões de CO ₂ <i>per capita</i> em 2007. ^[13]	3
Figura 2: Repartição por tecnologia da energia comercializada pela EDP Serviço Universal em 2015.	5
Figura 3: Custo e eficiência das três gerações de energia fotovoltaica.	7
Figura 4: Eficiência dos vários dispositivos de células solares.	8
Figura 5: Diagrama de energia de uma célula solar orgânica com interface dador-aceitador. Os quatro processos para geração de fotocorrente, são: 1- absorção de um fotão incidente para criação de um excitão; 2- difusão de um excitão em direcção à interface doador-receptor; 3- quebra do excitão na interface de transferência de carga de um electrão no receptor e buraco o doador; e 4- transporte de cargas nos contactos. ^[35]	9
Figura 6: Esquema típico de uma célula solar orgânica. ^[36]	10
Figura 7: Estrutura das células solares orgânicas: (a) monocamada; (b) bicamada; e (c) bicamada BHS.	10
Figura 8: Curvas típicas de tensão-corrente de uma célula solar orgânica sob condições escuras, curva a tracejado, e sob iluminação, curva sólida, mostrando a tensão de circuito aberto, V _{oc} e a corrente de curto-circuito, J _{sc} . (JV) _{max} corresponde à potência máxima e FF corresponde ao factor de preenchimento.	12
Figura 9: Estrutura química do núcleo do BODIPY com representação do sistema de numeração IUPAC.	13
Figura 10: Síntese geral do BODIPY a partir de um derivado de pirrole e de um aldeído.	14
Figura 11: Exemplo de síntese de BODIPY assimétrico.	15
Figura 12: Mecanismo geral da síntese de éteres de Williamson.	23
Figura 13: Mecanismo da síntese do Ald-C12Br.	23
Figura 14: Mecanismo da síntese do Ald-Catiónico.	24
Figura 15: Aldeídos utilizados neste trabalho.	25

Figura 16: Espectros de ^1H -RMN do Ald-OH, em DMSO; Ald-C12; e Ald-C12Br, em CDCl_3 . Nota: os prótons (f) do espectro do Ald-C12 e (g) do espectro do Ald-C12Br não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (f) e (g).....	26
Figura 17: Espectro de COSY do Ald-C12Br, em CDCl_3	27
Figura 18: Espectro de ^1H -RMN do Ald-catiónico em D_2O . Nota: os prótons (f) e (g) não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (f) e (g).....	28
Figura 19: Aldeído original e aldeídos sintetizados. Da esquerda para a direita: Ald-OH; Ald-C12Br; Ald-C12 e; Ald-Catiónico.	28
Figura 20: Curvas de DSC de aquecimento do 1º e 2º aquecimento do Ald-OH (m = 1,84 mg); do Ald-C12Br (m = 1,26 mg); do Ald-C12 (m = 1,91 mg) e do Ald-Catiónico (m = 1,23 mg), k = 10 °C.min ⁻¹	30
Figura 21: Curvas de DSC do 1º e 2º arrefecimento do Ald-OH (m = 1,84 mg), k = 10 °C.min ⁻¹	30
Figura 22: Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-OH; Ald-C12Br; e, Ald-C12.	32
Figura 23: Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-C12Br e Ald-Catiónico.....	33
Figura 24: Procedimento geral para a síntese de BODIPY's. i) TFA; ii) DDQ; iii) N,N-diisopropiletilamina e $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$	34
Figura 25: Mecanismo da síntese dos BODIPY's.....	34
Figura 26: Bodipy's sintetizados e utilizados neste trabalho.	35
Figura 27: Bodipy's sintetizados. Da esquerda para a direita: Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; Bodipy-OH; BODIPY-Mono-Catiónico; e Bodipy-Catiónico.....	36
Figura 28: Bodipy's sintetizados em solução de DCM à luz ambiente. Da esquerda para a direita: Bodipy-OH; Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; BODIPY-Mono-Catiónico.	37
Figura 29: Bodipy's sintetizados em solução de DCM sob luz a 365 nm. Da esquerda para a direita: Bodipy-OH; Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; BODIPY-Mono-Catiónico.	37

- Figura 30:** Espectros de ^1H -RMN de: Bodipy-OH em DMSO; Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br, em CDCl_3 . Nota: os prótons (h) do espectro do Bodipy-C12 e (j) do espectro do Bodipy-C12Br não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (h) e (j). 38
- Figura 31:** Espectro de COSY do Bodipy-C12Br, em CDCl_3 39
- Figura 32:** Espectro de ^1H -RMN do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl_3 . Nota: os prótons (k) do espectro do Bodipy-Mono-Catiónico não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (k). 40
- Figura 33:** Espectro de COSY do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl_3 41
- Figura 34:** Espectro de ^{19}F -RMN do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl_3 42
- Figura 35:** Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-OH e Bodipy-OH. 43
- Figura 36:** Espectros normalizados para o Bodipy-C12, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul). 45
- Figura 37:** Espectros normalizados para o Bodipy-C12Br, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul). 45
- Figura 38:** Espectros normalizados para o BODIPY-OH, em etanol. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul). 45
- Figura 39:** Espectros normalizados para o BODIPY-Mono-Catiónico, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul). 45
- Figura 40:** Voltamogramas cíclicos sem ferroceno, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, contendo $\sim 1 \text{ mM}$ de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul). 47
- Figura 41:** Voltamogramas cíclicos com 1mM de ferroceno, 1º varrimento, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, contendo $\sim 1 \text{ mM}$ de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul). 47
- Figura 42:** Voltamogramas cíclicos com 1mM de ferroceno, 2º varrimento, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,

contendo ~1 mM de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul).....	48
Figura 43: Energia das orbitais de fronteira para os compostos utilizados nas células solares, BODIPY's e PCBM.	51
Figura 44: Estrutura de uma célula BHS.....	51
Figura 45: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:1 de centro activo e PCBM, com 16 mm ² de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12Br; (b) centro activo Bodipy-C12; e (c) centro activo BODIPY-Mono-Catiónico.....	52
Figura 46: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:1 de centro activo e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm ⁻² , linha a vermelho. (a) centro activo Bodipy-C12; (b) centro activo Bodipy-C12Br; e (c) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.....	53
Figura 47: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 2:1 de centro activo e PCBM, com 16 mm ² de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12; (b) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.....	54
Figura 48: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 2:1 de centro activo e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm ⁻² , linha a vermelho. (a) centro activo Bodipy-C12; e (b) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.....	55
Figura 49: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:2 de centro activo e PCBM, com 16 mm ² de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12Br.....	55
Figura 50: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:2 de centro activo Bodipy-C12Br e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm ⁻² , linha a vermelho.	56
Figura 51: Aplicação da camada activa nos slides (spin-coating).	62
Figura 52: Deposição térmica de alumínio sob vácuo nos slides.....	63

Lista de tabelas

Tabela 1: Rendimentos quânticos de derivados de BODIPY.....	14
Tabela 2: BODIPY's aplicados em células solares orgânicas do tipo bicamada BHS e respectiva eficiência de conversão de energia (PCE).	16
Tabela 3: Aspectos físicos, pontos de fusão e rendimentos dos aldeídos sintetizados.....	29
Tabela 4: Aspecto físico e rendimento dos Bodipy's sintetizados à temperatura ambiente.....	36
Tabela 5: Propriedades fotofísicas dos Bodipy's sintetizados, utilizando rodamina-6G como referência e tolueno como solvente. *Bodipy-OH utilizou etanol como solvente.	44
Tabela 6: Valores de potencial de oxidação/redução e correspondente afinidade electrónica (E_a), potencial de ionização (I_p) e energia gap (E_g) extraídos a partir de voltametria cíclica. Com ferroceno, 1º varrimento.	49
Tabela 7: Valores de potencial de oxidação/redução e correspondente afinidade electrónica (E_a), potencial de ionização (I_p) e energia gap (E_g) extraídos a partir de voltametria cíclica. Com ferroceno, 2º varrimento.	49
Tabela 8: Resultados das células solares orgânicas de razão 1:1 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2}	53
Tabela 9: Resultados das células solares orgânicas de razão 2:1 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2}	54
Tabela 10: Resultados das células solares orgânicas de razão 1:2 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2}	55

Resumo

Os BODIPY's, como são comumente conhecidos os 4,4-difluoro-3a,4a-diaza-s-indacenos, são moléculas orgânicas que possuem propriedades notáveis, tais como, elevada fluorescência, elevado coeficiente de absorção molar, elevado rendimento quântico de fluorescência, reduzido desvio de *Stokes*, o que permite a sua utilização como corantes e fotossensibilizadores em diversas áreas científicas.

Actualmente, devido ao facto dos combustíveis fósseis se encontrarem num ponto em que o seu fim está próximo, e também devido à elevada taxa de gases poluentes, libertados pela sua combustão para a atmosfera, essencialmente CO₂, é necessário concentrar a atenção nas energias renováveis, nas quais estão essencialmente incluídas, as energias hídrica, eólica e solar.

A energia solar, apesar de ser a mais abundante, é a energia que apresenta menores resultados de eficiência. Assim sendo, é a que oferece maiores margens para futuras melhorias no seu desempenho. A partir das células solares orgânicas é possível produzir electricidade através da ajuda de polímeros semicondutores ou de moléculas orgânicas. Estas células apresentam custos de fabrico reduzidos e são muito mais flexíveis comparativamente às células solares cristalinas de silício.

Com base nestes factores, pretende-se, com este trabalho, sintetizar e caracterizar novas estruturas de BODIPY's para posterior aplicação em células solares orgânicas no âmbito do esforço de melhoria dos processos de produção de energias renováveis.

Os compostos obtidos foram sintetizados, numa sequência de três passos, tendo início com uma reacção de condensação, a partir de aldeídos previamente sintetizados e de 3-etil-2,4-dimetilpirrole, à temperatura ambiente e sob atmosfera de azoto, terminado com uma reacção de complexação com trifluoreto de boro.

Os aldeídos foram sintetizados no laboratório e caracterizados juntamente com os BODIPY's através de técnicas como espectroscopia de ressonância magnética nuclear, calorimetria diferencial de varrimento, espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* com refletância total atenuada, voltametria cíclica, UV-Vis e fluorescência. A partir destas técnicas, foi possível determinar para os BODIPY's os seus rendimentos quânticos de fluorescência, os seus potenciais redox e os seus respectivos valores de energia de HOMO e LUMO. Foram depois realizados estudos de eficiência na produção de energia eléctrica

fotovoltaica. As células obtidas por nós, revelaram-se activas e com valores de produção fotovoltaica interessantes.

A análise comparativa de valores de eficiência energética, em função da estrutura dos BODIPY's, permitiu-nos fazer uma análise QASR acerca desta classe de compostos e avaliar a sua utilização em células solares orgânicas.

Palavras-chave: Aldeído, pirrole, BODIPY e células solares orgânicas.

Abstract

BODIPY's are commonly known as 4,4-difluoro-3a,4a-diaza-s-indacenes, they are organic molecules that have remarkable properties such as high fluorescence, high molar absorption coefficients, high fluorescence quantum yield, low Stokes shift, which allows its use as dyes and photosensitizers in several scientific areas.

At present, due to the fact that fossil fuels are in a point near its end, and also because of pollutant gases, released by combustion into the atmosphere, mainly CO₂, it is necessary to focus in renewable energy, in which are mainly included hydro power, wind power and solar energy.

Solar energy, despite being the most abundant, is the energy that has lower efficiency results, therefore, it is the one offering higher margins for future improvements in performance. From the organic solar cells is possible to produce electricity through the help of semiconducting polymers and small molecules. These cells have reduced manufacturing costs and are much more flexible compared to the crystalline silicon solar cells.

Based on these factors, it was intended with this work, to synthesize and characterize new BODIPY's structures for later use in organic solar cells in an effort to improve renewable energy production processes.

The obtained compounds were synthesized in a three step sequence, starting with the condensation reaction, of previously synthesized aldehyde and 3-ethyl-2,4-dimethylpyrrole, at room temperature and under nitrogen atmosphere, with a finished complexation reaction with boron trifluoride.

The aldehydes were synthesized and characterized in the laboratory together with the BODIPY's through techniques such as nuclear magnetic resonance spectroscopy, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy with Fourier transform with a total reflectance attenuated, cyclic voltammetry, Vis-UV and fluorescence. From these techniques, it was possible to determine BODIPY's fluorescence quantum yields, their redox potentials and their respective energy values of HOMO and LUMO. Then, there were made efficiency studies in the production of photovoltaic electric power. The cells obtained have revealed active and interesting photovoltaic values.

The comparative analysis of efficiency as a function of the BODIPY's structure allowed us to make important QASR analysis on this class of compounds and evaluate their use in organic solar cells.

Keywords: Aldehyde, pyrrole, BODIPY and organic solar cells.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Energia e sociedade

A percepção de energia remete à época da pré-história, quando os nossos primórdios, *Homo habilis* e *Homo erectus*, descobriram as funcionalidades do fogo.^{[1][2]} Inicialmente o Homem adquiria fogo através das tempestades, quando relâmpagos atingiam vegetações, incendiando-as. Posteriormente, o Homem descobriu que a resultante do atrito entre minerais originava faíscas que, em contacto com palha seca, dava origem ao fogo, assim sendo, começou o domínio do Homem pela energia.^[2]

Primeiramente o fogo era utilizado para cozinhar e para a sua própria protecção, como manterem-se quentes e afugentarem animais selvagens. Mais tarde, o fogo passou a ser utilizado também, na cerâmica, para fundir minerais e para forjar as primeiras armas e ferramentas de trabalho.^{[1][3]}

Milhares de anos depois, há a descoberta das funcionalidades do vento, o Homem emprega esta descoberta em moinhos de vento, onde hélices eram movidas por acção deste que, posteriormente fazia mover mós, através das quais era possível realizar a moagem de cereais. Esta aplicação foi considerada como um dos primeiros processos industriais desenvolvido pelo Homem.^[4] Com a energia proveniente dos ventos, tornou-se possível aos navegadores europeus realizarem inúmeras descobertas cruzando oceanos em caravelas movidas pela força do vento, permitindo assim, o intercâmbio tecnológico moderno.^[5]

O auge da utilização da energia surgiu no decorrer do século XVIII, através da invenção da máquina a vapor que deu origem à Revolução Industrial e marcou a importância da energia nos tempos actuais.^[6] A locomotiva foi uma das primeiras aplicações da máquina a vapor, seguida pelos navios movidos a vapor.^[7]

O urânio, devido às suas propriedades, é utilizado para produção de energia nuclear, derivada da energia libertada durante a fissão do núcleo atómico, em centrais nucleares.^[8] A meio do século XIX iniciou-se a utilização de novas fontes, como o petróleo e o carvão.

1.1.1 Energias não renováveis

Actualmente, o mundo no qual vivemos é cada vez mais dependente de energia para sobreviver. Se antigamente apenas eram utilizadas madeira e fogo para aquecimento e para cozinhar, nos dias de hoje, o mesmo já não é válido. O ser humano utiliza energia em quase

todas as suas actividades diárias, como por exemplo, cozinhar, iluminação, aquecimento, meios de transporte, entre muitos outros.^{[9][10]} Essencialmente utilizam-se combustíveis fósseis, como o petróleo, gás natural e carvão mineral, para a produção de energia.

Os combustíveis fósseis são recursos naturais formados através de processos naturais de decomposição de matéria orgânica, que envolvem a escala de tempo geológico, e por isto, são classificados como recursos não renováveis, uma vez que não são renováveis numa escala de tempo humana. Estes são também chamados de energia primária e necessitam de ser transformados em energia secundária, como a electricidade, para poder ser utilizada pelo ser humano.^[9]

Tanto o petróleo como o gás natural e o carvão mineral são fontes de energia utilizadas há bastante tempo, sendo que, as suas propriedades já se encontram relativamente bem estudadas. No entanto, a utilização destas energias não renováveis, apresentam uma elevada variedade de problemas de difícil resolução, como por exemplo, elevada taxa de poluição ambiental, provocada pela queima de combustível, originando libertação de gases de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azoto (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e hidrocarbonetos (HC), derrames de crude, elevado risco de explosão durante o transporte e, no caso de Portugal e muitos outros países, a dependência de países produtores de energias fósseis.^[11]

Devido ao facto do ser humano utilizar os combustíveis fósseis como se não existissem limites, surgiram problemas ambientais, mais concretamente, chuvas ácidas, nevoeiro tóxico e alterações climáticas. De modo a combater os avanços das alterações climáticas, foi assinado um acordo de compromisso de redução das emissões de gases com efeito estufa, denominado por Protocolo de Quioto em 1997 e posteriormente ratificado em 1999, tendo entrado em vigor apenas em Fevereiro de 2005.^[12] Faziam parte deste protocolo aproximadamente 190 países. Em 2007, na distribuição de emissões de CO₂ *per capita*, figura 1, é possível observar os países com maior percentagem de emissões de CO₂, Estados Unidos, Rússia e Austrália, sendo que estes não faziam parte do Protocolo de Quioto.

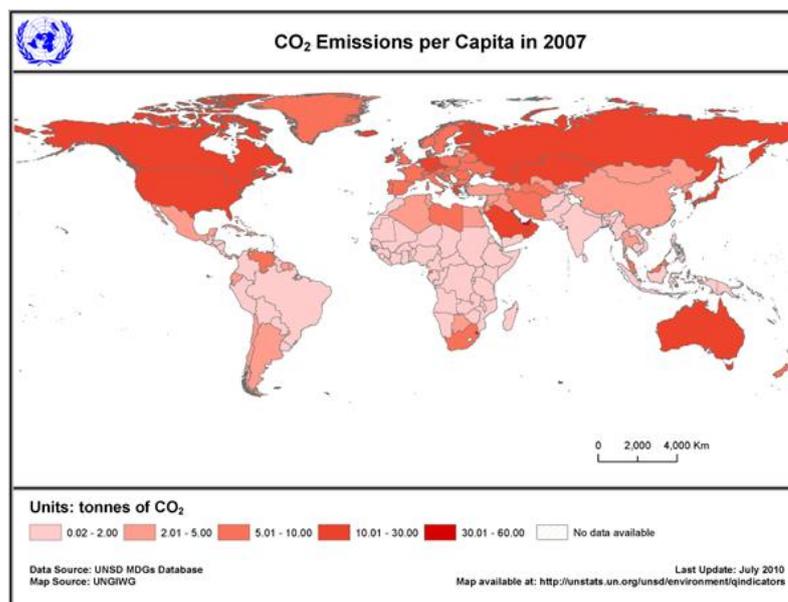


Figura 1: Emissões de CO₂ per capita em 2007.^[13]

Em 2015, foi aprovado o Acordo de Paris, que deverá substituir o Tratado de Quioto, tendo sido acordado entre 195 países, e posteriormente assinado na sede da ONU em Nova Iorque a 22 de Abril de 2016.^[14] Deverá entrar em vigor em 2020, aquando ratificado por 55 países, correspondentes a 55 % das emissões de gases poluentes.^[15]

No entanto, o cumprimento do Protocolo de Quioto e do Acordo de Paris não serão suficientes para travar as emissões de CO₂ para a atmosfera, nem os elevados perigos que acarreta a energia nuclear. Assim sendo, é necessário aprofundar conhecimentos sobre outros tipos de energia, as energias renováveis.

1.1.2 Energias renováveis

Com o rápido crescimento do consumo energético pela população mundial e o início da escassez do petróleo, foi necessário desenvolver novos estudos sobre energias que garantissem um desenvolvimento sustentável. Surge então, a implementação das energias renováveis. Uma energia renovável, é aquela à qual não é possível atribuir um fim temporal para a sua utilização, ou seja, é inesgotável na escala temporal previsível, como é o caso do vento, das marés, do calor e da luz emitidos pelo Sol.^[16]

Actualmente existem vários tipos de energias renováveis, que nos facultam energia sob a forma de electricidade, aquecimento e arrefecimento, e também sob a forma de soluções de transporte. Temos o caso das energias hídrica, eólica, solar, oceânica, geotérmica e da biomassa

(bioenergia). As vantagens destes tipos de energia focam-se essencialmente, no facto de não serem poluentes, à excepção da bioenergia, nenhuma outra energia produz CO₂, e podem ser exploradas localmente.^[17]

Para a produção da energia hídrica, é utilizado o desnível geométrico do rio, de modo a converter a energia potencial da água em energia cinética e posteriormente em energia mecânica. Através de um gerador eléctrico, a energia mecânica é convertida em energia eléctrica. A obtenção de energia através deste método é eficiente, no caso das hidroeléctricas de potência inferior a 10 MW o rendimento chega a atingir os 90 %, no entanto, apresenta como desvantagem, perturbações no ecossistema. No caso da energia eólica, tem-se a energia cinética convertida em energia eléctrica, no entanto, o rendimento máximo é de apenas 50 %. A energia oceânica provém do movimento alternado da superfície do mar, em que as ondas fazem oscilar a pressão de ar contida numa estrutura que se encontra parcialmente submersa. Em Portugal, a amplitude das marés não é suficiente para a implementação viável desta tecnologia. A obtenção de energia geotérmica consiste na utilização de vapor retirado do subsolo terrestre. A bioenergia resulta da queima de biomassa de modo a produzir vapor, através de um processo combinado para a produção de electricidade e calor, denominado por co-geração. Por fim, a energia solar consiste na conversão da radiação emitida pelo Sol em energia térmica e energia eléctrica. No caso da obtenção da energia térmica, são utilizados colectores solares de vidro, de modo a aquecer um fluido térmico que posteriormente, através de um permutador de calor, passa esse calor para a água de consumo. Este tipo de equipamento apresenta um rendimento na ordem dos 30 %. Para a obtenção de energia eléctrica utilizam-se, na sua grande maioria, painéis fotovoltaicos construídos à base de silício que após tratamento adequado, possuem a capacidade de libertar electrões quando expostos à radiação. O movimento dos electrões estabelece uma corrente eléctrica. Este procedimento apresenta um rendimento reduzido, com um máximo de 15 %.^[17]

Actualmente, diversas pessoas e empresas produzem energia de modo a utilizarem, para consumo próprio ou para posteriormente, venderem a outros. Com o desenvolver das tecnologias solares, mais pessoas e empresas poderão produzir a sua própria energia, com base nos recursos que o Sol fornece, de modo a garantir a sua subsistência.^[18]

No ano de 2015, em Portugal, o consumo de energia comercializada pela EDP repartiu-se essencialmente em energia eólica, carvão, cogeração fóssil e hídrica. Na figura 2 é possível observar a sua distribuição por tecnologia. Por outro lado, as energias menos comercializadas

foram, a incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), a energia nuclear e fuelóleo. O uso da energia fotovoltaica é ainda reduzido, estando englobado nas “outras renováveis”.^[19]

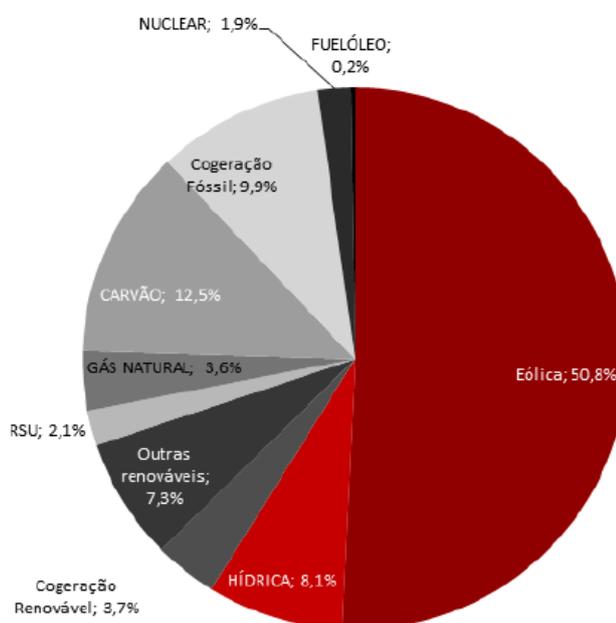


Figura 2: Repartição por tecnologia da energia comercializada pela EDP Serviço Universal em 2015.

1.2 Células Fotovoltaicas

De todas as energias renováveis, a energia solar é das mais interessantes, como tal, apresenta-se como a energia com melhores perspectivas para o futuro.^[20]

Para a produção de energia, utilizando como fonte o Sol, é necessário, a utilização de células solares, que são dispositivos que convertem a luz solar incidente em outro tipo de energia, usualmente, energia eléctrica. Este fenómeno denomina-se por efeito fotovoltaico.^[21] A primeira vez que foi observado, foi em 1839 pelo físico Edmund Becquerel, que descobriu o efeito fotovoltaico ao testar uma célula electrolítica constituída por dois electodos de metal, observando assim, que determinados materiais produziam pequenas quantidades de corrente eléctrica, quando expostos à luz.^[22]

A primeira célula fotovoltaica foi construída em 1883, por Charles Fritts, na qual selénio semiconductor foi coberto por uma camada de ouro de maneira a formar junções, sendo que este dispositivo apresentou uma eficiência de apenas 1 %.^[23] Em 1953, foi construída a primeira célula solar de silício nos Laboratórios Bell pelos cientistas Gerald Pearson, Daryl

Chapin e Calvin Fuller, tendo esta uma eficiência de 4,5 %, que no entanto, conseguiram atingir posteriormente uma eficiência de 6 %.^[24]

Ainda que as células fotovoltaicas fossem utilizadas na área espacial, o seu desenvolvimento apenas teve um impulso nos finais dos anos 70 devido ao aumento do custo do petróleo. Assim sendo, apenas a partir de 1980 é que as células fotovoltaicas se tornam numa área de interesse no âmbito da energia. Apesar de as células solares não se apresentarem ainda muito competitivas em relação às outras energias renováveis e às energias fósseis, esta situação tende a mudar gradualmente.

Podem ser considerados três tipos de gerações de energia fotovoltaica.^[25]

Na primeira geração, as células são usualmente feitas com base em placas de silício cristalino (c-Si). Estas células são constituídas por uma camada única e de grande superfície de díodos de junção p-n, capazes de originar energia eléctrica tendo como suporte a fonte de luz solar. Este tipo de células é o mais dominante a nível comercial, correspondendo a aproximadamente 90 % do mercado mundial. No entanto, apesar da sua elevada eficiência, existem avultados custos de produção e de instalação devido ao seu peso.^[25]

A segunda geração é constituída por células que utilizam filmes finos inorgânicos semi-condutores, resultando assim, numa diminuição da quantidade de materiais utilizados e conseqüentemente, no custo de fabrico. Os materiais semi-condutores geralmente utilizados são o silício amorfo (a-Si), silício policristalino ou microcristalino, telureto de cádmio (CdTe), cobre-índio-selénio (CuInSe₂) conhecido como CIS e Cobre-Índio-Gálio-Selénio (Cu(In,Ga)Se₂) conhecido por CIGS. Estas células apresentam uma eficiência inferior às células de primeira geração, no entanto, devido à diminuição do seu peso, é possível aplicá-las em suportes flexíveis.^[25]

Finalmente, as células de terceira geração, estas são muito diferentes das células anteriores e caracterizam-se pela utilização de semi-condutores que dependem da junção p-n para separar partículas carregadas por acção da luz. Os materiais para a fabricação destas células são bastante variados, podendo-se utilizar células fotoeletroquímicas, células de nanocristais, células de multibanda, entre muitas outras, envolvendo materiais orgânicos ou poliméricos que podem casualmente ser acoplados com materiais inorgânicos. As desvantagens desta tecnologia, e que impedem a sua comercialização, são a sua reduzida eficiência e a sua curta vida útil.^[25]

As células baseadas em silício cristalino e multicristalinas são os sistemas mais desenvolvidos actualmente em utilização, apresentando uma eficiência de conversão de energia

(PCE) de 25 %. Apenas dispositivos de multi-junção InGaP/GaAs/InGaAs apresentam uma PCE superior, chegando a atingir os 40 %.^[26] Estes são os sistemas mais dispendiosos. A figura 3 ilustra a relação entre as três gerações de células em função da eficiência e dos custos de produção por unidade de área.^[27]

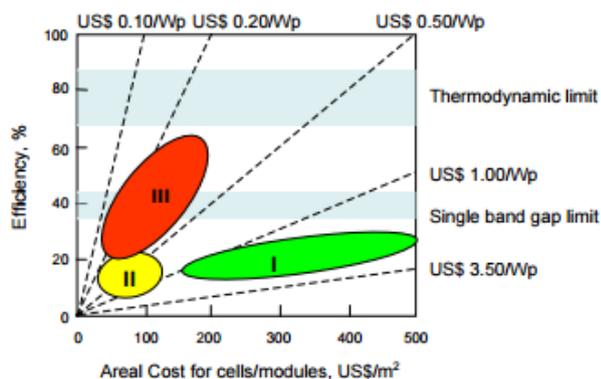


Figura 3: Custo e eficiência das três gerações de energia fotovoltaica.

A utilização de células de filme fino inorgânicos em semi-condutores apresentam a vantagem de necessitarem de reduzidas quantidade de material, compostos menos puros e de temperaturas inferiores de deposição e processamento, permitindo assim uma redução dos custos de produção. Esta técnica é utilizada na grande maioria de células que não utilizam silício cristalino, sendo elas, as CIGS e CdTe, possuindo ambas uma eficiência de 21,0 %.^[26] As principais preocupações a respeito destas técnicas resumem-se à toxicidade do cádmio e à quantidade de índio disponível.

Os valores de eficiência mais elevados foram atingidos nos dispositivos de multi-junção GaAs, com aproximadamente 40 % de PCE, mas o seu elevado custo limita a sua utilização.^[26]

As células solares orgânicas começaram a tornar-se relevantes aquando Pochettino apresentou a fotocondutividade do antraceno, seguida pela demonstração do efeito fotovoltaico em semicondutores orgânicos e a partir da descrição do conceito de heterojunção doador/receptor.^[28] A primeira célula solar sensibilizada por corante (DSSC) foi apresentada em 1991 por Grätzel e baseia-se num corante doador de electrões que absorve luz depositada sobre um semicondutor inorgânico de dióxido de titânio. O cátodo e ânodo são ambos cobertos por um filme fino de um óxido semicondutor transparente e entre eles é depositado um electrólito.^[29] A eficiência destas células aproxima-se actualmente dos 12 %.^[26] Outra tecnologia baseando-se em filmes finos de compostos orgânicos de absorção de luz, doadores de electrões, cujos receptores de electrões são usualmente fulerenos, são as células solares orgânicas.

A figura 4 ilustra as eficiências mais elevadas dos vários dispositivos de células solares desenvolvidos ao longo dos últimos 40 anos.^[30]

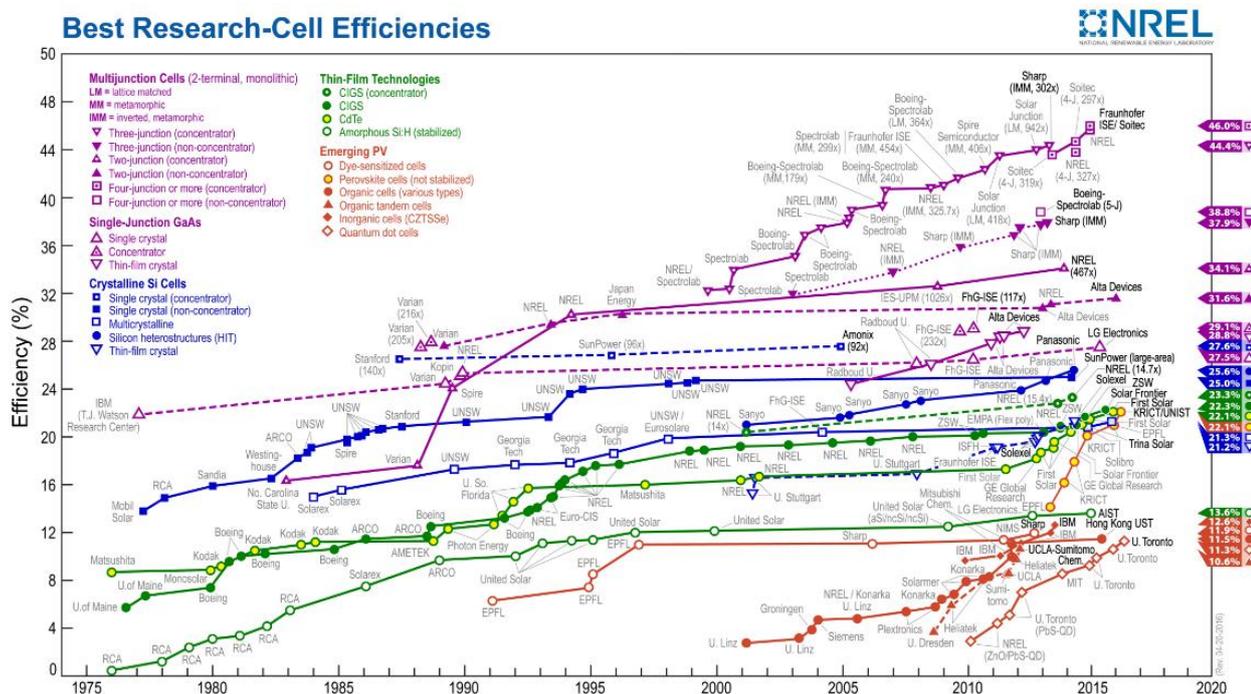


Figura 4: Eficiência dos vários dispositivos de células solares.

1.2.1 Células solares orgânicas

As células solares orgânicas de camada fina pertencem à terceira geração de células solares e são classificadas como as mais promissoras para futuras aplicações de energia solar devido à sua facilidade de produção, reduzido custo de fabrico e possibilidade de produção em larga escala para aplicação em grandes áreas de painéis solares flexíveis.^[31] As moléculas orgânicas utilizadas para construir estas células solares possuem vantagens optoelectrónicas que podem ser quimicamente adaptadas para absorver através de uma vasta gama espectral, partindo de reduzidas quantidades de material.^[32]

A primeira célula solar utilizando material orgânico foi desenvolvida por Ching W. Tang apresentando uma eficiência de aproximadamente 1 %. Esta célula solar orgânica consistia em camadas empilhadas de dois materiais orgânicos, uma funcionava como dadora de electrões e a outra como aceitadora de electrões.^[33]

A principal diferença entre o funcionamento de uma célula solar orgânica e uma inorgânica baseia-se no facto de as células solares inorgânicas envolverem a geração directa de portadores de carga livres.^[34] Nas células solares orgânicas, o processo para obtenção de energia

inicia-se quando um fóton incide no material criando um excitão (par *hole*/electrão) no material fotossensível. De seguida, estas cargas separam-se e são injectadas nos eléctrodos, produzindo corrente eléctrica externa. A figura 5 mostra a sequência dos passos para a conversão de energia solar numa célula solar orgânica. Quando luz é absorvida, um electrão é promovido da orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) para a orbital molecular não ocupada de menor energia (LUMO) formando assim, um excitão. Nas células fotovoltaicas, este processo necessita de ser seguido por uma dissociação do excitão. O electrão chega a um eléctrodo, enquanto o *hole* chega ao outro eléctrodo.^[30] A força e largura do espectro de absorção de uma camada fotoactiva determina o potencial para a recolha de radiação solar incidente.^[35]

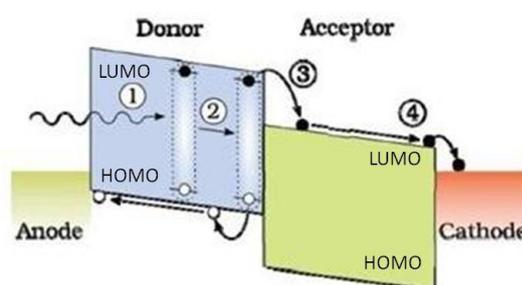


Figura 5: Diagrama de energia de uma célula solar orgânica com interface doador-aceitador. Os quatro processos para geração de fotocorrente, são: 1- absorção de um fóton incidente para criação de um excitão; 2- difusão de um excitão em direcção à interface doador-receptor; 3- quebra do excitão na interface de transferência de carga de um electrão no receptor e buraco o doador; e 4- transporte de cargas nos contactos.^[35]

Para a selecção adequada do doador e do aceitador é necessário ter em conta os níveis de energia dos mesmos. Na construção de uma célula solar de trabalho, a camada orgânica é apenas uma dos vários componentes necessários. A grande maioria das células solares orgânicas, apresentam uma estrutura plana em camadas, onde a camada orgânica, responsável pela absorção de luz, se encontra entre dois eléctrodos diferentes. A figura 6 apresenta um esquema típico de uma célula solar orgânica. Um dos eléctrodos tem de ser necessariamente (semi) transparente, sendo maioritariamente construído à base de óxido de índio-estanho, ITO. O outro eléctrodo consiste numa finíssima película de metal, normalmente ouro ou alumínio. A aplicação de revestimento anti-reflexo ajuda a minimizar as perdas por não-absorção.^[28]

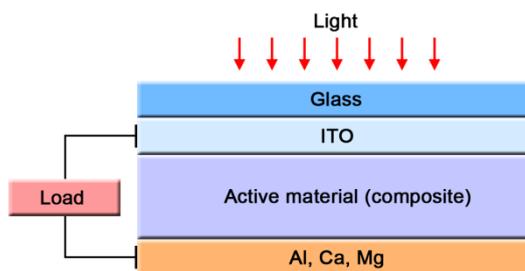


Figura 6: Esquema típico de uma célula solar orgânica.^[36]

Os sistemas de células solares orgânicas podem apresentar-se sobre três tipos de estruturas (figura 7):

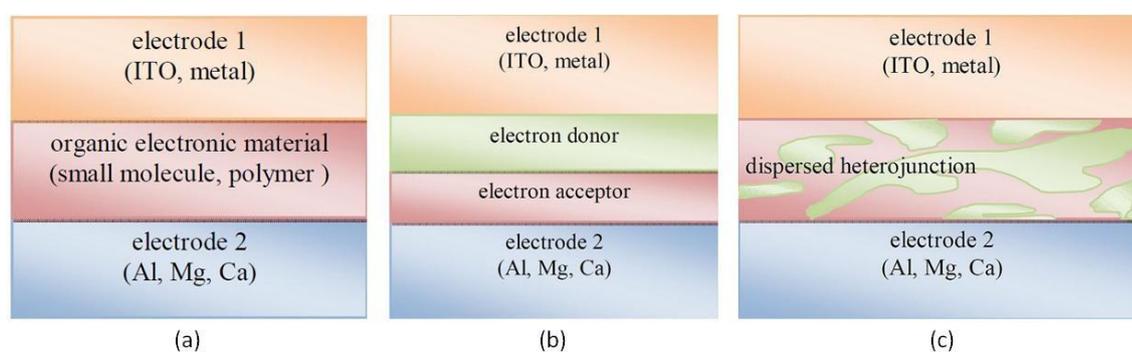


Figura 7: Estrutura das células solares orgânicas: (a) monocamada; (b) bicamada; e (c) bicamada BHS.

A célula solar orgânica de monocamada é a mais simples, sendo composta por uma camada de material fotovoltaico orgânico entre dois condutores metálicos, uma camada de ITO e a outra camada de um metal, alumínio, magnésio ou cálcio. Estas células são as menos úteis devido à sua reduzida eficiência e à incapacidade de criar um campo elétrico suficientemente forte para mover os elétrons excitados através da célula solar.^{[37][38]}

A célula de bicamada possui duas camadas distintas de material fotovoltaico orgânico especialmente escolhido para maximizar as forças electrostáticas criadas entre elas. Uma das desvantagens deste tipo de célula é o pequeno comprimento de difusão de excitações, ou seja, a distância média que um excitação percorre antes da recombinação, que é demasiado reduzido comparativamente com a espessura da camada necessário para obter um bom desempenho. Apesar de as camadas mais espessas serem desejadas para a elevada absorção de radiação, estas devem também ser suficientemente finas para evitar excesso de recombinação, devido aos curtos comprimentos de difusão dos excitações. Os fulerenos ou derivados, como o PCBM, são capazes

de aceitar mais do que um electrão, logo a sua aplicação torna-se uma mais valia para a eficiência de conversão de energia.^{[39][40]}

Por fim, as células solares de bicamada BHS (*bulk heterojunction*) ou heterojunção dispersa foram desenvolvidas para combater as limitações do pequeno comprimento de difusão do excitão em materiais orgânicos das células anteriores. Neste tipo de célula, a camada doadora de electrões e a camada aceitadora de electrões apresentam-se misturadas, formando uma só camada. Nesta situação, se o comprimento de difusão da mistura for semelhante ao comprimento de difusão do excitão, a grande maioria dos excitões formados em qualquer material pode atingir a interface, onde os excitões se podem carregar separadamente de maneira mais eficaz. Obtendo assim, uma célula mais eficiente que as anteriores. A componente de heterojunção entre um material dador e um material aceitador de electrões deve-se ao facto de a absorção óptica em materiais orgânicos não levar directamente aos transportadores de electrões e buracos livres, sendo primeiro necessário dissociar o excitão para poder gerar corrente eléctrica.^[41] O primeiro dispositivo de bicamada BHS foi apresentado por Hiramoto *et al.*, o qual era composto por uma camada de ftalocianina livre de metais (doadora de electrões) e de um derivado de perileno tetracarboxílico (aceitadora de electrões).^{[42][43]} Até à data, a eficácia máxima encontrada numa célula solar orgânica foi de 13,9 %, em 2014.^[44]

Outra estrutura de célula solar orgânica que pode ser considerada e que fornece um aumento da absorção e da eficiência, é o empilhamento de células, onde uma ou mais células são dispostas umas sobre as outras aplicando um eléctrodo transparente entre elas, isto vai apresentar um comportamento de células em série, no entanto é necessário ter cuidado quando os dispositivos apresentam materiais activos depositados para evitar danificar as camadas.^[45] O conjunto de células actualmente mais eficiente ronda os 6,7 %.^[46]

A aplicação deste tipo de células solares orgânicas em grande escala no comércio está dependente da sua eficiência, ainda um pouco limitada.

1.2.2 Parâmetros das células solares

Uma célula solar tem como propósito gerar corrente eléctrica quando iluminada. A presença de corrente no escuro não permite à célula o seu funcionamento, dando origem a corrente de curto-circuito. O dispositivo funciona no quarto quadrante, onde a tensão é positiva e a corrente negativa, fazendo com que a potência seja negativa, ou seja, a célula gera energia

utilizando como fonte, luz (figura 8).^[47] Os parâmetros de maior relevância para descrever um dispositivo fotovoltaico estão apresentados na figura 8.

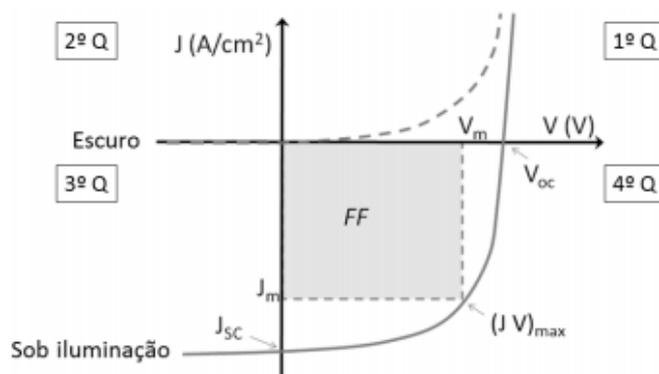


Figura 8: Curvas típicas de tensão-corrente de uma célula solar orgânica sob condições escuras, curva a tracejado, e sob iluminação, curva sólida, mostrando a tensão de circuito aberto, V_{oc} e a corrente de curto-circuito, J_{sc} . $(Jv)_{max}$ corresponde à potência máxima e FF corresponde ao factor de preenchimento.

A tensão de circuito aberto, V_{oc} , é a tensão máxima que a célula pode gerar sob circuito aberto, para as células de bicamada BHS este valor é influenciado pela diferença entre o HOMO do dador e o LUMO do aceitador.^[48] Por outro lado, a corrente de curto-circuito, J_{sc} , é a corrente que atravessa a célula, quando a voltagem através da célula é zero. A J_{sc} é extremamente dependente da estrutura da célula, do tempo de vida e da mobilidade dos portadores de carga.^[49]

O factor de preenchimento, FF, equação 2, é a razão entre a potência máxima da célula e o produto de V_{oc} e J_{sc} , equação 1.^[47]

$$P_{max} = V_m \times J_m \quad \text{Equação 1}$$

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Equação 2}$$

A eficiência de conversão de energia, PCE ou η , é o parâmetro utilizado para comparar o desempenho entre duas células solares. O resultado da eficiência depende do espectro, da intensidade da luz solar incidente e da temperatura do dispositivo, assim sendo, as condições sob as quais a eficiência é medida devem ser precisamente controladas, de modo a que a comparação de desempenho de eficiências seja válido.

A eficiência de uma célula solar é determinada como a fração de potência incidente que é convertida em electricidade, sendo definida pela equação 3. Onde V_{oc} é a tensão de circuito aberto, J_{sc} é a corrente de curto-circuito, FF é o factor de preenchimento e P_{in} é a potência de entrada.^[49]

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

Equação 3

1.3 BODIPY's

O BODIPY, como é comumente conhecido, ou o boro-dipirrometeno pertence à classe dos corantes fluorescentes. O nome IUPAC correspondente ao núcleo do BODIPY é 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno ou 5,5-difluoro-5H-dipirrolo[1,2-c:1',2'-f][1,3,2]diazaborinina-4-ium-5-uide e a sua estrutura é apresentada na figura 9.^[50]

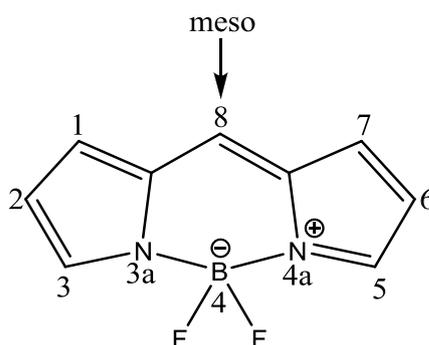


Figura 9: Estrutura química do núcleo do BODIPY com representação do sistema de numeração IUPAC.

Este composto foi sintetizado acidentalmente pela primeira vez em 1968 por Treibs e Kreuzer a partir de 2,4-dimetilpirrole e anidrido acético.^[50] No entanto, apenas no final da década de 80, inícios dos anos 90 é que os BODIPY's se tornaram relevantes devido à síntese de ligandos fluorescentes para receptores de dopamina e às suas potencialidades como cromóforos para aplicação em lasers.^{[51][52]} A partir desta altura, o BODIPY teve o seu reconhecimento como corante para variadas aplicações biológicas.^[53]

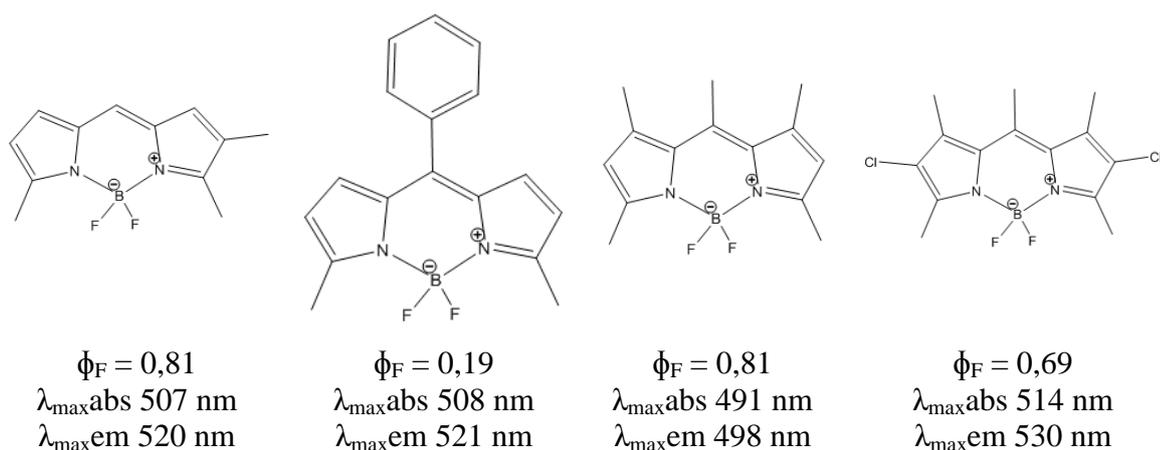
Os BODIPY's são compostos por um complexo de dipirrometeno juntamente com um átomo de boro di-substituído, usualmente BF₂ (dipirrometenos difluoroboronados).^{[50][54]} A condensação das duas unidades de pirrole ocorre através de uma ponte de metino, dando origem ao dipirrometeno, posteriormente, este é complexado com um ácido de Lewis, BF₃.^[55]

Os BODIPY's são altamente fluorescentes independentemente do ambiente químico envolvente. Estes compostos apresentam propriedades fotofísicas bastante relevantes, tais como: bandas de absorção estreitas, cujo pico máximo ronda entre os 500 a 550 nm, elevados coeficientes de extinção molar, 40000 ≤ ε ≤ 80000 M⁻¹cm⁻¹ e rendimentos quânticos de fluorescência superiores a 0,60. No entanto, dependendo dos substituintes do núcleo do

BODIPY, os rendimentos quânticos podem baixar para próximos de 0,19. Os tempos de vida no estado excitado são relativamente longos, na ordem dos nanossegundos, e apresentam reduzidos desvios de Stokes e existe boa foto-estabilidade.^{[54][56][57]} Em geral, os BODIPY's apresentam também boa solubilidade na grande maioria dos solventes orgânicos.

Na tabela 1 são apresentadas algumas estruturas de derivadas de BODIPY com os respectivos rendimentos quânticos.^{[54][58]}

Tabela 1: Rendimentos quânticos de derivados de BODIPY.



As propriedades electroquímicas dos BODIPY's são bastante relevantes, particularmente em aplicações que necessitam das características redox das moléculas, como é o caso dos sensores redox.^[59]

A síntese dos BODIPY's substituídos é de fácil execução, partindo de pirróis e cloreto de acilo, anidrido de ácido carboxílico ou aldeídos, (figura 10) para obtenção de BODIPY's simétricos.^[60] Reacções entre pirróis e ceto-pirróis dão origem a BODIPY's assimétricos (figura 11).^[54] A preparação de BODIPY's através da condensação de cloretos de acilo com pirróis envolve intermediários instáveis de sais de hidrocloreto de dipirrometeno.^{[51][52]}

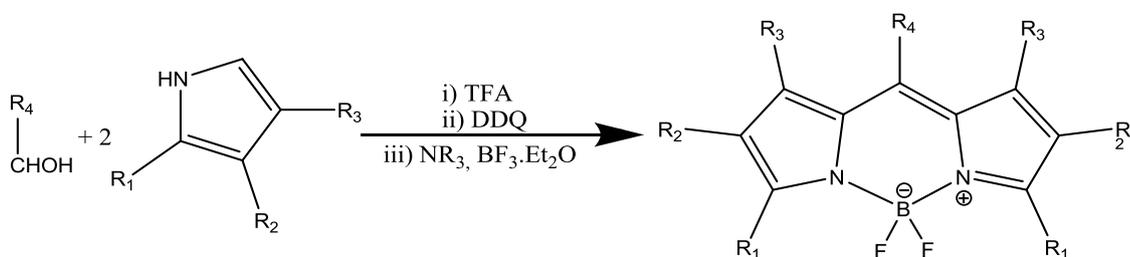


Figura 10: Síntese geral do BODIPY a partir de um derivado de pirrole e de um aldeído.

No caso dos BODIPY's assimétricos, a síntese é diferente, a figura 11 mostra um exemplo da preparação de um BODIPY assimétrico a partir de ceto-pirrole.

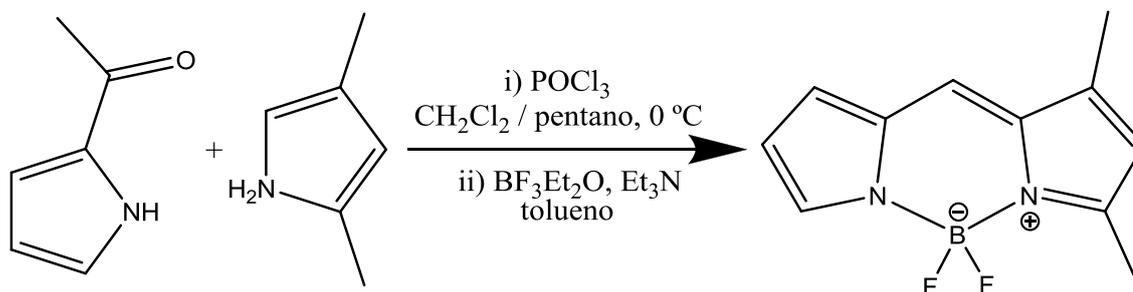


Figura 11: Exemplo de síntese de BODIPY assimétrico.

As manipulações químicas para modificar o núcleo do BODIPY representam uma área de bastante interesse actualmente na investigação devido a propriedades como as características fotofísicas. Estas modificações podem ocorrer através da adição de substituintes ao núcleo do BODIPY. Existem três tipos de reacções para estas manipulações, são elas, a substituição, inter-conversão do grupo funcional e reacção de acoplamento cruzado catalisada por metal.^[61]

Após as primeiras investigações sobre a fluorescência dos BODIPY's, tem havido um elevado crescimento na síntese de novos derivados de BODIPY, pois estes apresentam uma vasta variedade de aplicações em diversas áreas, como por exemplo, sondas ião/molécula^[62], sondas de pH^[63], agentes quelantes^[64], grupos de conjugação para biomoléculas^[65], fotossensibilizadores para terapia fotodinâmica^[66], agentes de distribuição de medicamentos^[67], corantes laser^[68], células solares orgânicas^[69], entre outras.

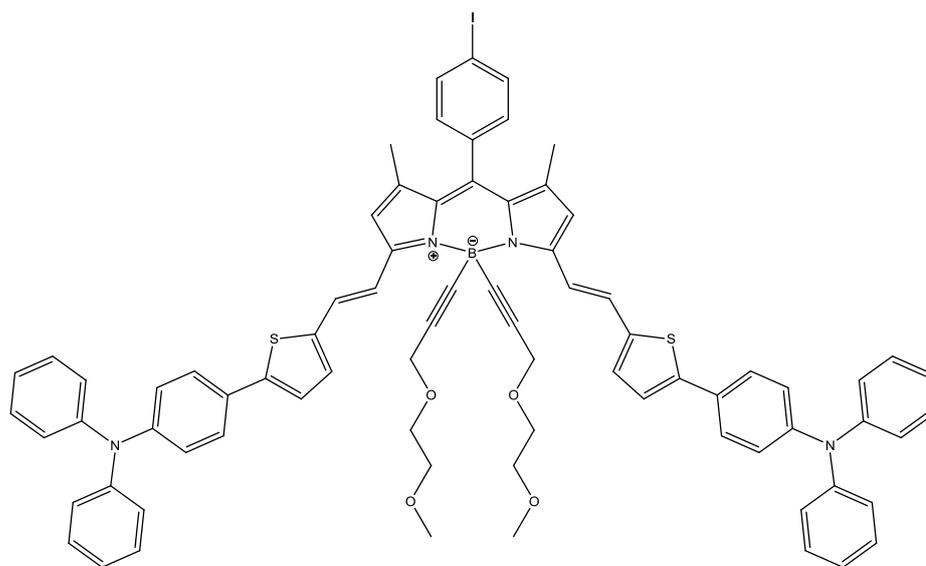
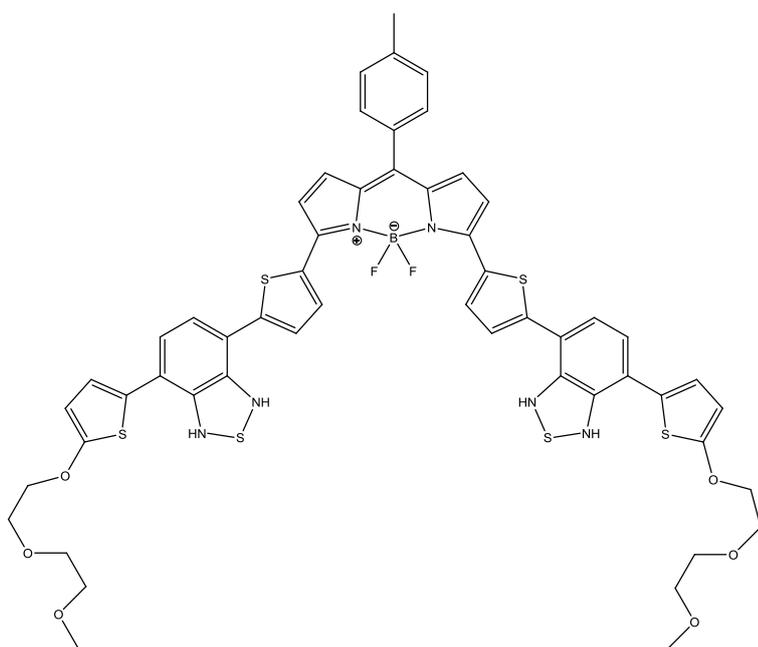
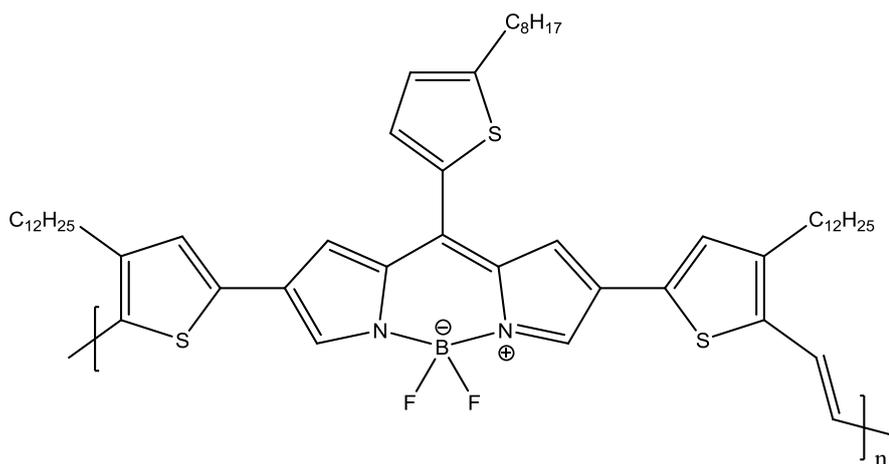
1.3.1 Aplicação de moléculas activas de BODIPY em células solares orgânicas

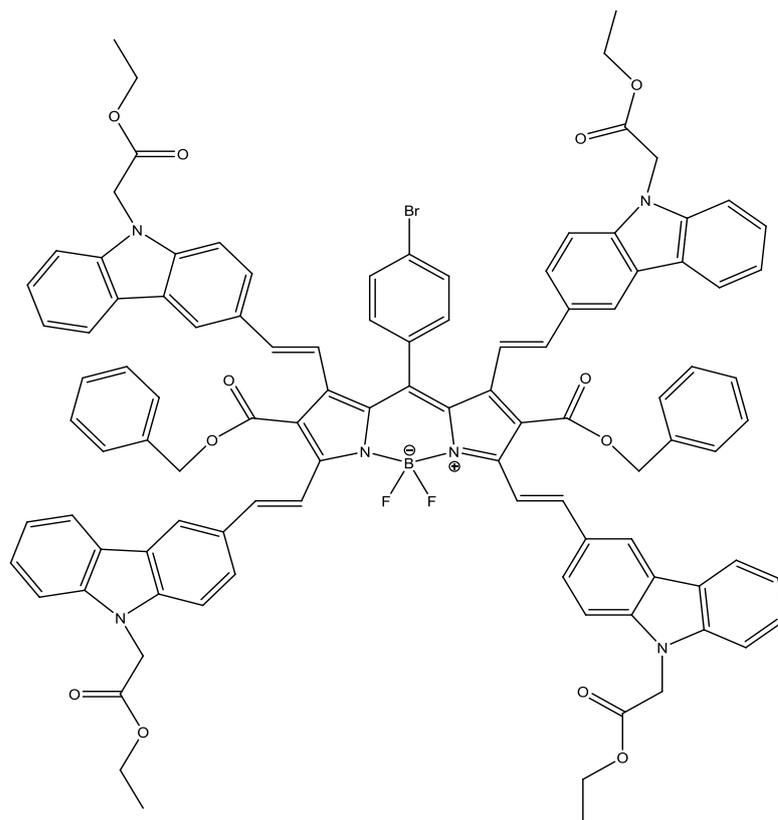
Com o intuito de produzir células solares de bicamada BHS eficazes, os compostos que vão dar origem à camada orgânica fotoactiva devem satisfazer alguns requisitos: deve existir uma forte absorção óptica na gama de comprimentos entre 500 e 900 nm; as diferenças de energia devem ser razoavelmente elevadas entre a LUMO do dador e a LUMO do aceitador; a estrutura quase planar favorece a organização local, proporcionando uma boa mobilidade de portadores de carga no filme, maximizando a corrente de curto-circuito (J_{sc}) e o factor de preenchimento (FF); a solubilidade deve ser adequada e apresentar capacidade para formar películas quando misturado com outro componente; facilidade de preparação e robustez.^[70]

Os BODIPY's possuem variadas aplicações, tanto no campo das células solares orgânicas, como em interruptores fluorescentes ou sensores químicos.^[71] As investigações utilizando BODIPY's como corantes em células solares de bicamada BHS tiveram início em três BODIPY's disponíveis comercialmente utilizados juntamente com um polímero de acrilato.^[72] Foram produzidas células solares de bicamada BHS a partir de uma mistura de BODIPY, contendo unidades de etinilo e estirilo com éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C₆₁-butírico (PCBM), numa proporção de 1:2 por *spin-coating*, num substrato de vidro revestido com ITO e uma camada de 40 nm de espessura de PEDOT-PSS, como suporte de polímero. Isto foi um grande passo na aplicação de BODIPY's como camada activa em células solares orgânicas.^[69] A tabela 2 apresenta alguns BODIPY's aplicados em células solares orgânicas.

Tabela 2: BODIPY's aplicados em células solares orgânicas do tipo bicamada BHS e respectiva eficiência de conversão de energia (PCE).

Estrutura molecular	PCE (%)
	0,06 ^[73]





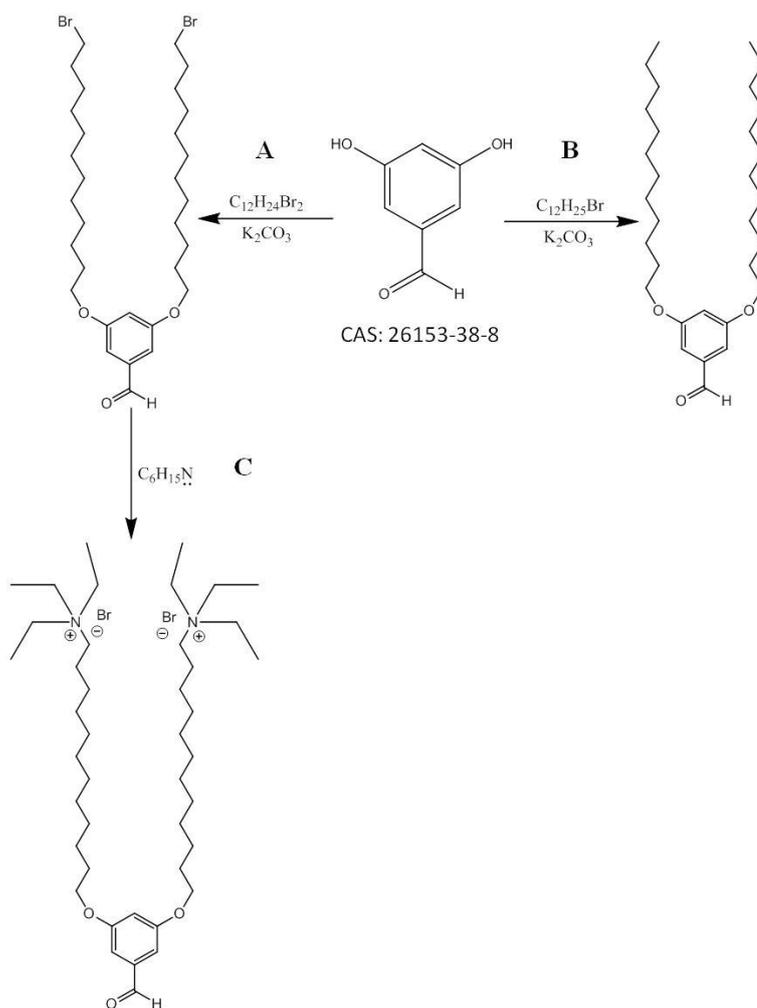
2,70^[77]

Capítulo 2: Objectivos e Planeamento

Este trabalho, teve como principal objectivo, sintetizar novos BODIPY's de cadeias longas alquílicas e catiónicas, para posterior aplicação em células solares orgânicas. O planeamento para atingir este objectivo é descrito de seguida, nos esquemas 1 e 2.

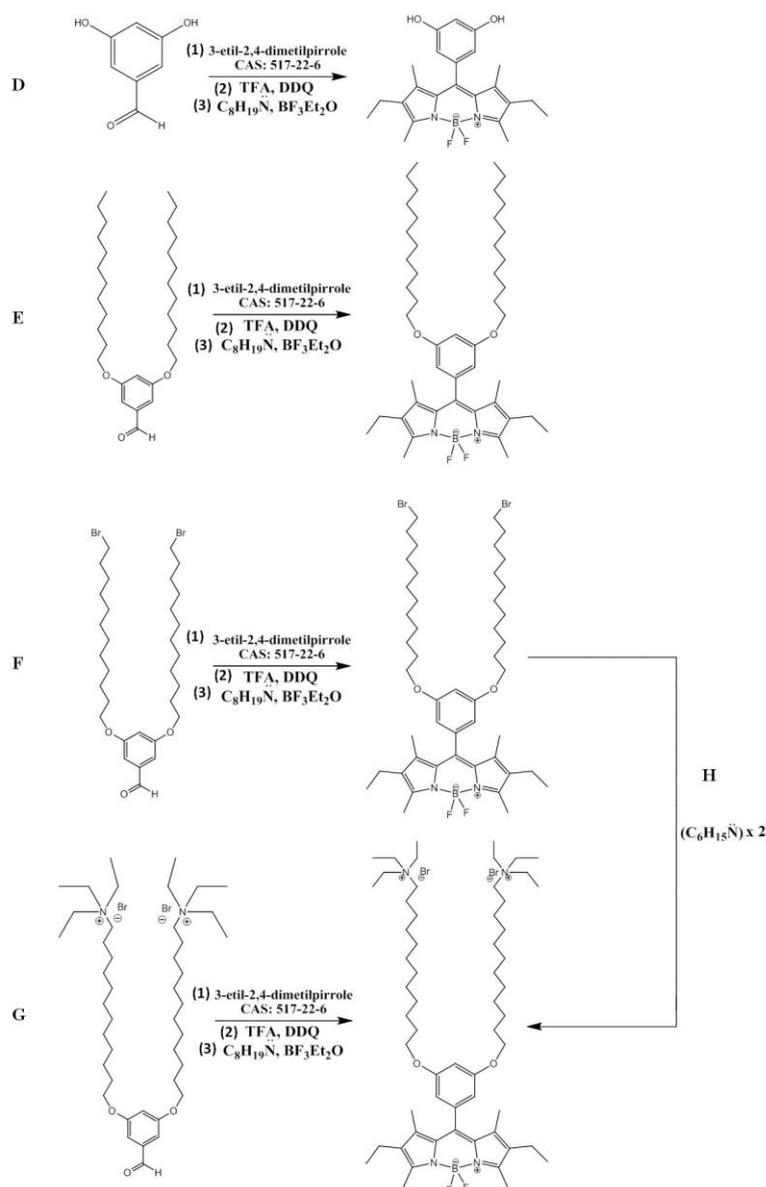
Através da síntese de éteres de Williamson, da reacção do Ald-OH com $C_{12}H_{24}Br_2$ e utilizando como base K_2CO_3 será possível obter o Ald-C12Br (reacção A), e da reacção do Ald-OH com $C_{12}H_{25}Br$ e K_2CO_3 , será possível obter o Ald-C12 (reacção B).

Por outro lado, a síntese de sal de amónio, pode ser conseguida ao reagir o produto obtido da reacção A, Ald-C12Br, com trietilamina, será obtido o Ald-Catiónico e um subproduto (reacção C).



Esquema 1: Aldeídos a sintetizar.

A partir dos aldeídos sintetizados, bem como do Ald-OH, serão sintetizados novos BODIPY's, esquema 2. As reacções (D), (E), (F) e (G) serão realizadas de igual modo, aos aldeídos será adicionado 3-etil-2,4-dimetilpirrole em meio ácido e posteriormente, os dipirrilmetanos serão oxidadas com DDQ, no fim serão complexadas com $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ na presença de N,N-diisopropiletilamina para dar origem aos Bodipy-OH, Bodipy-C12, Bodipy-C12Br e Bodipy-Catiónico, respectivamente. Na reacção (H), vai-se partir do Bodipy-C12Br, sintetizado previamente, que irá reagir com trietilamina para dar origem ao Bodipy-Catiónico. Assim sendo, serão realizados dois métodos para a obtenção do Bodipy-Catiónico, reacção (G) e (H).



Esquema 2: BODIPY's a sintetizar.

Por fim, como último passo, deseja-se montar e testar células solares orgânicas aplicando os BODIPY's sintetizados como camada activa, e utilizando concentrações variadas de BODIPY e PCBM (aceitador:dador). A aplicação de BODIPY's de cadeias longas alquílicas numa célula solar pode induzir à formação de fases de cristal ordenadas líquida ou sólida, o que pode ser vantajoso para a geração de carga.^{[78][79]}

Capítulo 3: Resultados e Discussão

3.1 Síntese e caracterização de aldeídos

Como já mencionado anteriormente, o principal objectivo deste trabalho é sintetizar novos derivados de BODIPY com cadeias longas alquílicas e catiónicas para aplicação em células solares orgânicas. Para tal, pretendem-se utilizar a síntese de BODIPY a partir um de derivado de pirrole juntamente com um aldeído, figura 10.

A síntese de éteres de Williamson (figura 12) permite obter éteres a partir de álcoois e de haletos orgânicos. Nesta reacção, um ião alcóxido com um halogeneto de alquilo primário reagem, a partir de uma reacção S_N2 .^[80] Os fenóis apresentam-se mais ácidos que os álcoois, necessitando apenas de uma base fraca, tal como, o carbonato de potássio para originar o fenóxido.^[81] Esta síntese é um método bastante eficaz para a obtenção de éteres simétricos e assimétricos.

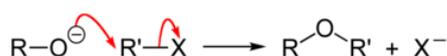


Figura 12: Mecanismo geral da síntese de éteres de Williamson.

A síntese dos aldeídos substituídos foi conseguida, através de alquilação de *3,5-dihydroxybenzaldehyde*, utilizando um meio alcalino e um bromo-alcano como agente de alquilação.

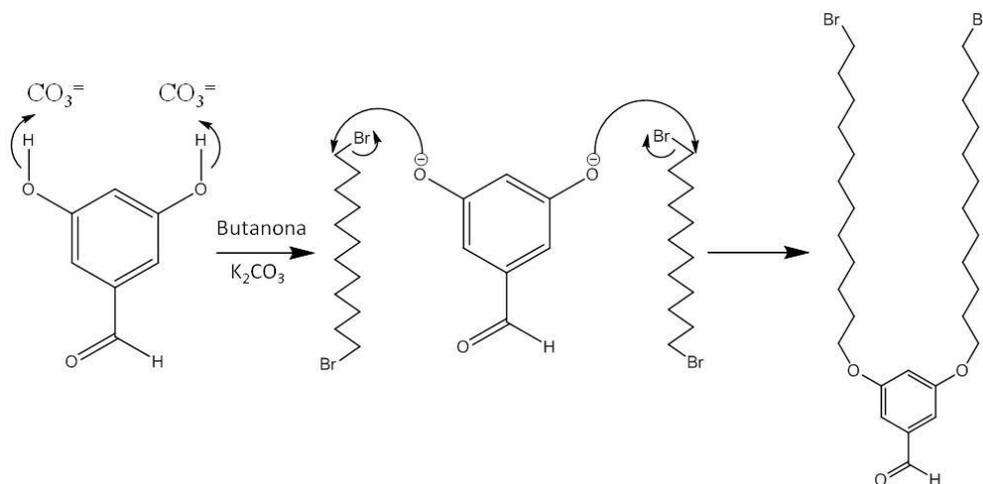


Figura 13: Mecanismo da síntese do Ald-C12Br.

A partir da síntese do Ald-OH (*3,5-dihydroxybenzaldehyde*) com um bromo-alcano, foi possível obter um aldeído simétrico com cadeias de 12 carbonos lineares, o Ald-C12 e outro aldeído, também simétrico, com cadeias de 12 carbonos lineares possuindo nos carbonos dos extremos de cada cadeia, um bromo, correspondendo ao Ald-C12Br. O solvente utilizado nestas sínteses foi a butanona. Estas reacções ocorreram na presença de carbonato de potássio sob agitação durante cerca de 22 horas a uma temperatura de 80 °C, figura 13. Os produtos finais foram filtrados, lavados e purificados por cromatografia em coluna de sílica, utilizando como eluente, n-hexano para remoção do restante bromo-alcano e posteriormente uma mistura de n-hexano e DCM numa razão de 1:2 para remoção dos compostos desejados.

No caso do aldeído catiónico, este foi obtido, a partir da síntese de sal de amónio, utilizando o Ald-C12Br previamente sintetizado juntamente com trietilamina, figura 14.^[82] O solvente utilizado nesta reacção foi o DCM. A reacção permaneceu em agitação durante 44 horas a uma temperatura de cerca de 40 °C. O produto final foi purificado por cromatografia em coluna de sílica, utilizando DCM para remover restos de Ald-C12Br seguido por uma mistura de H₂O/NaCl_(aq)^{sat}/acetonitrilo numa razão de 1:1:8 para obter o aldeído desejado.

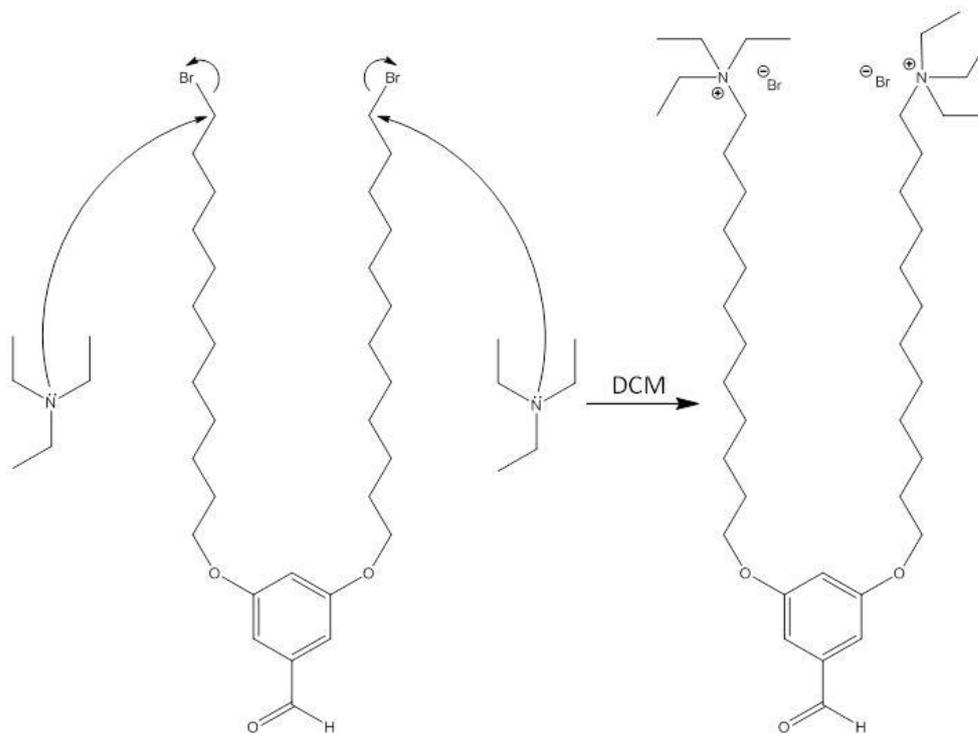


Figura 14: Mecanismo da síntese do Ald-Catiónico.

No capítulo 5, estão apresentados, com detalhe, as sínteses dos aldeídos. A figura 15 representa as estruturas de cada aldeído, utilizado e sintetizado, neste trabalho. Estes compostos

foram analisados através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogénio e COSY de modo a verificar a sua pureza.

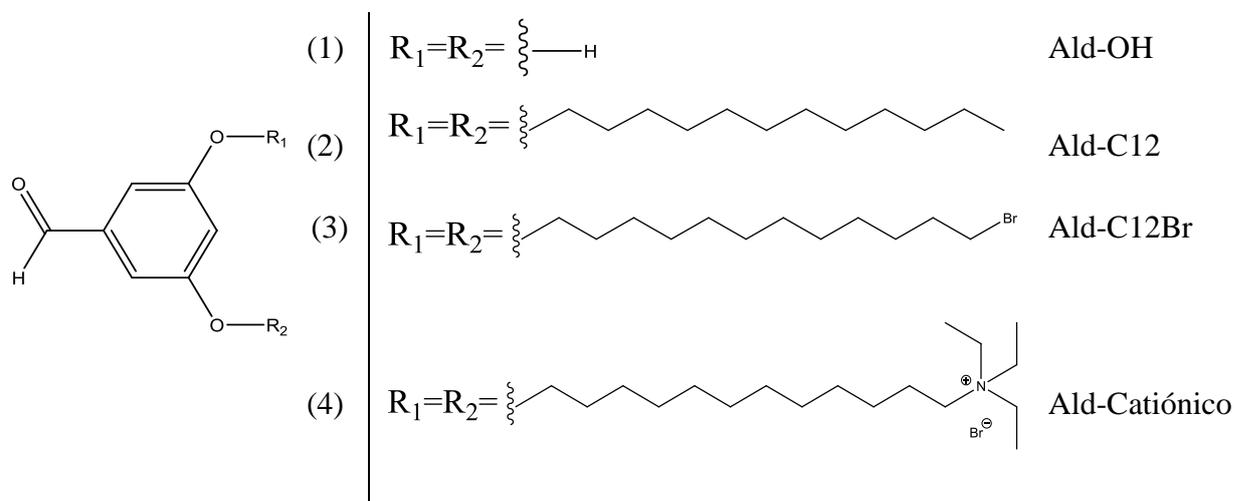


Figura 15: Aldeídos utilizados neste trabalho.

As principais características que se evidenciam nos espectros de ¹H-RMN relativamente aos aldeídos substituídos é a ausência dos sinais de hidróxilo o que corresponde a eterificação completa do precursor 3,5-dihidroxibenzaldeído. A figura 16 representa os espectros de ¹H-RMN dos Ald-OH, Ald-C12 e Ald-C12Br. No Ald-OH é visível o sinal correspondente ao hidrogénio do aldeído com desvio químico (δ) de 9,78 ppm. De seguida, os sinais correspondentes ao hidrogénios do grupo arilo com δ entre 6,73 e 6,51 ppm. Os sinais de hidróxilo não são visíveis devido à presença de água proveniente do DMSO. O Ald-C12 e Ald-C12r apresentam espectros semelhantes. O primeiro sinal corresponde ao hidrogénio do aldeído com um ligeiro desvio do δ a 9,89 ppm, seguido de dois sinais correspondentes aos hidrogénios do grupo arilo com δ entre 6,98 e 6,69 ppm. O sinal correspondente aos hidrogénios ligados aos carbonos directamente ligados aos átomos de oxigénios apresentam-se com δ a 3,98 ppm. No caso do Ald-C12Br existe um sinal extra correspondente aos hidrogénios ligados aos carbonos directamente ligados aos átomos de bromo a δ 3,40 ppm. Os restantes sinais, em ambos os espectros, correspondem aos hidrogénios das cadeias alquílicas apresentando um desvio químico entre 1,79 e 0,88 ppm.

O COSY representado na figura 17 diz respeito ao Ald-C12Br e apresenta a correlacção espectroscópica dos sinais correspondentes a (d), (e), (f) e (g). Os dois primeiros sinais, (d) e (e) correspondem aos hidrogénios ligados aos carbonos directamente ligados aos átomos de oxigénio e de bromo. Os outros sinais, (f) e (g) dizem respeito aos sinais dos hidrogénios ligados aos restantes carbonos.

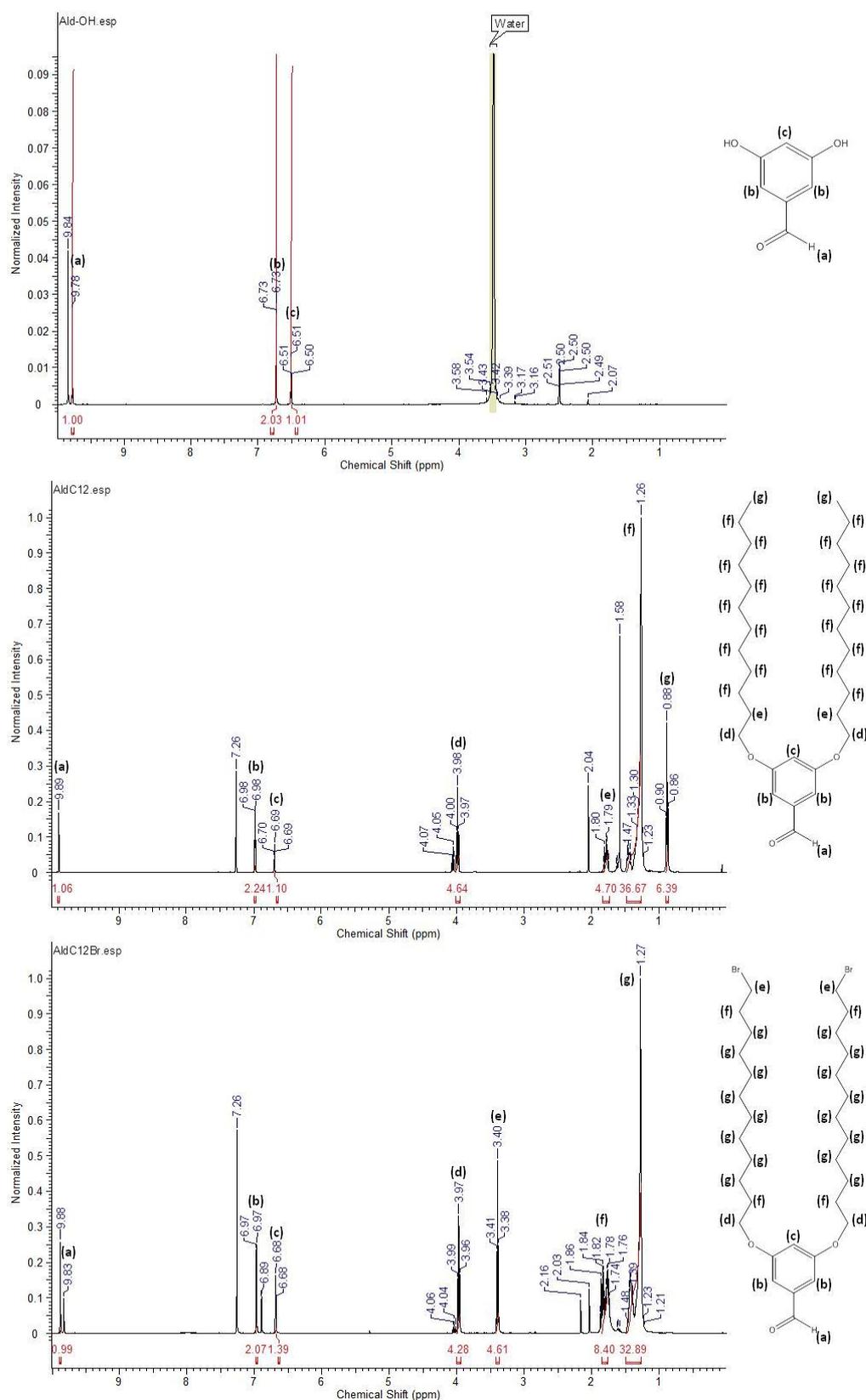


Figura 16: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ do Ald-OH, em DMSO; Ald-C12; e Ald-C12Br, em CDCl_3 . Nota: os prótons (f) do espectro do Ald-C12 e (g) do espectro do Ald-C12Br não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (f) e (g).

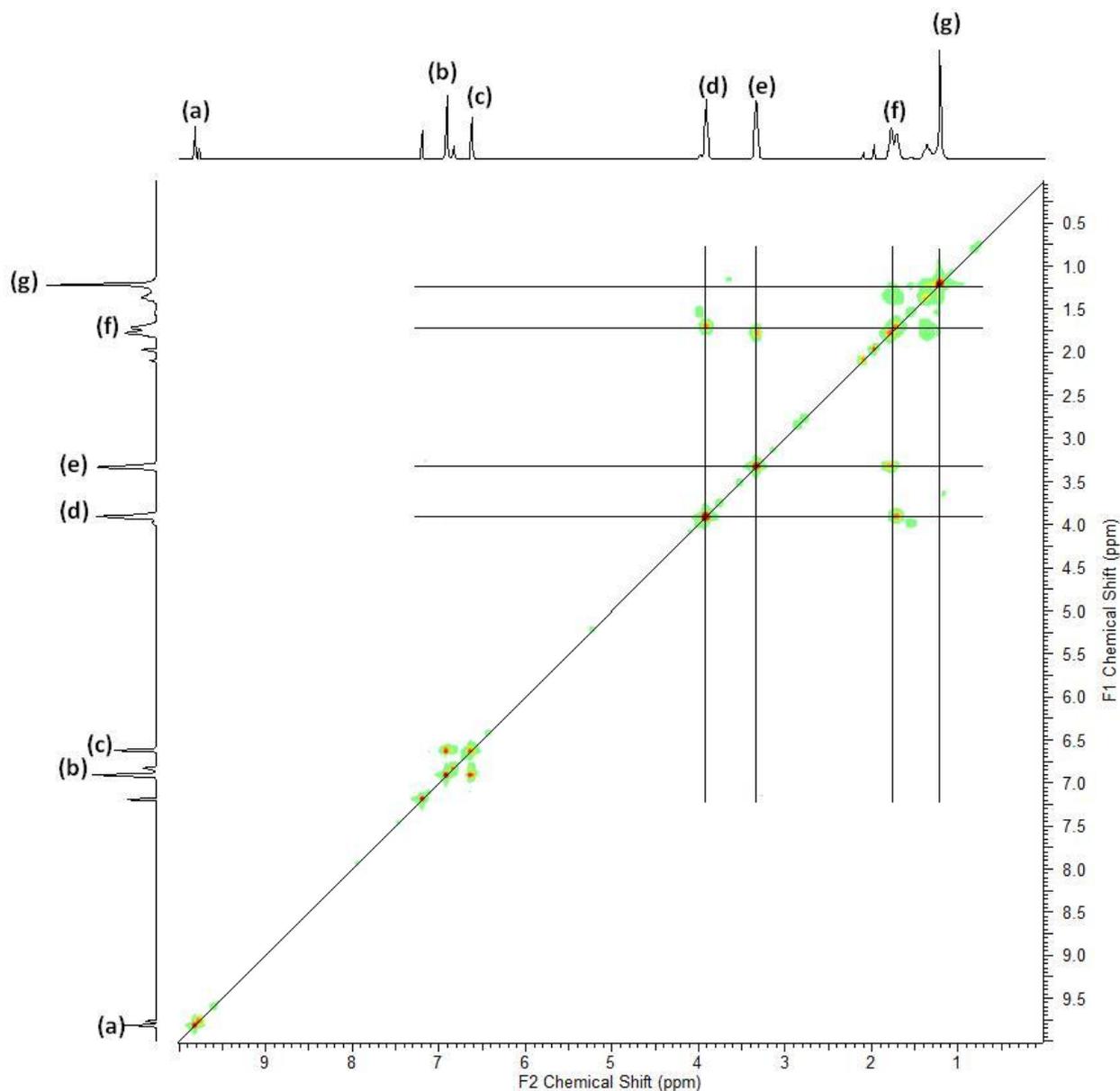


Figura 17: Espectro de COSY do Ald-C12Br, em CDCl₃.

A figura 18 representa o ¹H-RMN do Ald-Catiónico, composto obtido a partir do Ald-C12Br. Neste espectro é visível igualmente o sinal correspondente ao hidrogénio do aldeído com um pequeno desvio do δ de 9,89 ppm para 9,81 ppm. De seguida os sinais correspondentes aos hidrogénios do grupo arilo com δ entre 6,94 e 6,52 ppm e correspondente aos hidrogénios ligados aos carbonos que se encontram directamente ligados aos átomos de oxigénio, um sinal com δ a 4,74 ppm. O sinal com δ entre 4,10 e 3,19 ppm corresponde aos hidrogénios dos carbonos ligados directamente aos átomos de azoto. Por fim, os sinais com δ entre 2,23 e

1,28 ppm dizem respeito aos restantes hidrogénios das cadeias alquílicas e aos hidrogénios ligados aos carbonos nos extremos das ligações com os átomos de azoto.

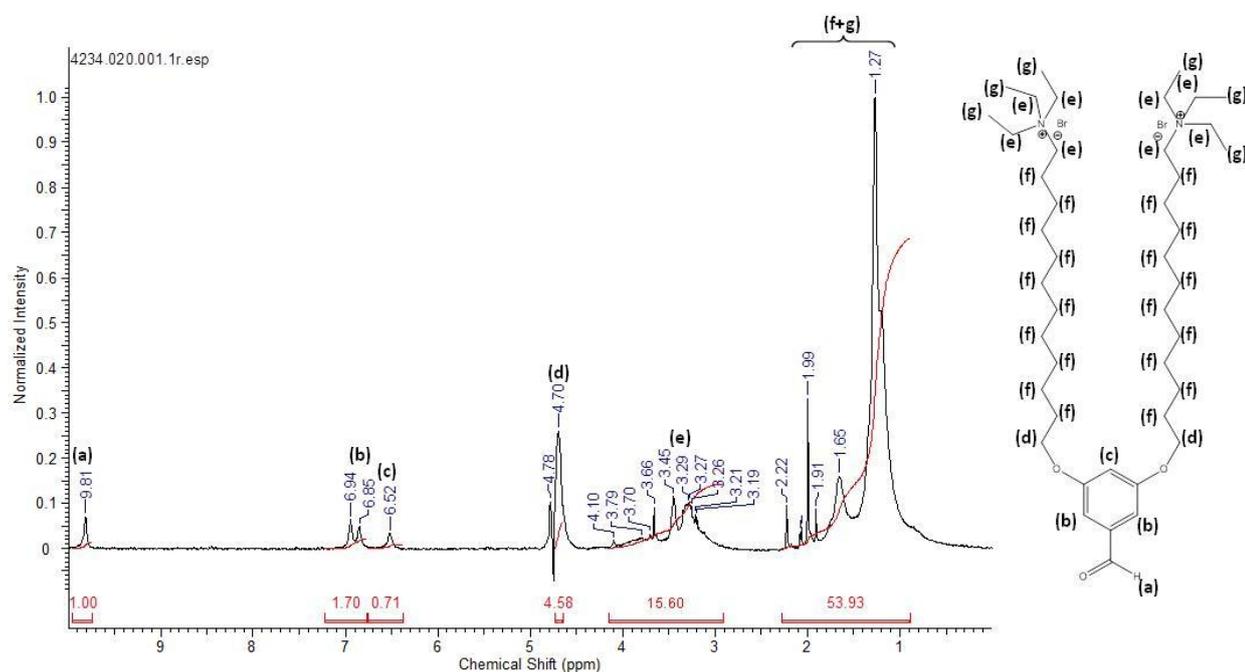


Figura 18: Espectro de ¹H-RMN do Ald-cationico em D₂O. Nota: os protões (f) e (g) não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (f) e (g).



Figura 19: Aldeído original e aldeídos sintetizados. Da esquerda para a direita: Ald-OH; Ald-C12Br; Ald-C12 e; Ald-Cationico.

O aspecto físico dos aldeídos sintetizados, figura 19, à temperatura ambiente, é de um sólido branco/beje, enquanto que o Ald-OH se apresenta com uma tonalidade beje escuro. A tabela 3 apresenta o aspecto físico, os pontos de fusão e os rendimentos dos aldeídos que oscilaram entre 29 e 90 %.

Tabela 3: Aspectos físicos, pontos de fusão e rendimentos dos aldeídos sintetizados.

Composto	Aspecto físico à temperatura ambiente	Ponto de fusão (primeiro aquecimento)	η (%)
Ald-OH	Sólido bege escuro	89,11 °C e 160,17 °C	-
Ald-C12	Sólido bege claro	39,04 °C	42
Ald-C12Br	Sólido bege claro	51,02 °C	29
Ald-Catiónico	Sólido bege claro	Degrada-se a cima dos 110 °C	90

Ao observar o comportamento do Ald-OH através de calorimetria diferencial de varimento, DSC, foi possível identificar dois pontos de fusão, num primeiro aquecimento, correspondentes a 89,11 e 160,17 °C, e, num segundo aquecimento, apenas um ponto de fusão, correspondente a 156,72 °C (figura 20). Os valores mais elevados coincidem com os tabelados, no qual, assumem que o ponto de fusão do Ald-OH se encontra entre 153 e 158 °C.^[83] Nas curvas de DSC de arrefecimento da figura 21 é notório que a cristalização tanto no primeiro, como no segundo arrefecimento, não é completa, ocorrendo essencialmente por volta dos 150 °C.

O pico estreito e intenso durante o primeiro aquecimento, o desnível do ponto de fusão mais elevado no segundo aquecimento e o arrefecimento não completo, são comportamentos característicos de um polimorfo, ou seja, no estado sólido, o Ald-OH pode apresentar mais do que uma forma cristalina, no entanto, mais estudos deverão ser realizados para confirmar este aspecto.

O facto de, no primeiro aquecimento, o ponto de fusão à temperatura mais elevada apresentar um pico mais intenso do que o pico do segundo aquecimento (figura 20), corresponde ao facto de a fusão do segundo aquecimento requerer menos energia do que no processo de transição de fase anterior.

A adição de uma cadeia alquílica ao Ald-OH, originou um aumento da solubilidade dos aldeídos sintetizados em solventes apróticos polares. Como por exemplo, o Ald-OH não é solúvel em DCM, mas por outro lado, os aldeídos sintetizados já são, à excepção do aldeído catiónico, pois este apresenta uma solubilidade extremamente fraca. O facto de os aldeídos apresentarem uma boa solubilidade, é uma mais valia para os métodos de síntese seguintes, como a síntese de BODIPY's.

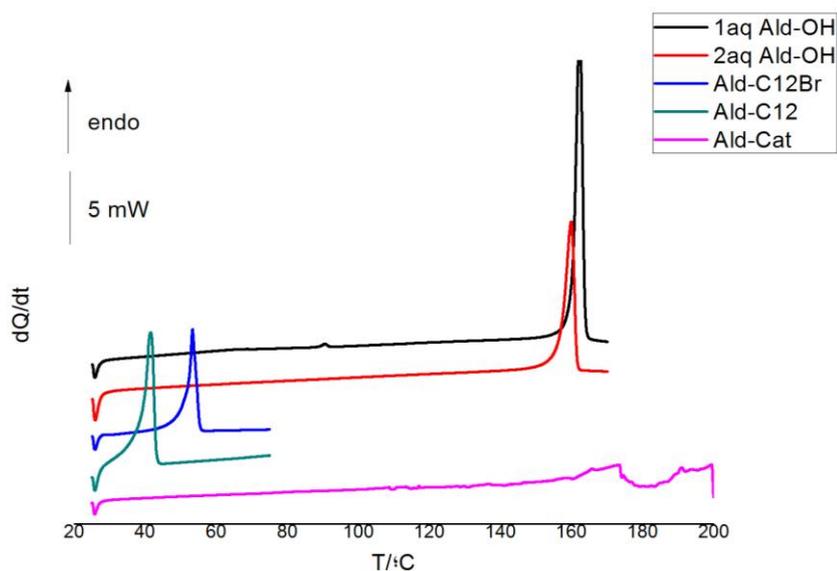


Figura 20: Curvas de DSC de aquecimento do 1º e 2º aquecimento do Ald-OH ($m = 1,84$ mg); do Ald-C12Br ($m = 1,26$ mg); do Ald-C12 ($m = 1,91$ mg) e do Ald-Catiónico ($m = 1,23$ mg), $k = 10$ °C.min⁻¹.

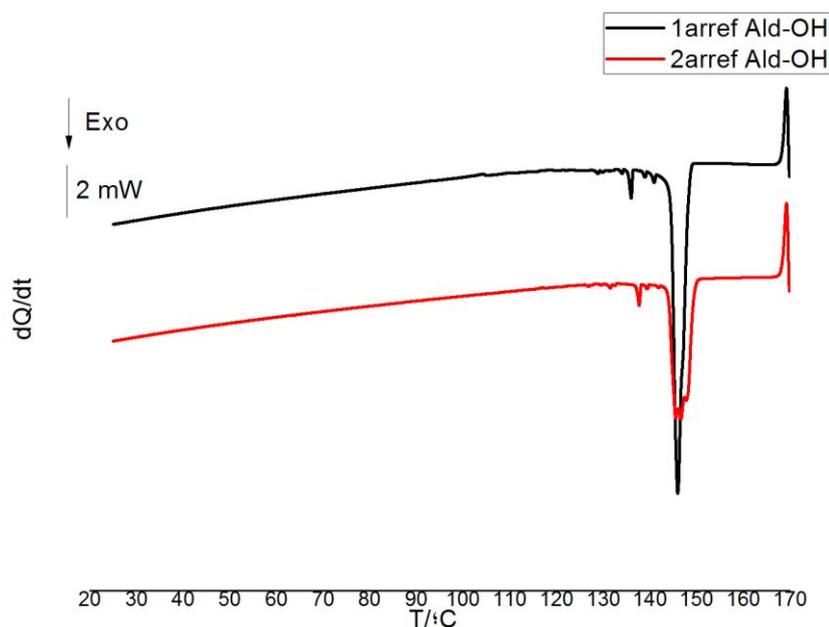


Figura 21: Curvas de DSC do 1º e 2º arrefecimento do Ald-OH ($m = 1,84$ mg), $k = 10$ °C.min⁻¹.

Como visível na figura 20, o Ald-C12 apresenta um ponto de fusão de 39,04 °C e o Ald-C12Br um ponto de fusão de 51,02 °C, ou seja, devido ao efeito do bromo, as forças de dispersão de London são mais fortes, dando origem a um aumento do ponto de fusão. As forças de dispersão de London têm origem na oscilação da densidade electrónica de cada átomo, induzindo assim, um momento eléctrico entre átomos próximos fazendo com que estes se

atraiam, assim sendo, a adição de bromo à cadeia alquílica promove a interações dipolo-dipolo mais fortes.^[84]

Para o Ald-Catiónico não foi possível determinar o seu ponto de fusão, pois, como é visível na curva de DSC de aquecimento da figura 20, há uma degradação da amostra com início aos 110 °C.

Foram realizados estudos de infravermelho para todos os aldeídos. Na figura 22, encontra-se o Ald-OH, espectro a preto, que apresenta bandas características entre ~3500 e ~3250 cm^{-1} correspondente à vibração de alongação O-H e a 1679 cm^{-1} correspondente à ligação C=O (grupo formila) do aldeído.

Comparando os espectros do Ald-OH com o espectro do Ald-C12, espectro a azul, observa-se o surgimento de uma banda entre ~2960 e ~2850 cm^{-1} , correspondente às ligações C-H das cadeias alquílicas. A banda correspondente à ligação do grupo formila sofreu um ligeiro deslocamento, apresentando-se agora a 1684 cm^{-1} .

Finalmente, comparando o espectro do Ald-C12Br, espectro a vermelho, com o espectro do Ald-OH, é notório, novamente, o aparecimento da banda entre ~2960 e ~2850 cm^{-1} , correspondente às ligações C-H das cadeias alquílicas. Mais uma vez, a banda da ligação do grupo formila, sofre um deslocamento, surgindo a 1708 cm^{-1} . Os espectros do Ald-C12 e Ald-C12Br apresentam uma enorme semelhança entre eles, excepto numa pequena zona da impressão digital, onde surge uma pequena banda a ~640 cm^{-1} que diz respeito à alongação C-Br.

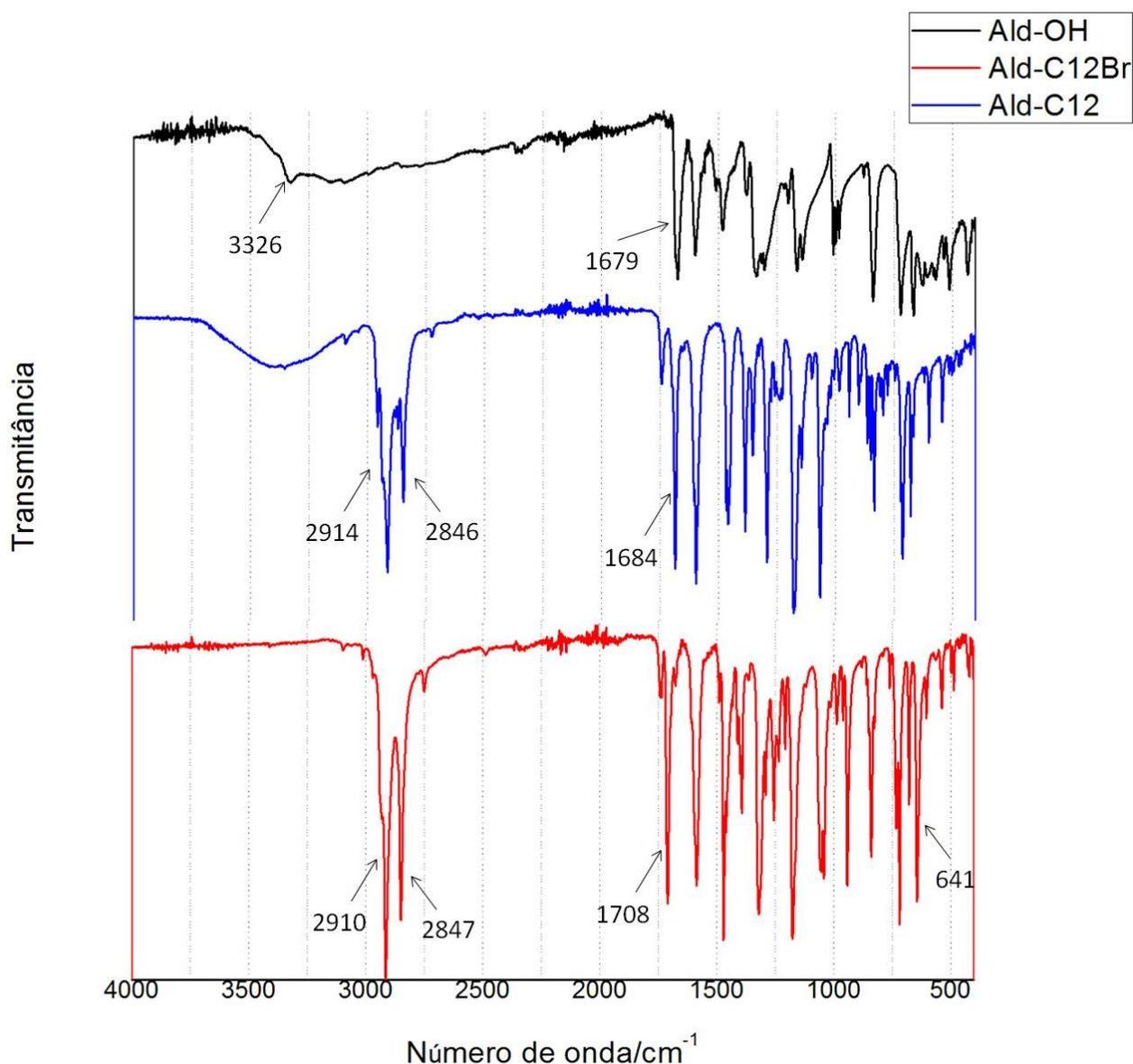


Figura 22: Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-OH; Ald-C12Br; e, Ald-C12.

Na figura 23 estão representados os espectros de infravermelho do Ald-C12Br (espectro a vermelho) e Ald-Catiónico (espectro a preto). Comparando estes dois espectros é possível observar algumas diferenças, sendo a principal, o aparecimento de uma banda larga entre ~ 3600 e ~ 3200 cm^{-1} que corresponde à vibração da ligação C-N⁺. No entanto, esta perdeu definição devido à presença de água. Outras diferenças correspondem à banda da ligação C-H das cadeias alquílicas que surge menos intensa, e à banda da ligação C=O que agora aparece a 1650 cm^{-1} . Relativamente à zona correspondente à impressão digital, zona entre 1250 e 500 cm^{-1} , também são visíveis algumas diferenças.

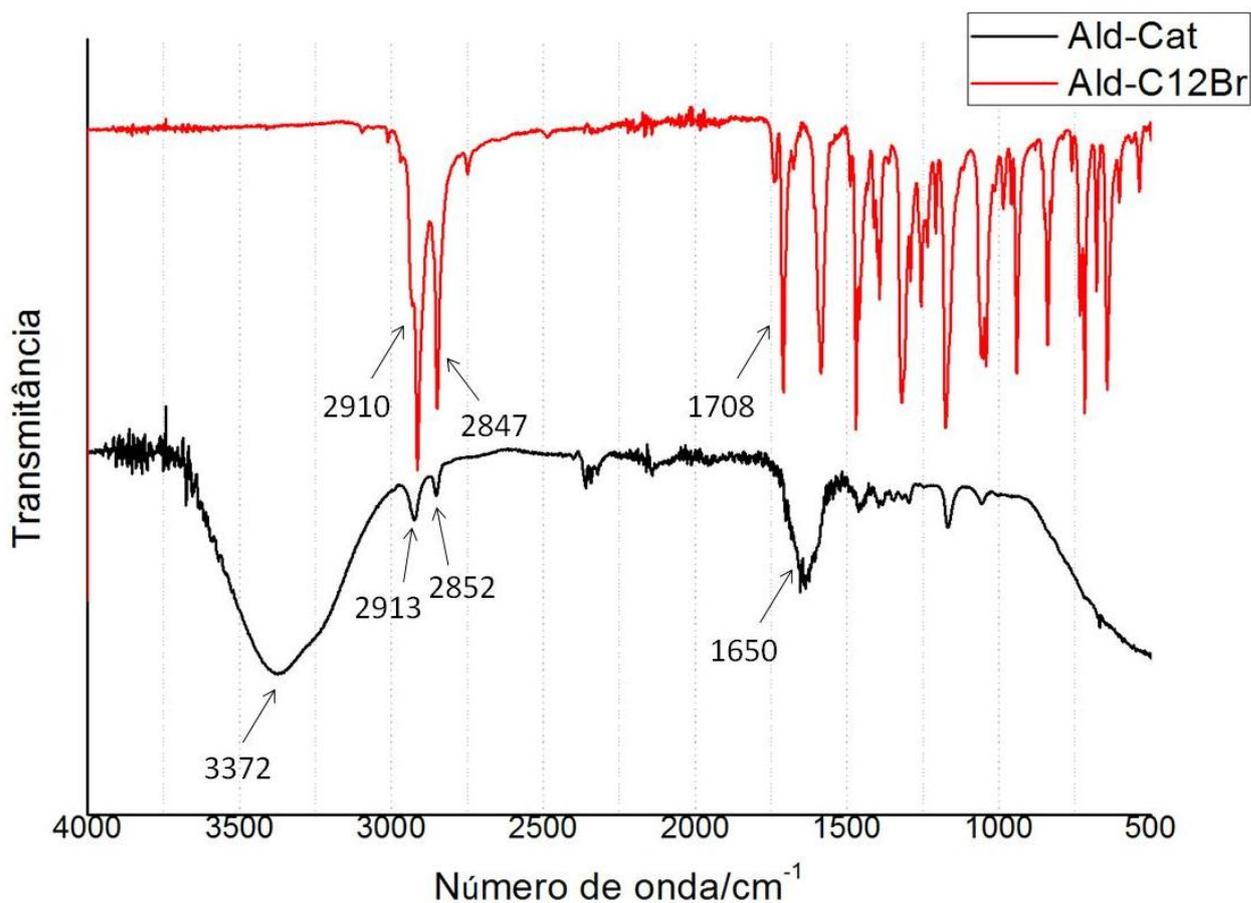


Figura 23: Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-C12Br e Ald-Catiônico.

3.2 Síntese de BODIPY's

A utilização de BODIPY's em células solares orgânicas tem vindo a aumentar, tendo já sido alcançada uma eficiência de cerca de 10 %. A adição de cadeias longas alquílicas e cationicas ao núcleo do BODIPY surge no intuito de aumentar a aplicabilidade dos BODIPY's em solução nos dispositivos solares orgânicos, nos quais desempenharia o papel de dador de electrões.

A síntese dos Bodipy's teve início com a preparação dos aldeídos sintetizados anteriormente na secção 3.1.

Os BODIPY's são usualmente sintetizados a partir do acoplamento de pirróis na presença de um aldeído em meio ácido, sendo posteriormente o dipirrilmetano oxidado com DDQ e complexado com boro di-substituído com átomos de fluor, figura 24.^[71]

Esta síntese envolveu a condensação do aldeído inicial e aldeídos di-substituídos com 3-etil-2,4-dimetilpirrole, numa proporção de cerca de 1:2,5 equivalentes, na presença de ácido

trifluoroacético (TFA) dando origem a dipirrometanos. De seguida, oxidou-se para dipirrometenos com 2,3-dicloro-5,6-dicyano-p-benzoquinona (DDQ). E por fim, complexou-se com $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ na presença de N,N-diisopropiletilamina, dando origem aos compostos desejados (figura 25).

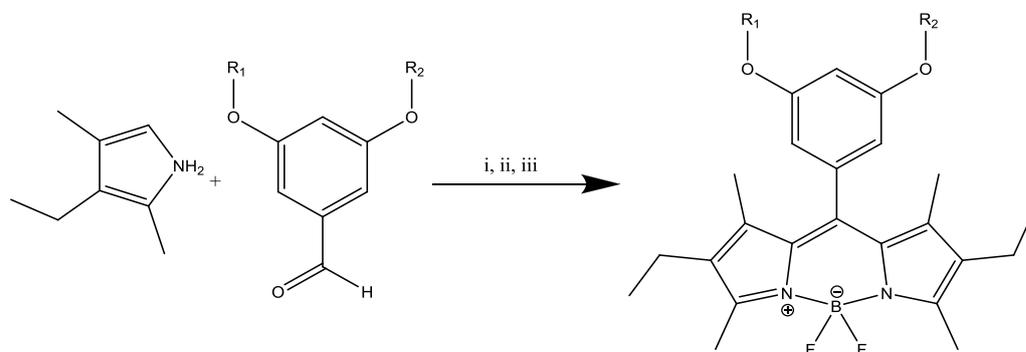


Figura 24: Procedimento geral para a síntese de BODIPY's. i) TFA; ii) DDQ; iii) N,N-diisopropiletilamina e $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$.

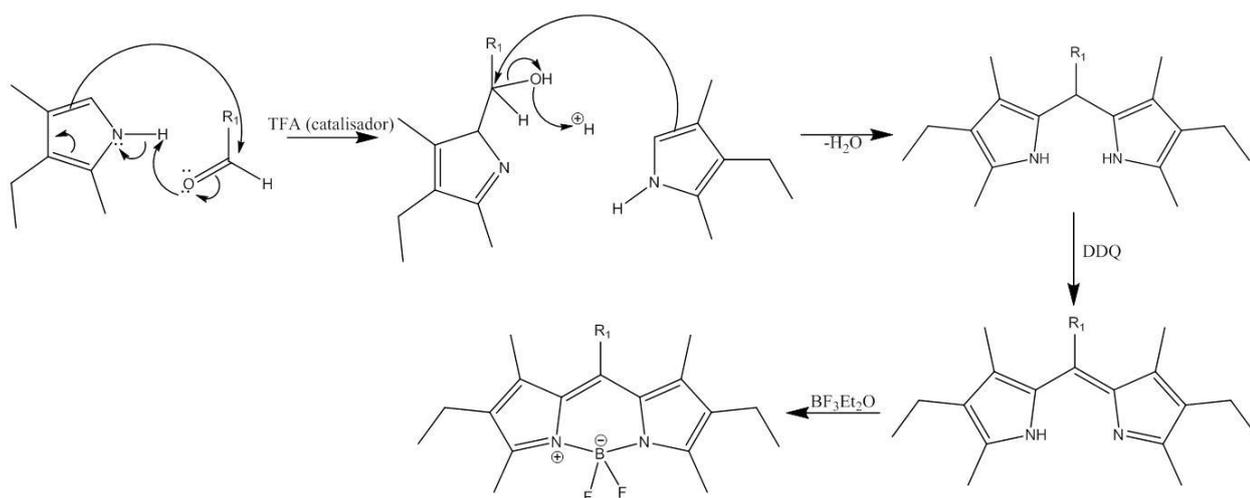


Figura 25: Mecanismo da síntese dos BODIPY's.

A obtenção dos BODIPY's catiónicos foi realizada através da utilização do Bodipy-C12Br, previamente sintetizado, com trietilamina através da síntese de sal de amónio. Devido à reduzida solubilidade do Ald-Catiónico, não foi possível aplica-lo para a realização de sínteses de BODIPY's.

A figura 26 representa os BODIPY's obtidos. Um radical fenilo di-substituído ligado ao núcleo do BODIPY na posição 8 é a base de todos os BODIPY's sintetizados. O fenilo pode ser substituído, dando origem a BODIPY's simétricos, com: dois hidrogénios; duas cadeias de doze carbonos; duas cadeias de doze carbonos e ligado ao último carbono um átomo de bromo; e duas cadeias de doze carbonos e ligada ao último carbono, brometo de trietilamónio, são

respectivamente, o Bodipy-OH, Bodipy-C12, Bodipy-C12Br e Bodipy-Catiónico. O BODIPY assimétrico que se obteve foi o Bodipy-Mono-Catiónico, onde o fenilo é substituído com uma cadeia de doze carbonos e ligada ao último carbono, bromo e outra cadeia, igualmente de doze carbonos, na qual o último carbono se encontra ligado a brometo de trietilamónio.

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera de azoto, à excepção da síntese de sal de amónio. As suas evoluções foram observadas através de cromatografia de camada fina, TLC. Após o término das reacções, procedeu-se à purificação por extração com DCM, e lavagem com água e solução saturada de NaCl, seguida de secagem com Na₂SO₄ anidro e evaporação de solventes. Os produtos finais desejados foram obtidos após realizar cromatografia em coluna de sílica. Destas sínteses, resultaram produtos com rendimentos entre 15 e 64 %.

Até à conclusão deste trabalho não foi possível obter o Bodipy-Catiónico no seu estado puro. Mas o Bodipy-Mono-Catiónico foi obtido em estado de grande pureza e usado nos estudos seguintes.

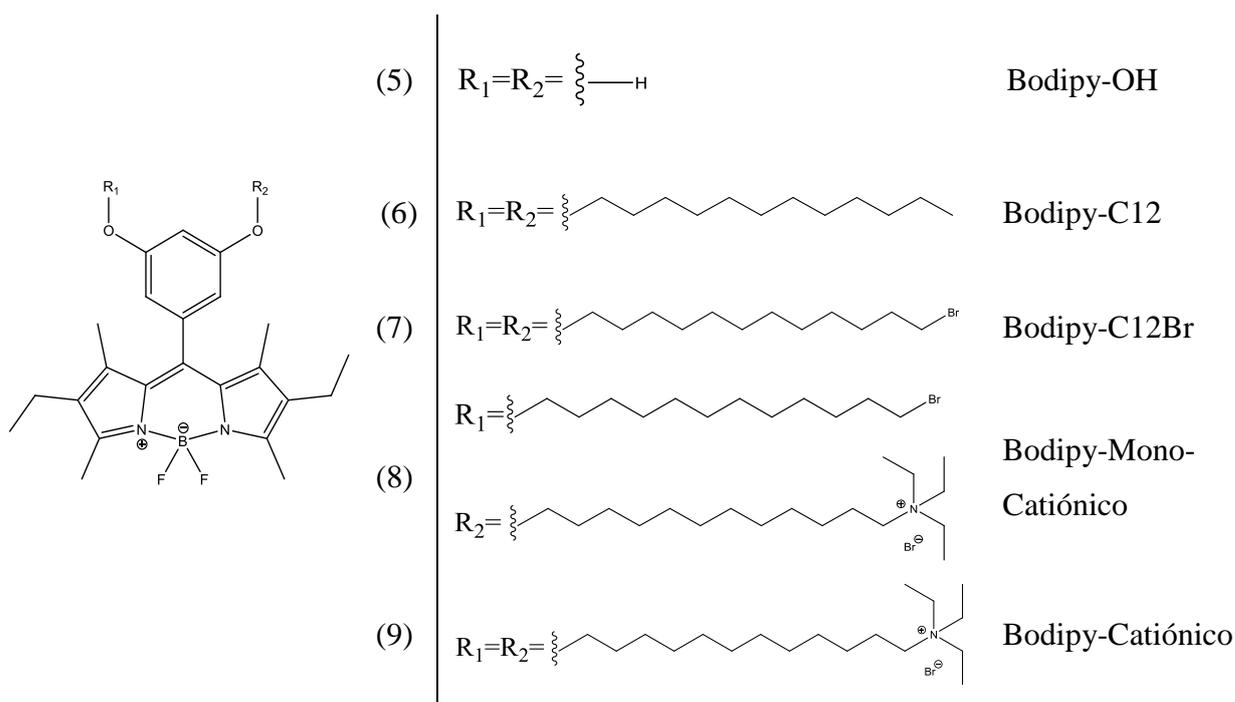


Figura 26: Bodipy's sintetizados e utilizados neste trabalho.



Figura 27: Bodipy's sintetizados. Da esquerda para a direita: Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; Bodipy-OH; BODIPY-Mono-Catiônico; e Bodipy-Catiônico.

A figura 27 apresenta o aspecto físico dos BODIPY's sintetizados. Na tabela 4 há informação complementar ao seu aspecto físico, bem como o seu respectivo rendimento. À temperatura ambiente, os BODIPY's apresentam-se sob a forma de um líquido viscoso, à exceção dos Bodipy-OH e Bodipy-Catiônico que se apresentam sob a forma de um pó vermelho escuro e rosa avermelhado, respectivamente.

Tabela 4: Aspecto físico e rendimento dos Bodipy's sintetizados à temperatura ambiente.

Composto	Aspecto físico à temperatura ambiente	η (%)
Bodipy-OH	Sólido vermelho escuro	15
Bodipy-C12	Fluído viscoso laranja avermelhado escuro	64
Bodipy-C12Br	Fluído viscoso laranja avermelhado escuro	54
BODIPY-Mono-Catiônico	Fluído viscoso rosa avermelhado escuro	39
Bodipy-Catiônico	Sólido rosa avermelhado	-

Prepararam-se soluções em DCM dos BODIPY's sintetizados, à exceção do Bodipy-OH, todos são extremamente solúveis neste solvente. Sob iluminação de luz ambiente, as soluções apresentam uma coloração alaranjada, figura 28. Quando expostas sob uma luz de 365 nm, as soluções apresentam uma fluorescência extraordinariamente intensa de cor laranja amarelado, figura 29.



Figura 28: Bodipy's sintetizados em solução de DCM à luz ambiente. Da esquerda para a direita: Bodipy-OH; Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; BODIPY-Mono-Catiónico.



Figura 29: Bodipy's sintetizados em solução de DCM sob luz a 365 nm. Da esquerda para a direita: Bodipy-OH; Bodipy-C12; Bodipy-C12Br; BODIPY-Mono-Catiónico.

A caracterização dos compostos obtidos foi realizada por ^1H -RMN, COSY e ^{19}F -RMN. Os resultados de ^1H -RMN encontram-se descritos em seguida. No entanto, a principal característica que se evidencia no ^1H -RMN, é o consumo do aldeído que se observa através da ausência de sinal do aldeído na zona de 9,89 ppm. O restante espectro resulta dos sinais do pirrole substituído e do aldeído que reagiram. A figura 30 representa os espectros ^1H -RMN do Bodipy-OH, Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br. No Bodipy-OH, são visíveis dois sinais correspondentes aos hidrogénios do arilo com desvios químicos (δ) entre 6,42 e 6,22 ppm. Os Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br apresentam um ligeiro desvio destes sinais com δ entre 6,56 e 6,43 ppm, e um novo sinal com δ entre 3,95 e 3,93 que diz respeito ao sinal atribuído aos átomos de hidrogénio ligados aos carbonos que estão directamente ligados aos átomos de oxigénio. No caso do Bodipy-C12Br existe ainda outro sinal correspondente ao sinal dos átomos de hidrogénio ligados ao carbono que está ligado ao bromo com δ a 3,40 ppm. De seguida, seguem-se para todos os BODIPY's os sinais dos hidrogénios do pirrole com δ entre 2,60 e 1,46 ppm e, finalmente os hidrogénios das cadeias alquílicas para o Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br. O COSY, da figura 31, apresenta-nos a correlação espectroscópica dos sinais obtidos, mais concretamente dos sinais correspondentes a (g), (h) e (j), que correspondem à cadeia alquílica.

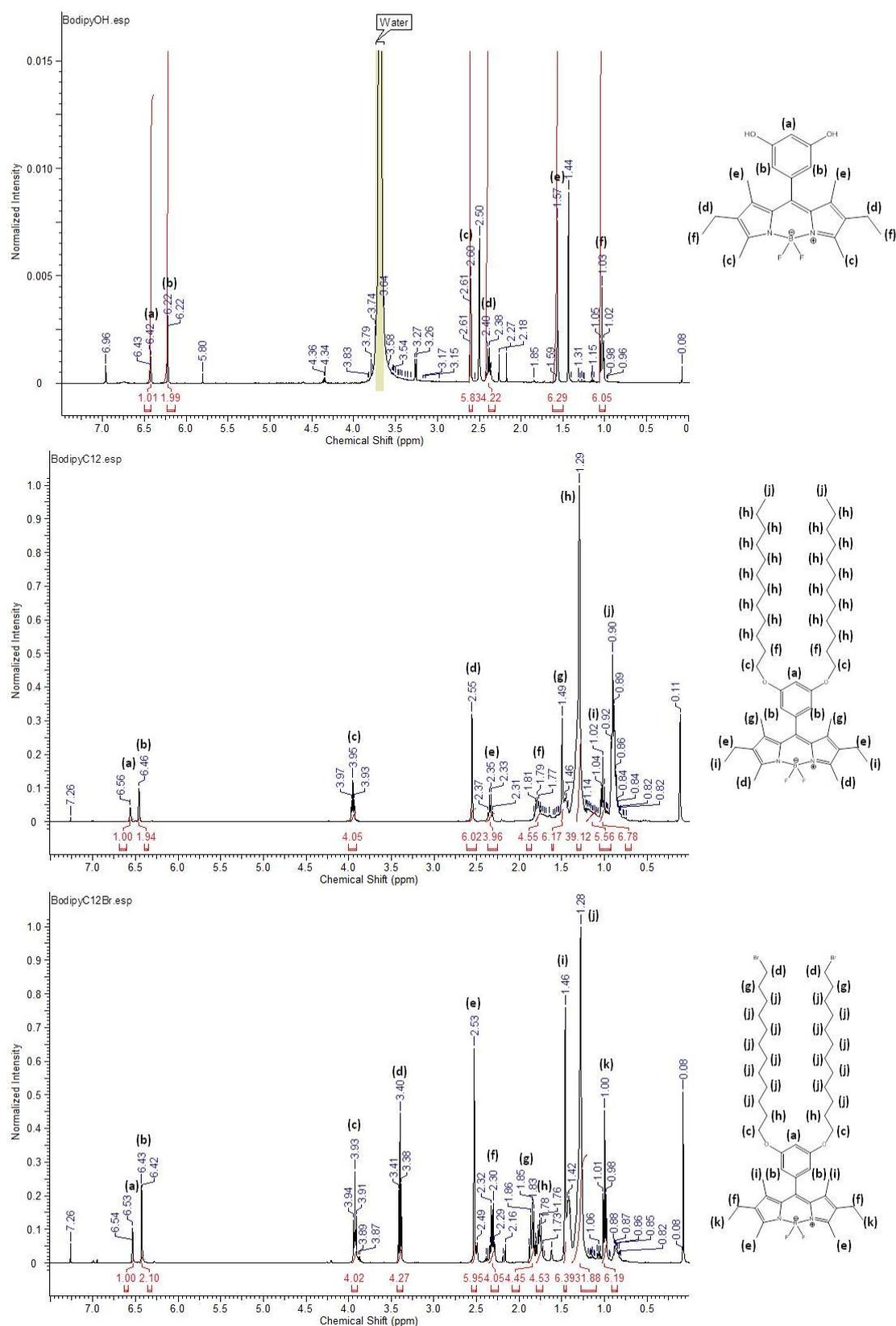


Figura 30: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ de: Bodipy-OH em DMSO; Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br, em CDCl_3 . Nota: os prótons (h) do espectro do Bodipy-C12 e (j) do espectro do Bodipy-C12Br não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (h) e (j).

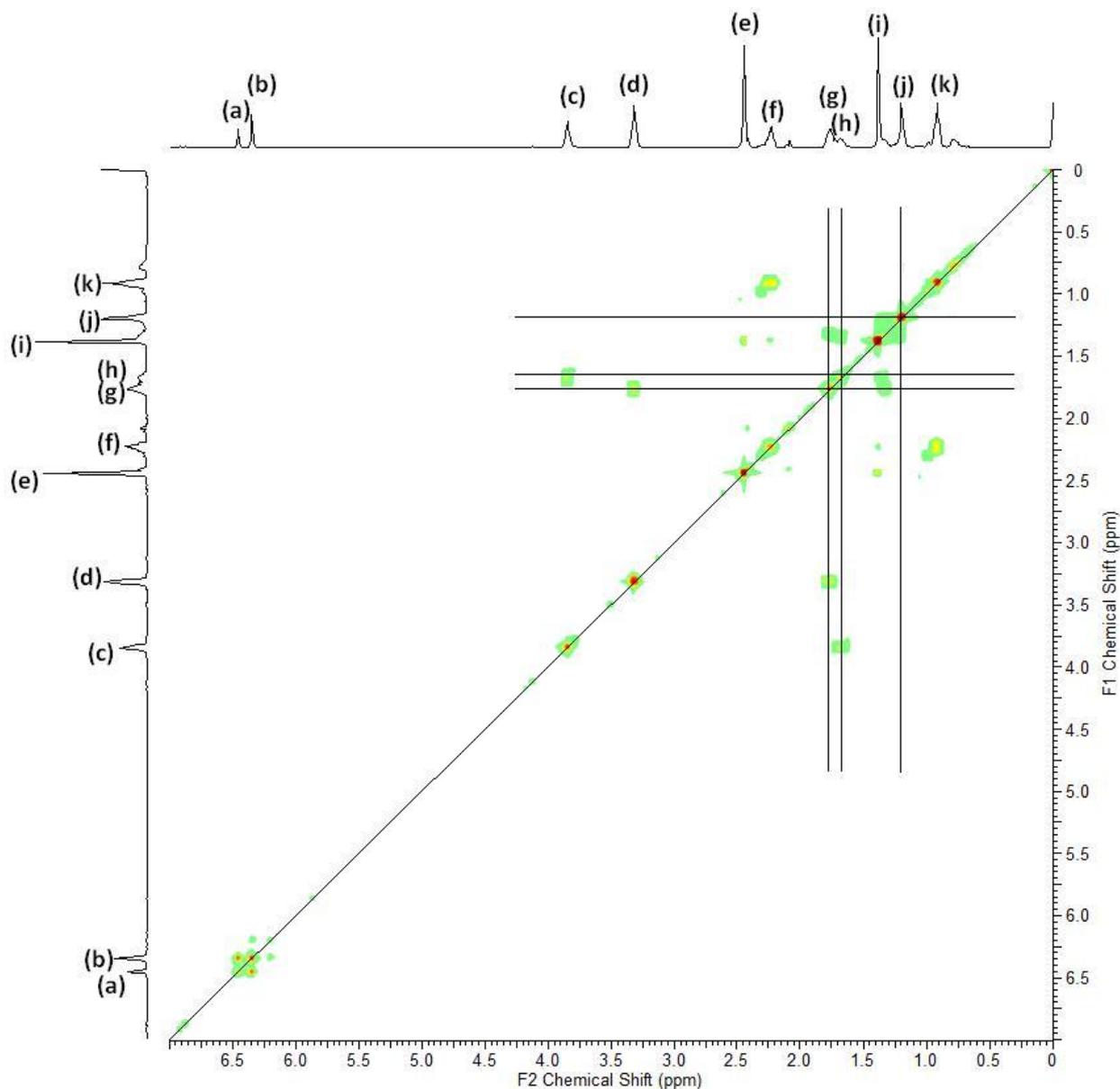


Figura 31: Espectro de COSY do Bodipy-C12Br, em CDCl₃.

A figura 32 representa ¹H-RMN do Bodipy-Mono-Catiónico, composto obtido a partir do Bodipy-C12Br. No Bodipy-Mono-Catiónico são visíveis igualmente os sinais correspondentes aos hidrogénios do anelo e aos hidrogénios ligados aos carbonos ligados aos átomos de oxigénio, com δ semelhantes ao Bodipy-C12Br. De seguida, apresentam-se dois sinais correspondentes aos hidrogénios ligados aos carbonos que estão directamente ligados ao átomo de azoto e ligado ao átomo de bromo, com δ entre 3,49 e 3,23 ppm, respectivamente. Os sinais dos hidrogénios do pirrole encontram-se com δ entre 2,50 e 1,44 ppm. Por fim, temos os sinais correspondentes aos hidrogénios das cadeias alquílicas e aos hidrogénios ligados aos carbonos

nos extremos da ligação com o azoto. No COSY da figura 33, observam-se as correlações correspondentes aos sinais (h), (i), (k) e (l). É notória uma sobreposição dos sinais (h) e (i), que correspondem aos hidrogénios ligados aos segundos carbonos ligados ao bromo, azoto e oxigénios. No caso dos sinais de hidrogénio correspondentes a (k) e (l), observa-se novamente uma sobreposição, desta vez, dos sinais dos hidrogénios das cadeias alquílicas com os sinais dos hidrogénio ligados aos carbonos dos extremos da ligação com o átomo de azoto.

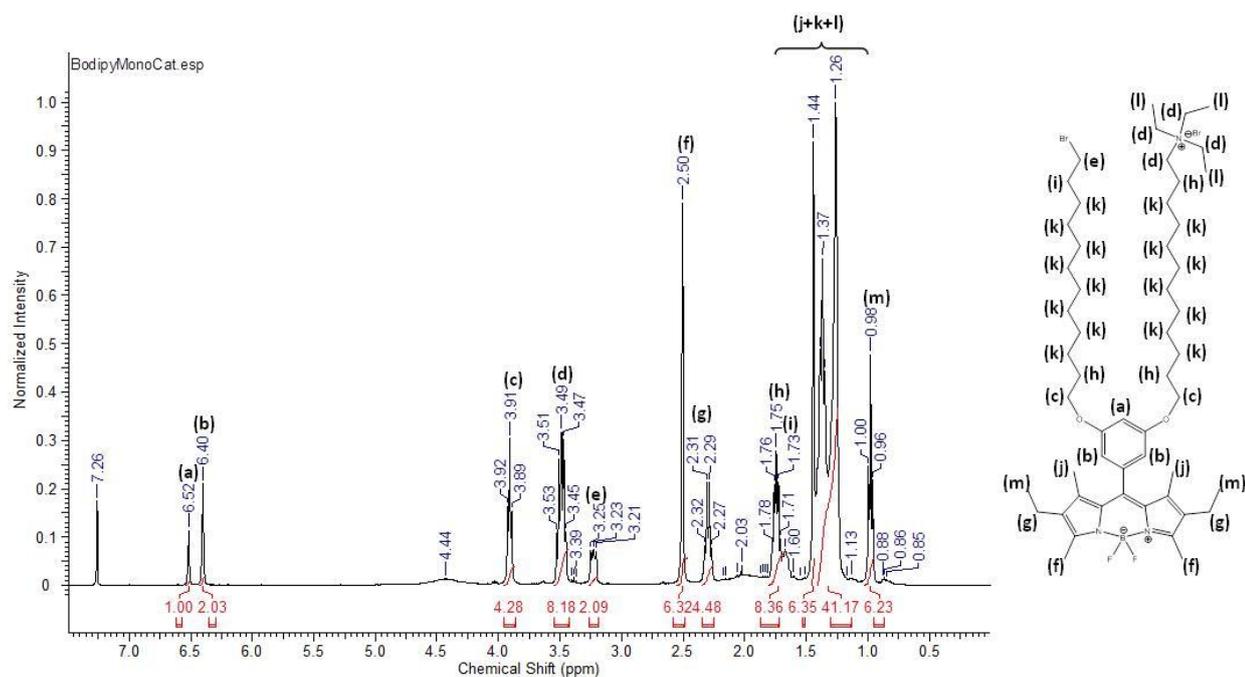


Figura 32: Espectro de $^1\text{H-NMR}$ do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl_3 . Nota: os prótons (k) do espectro do Bodipy-Mono-Catiónico não são magneticamente equivalentes, mas os seus desvios são tão próximos que são todos representados pela mesma letra, (k).

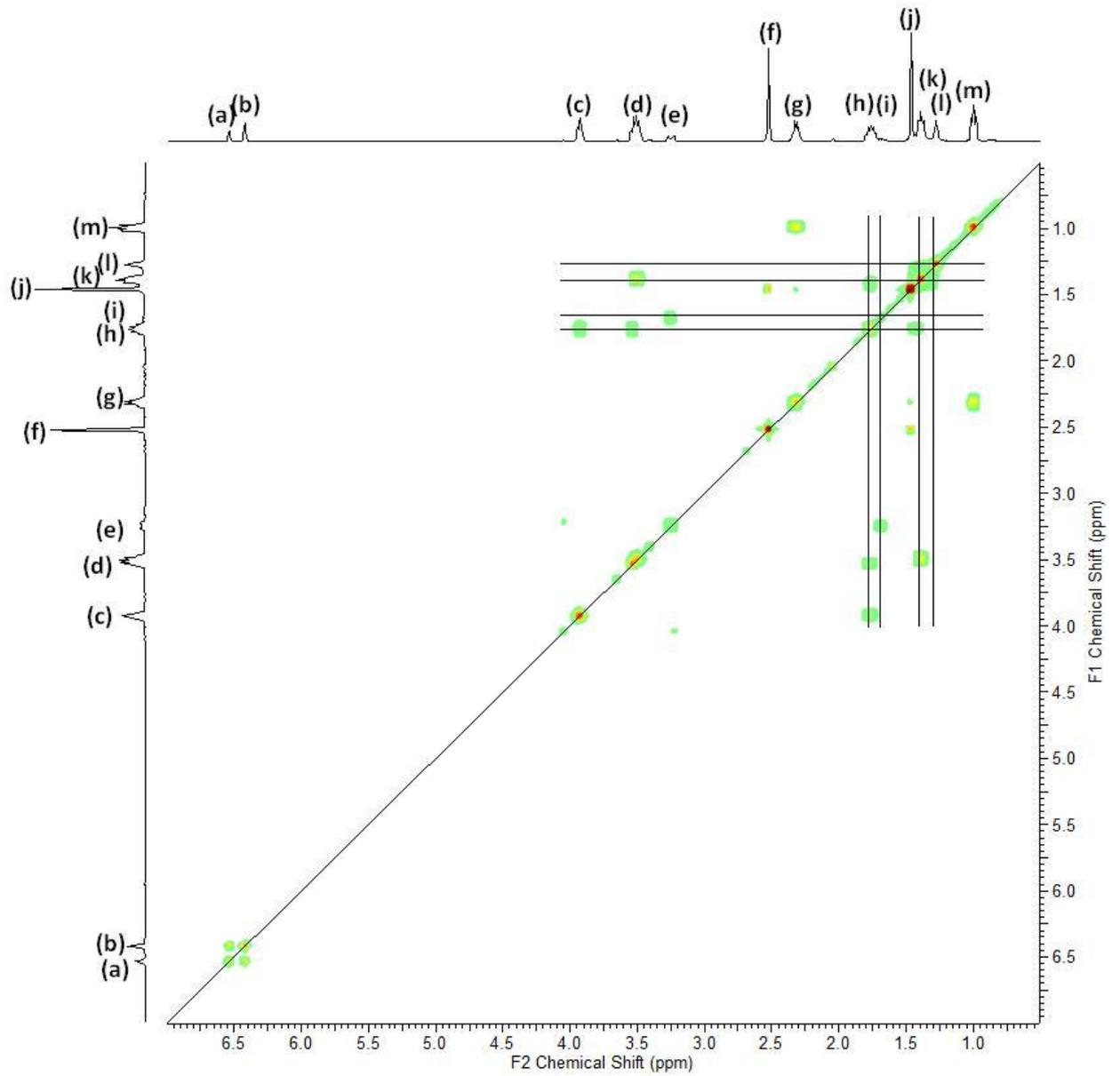


Figura 33: Espectro de COSY do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl₃.

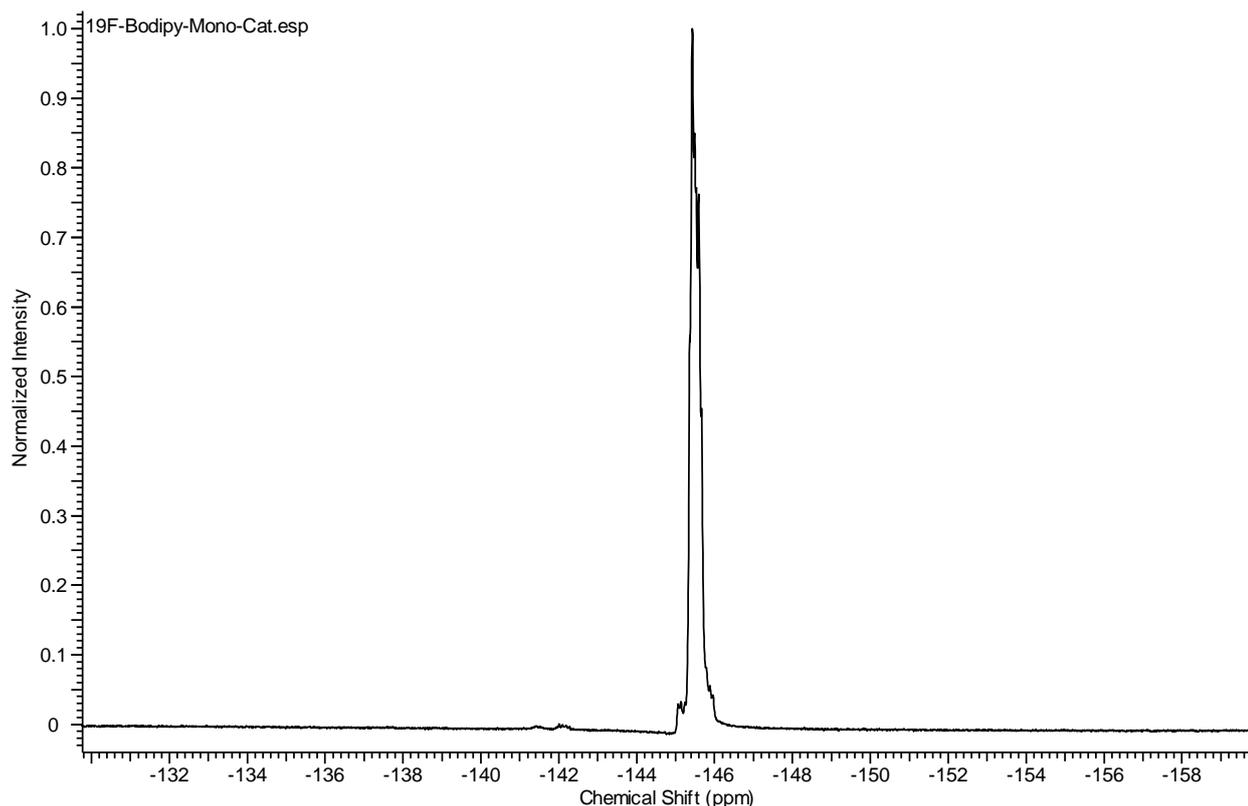


Figura 34: Espectro de ^{19}F -RMN do Bodipy-Mono-Catiónico, em CDCl_3 .

O ^{19}F -RMN mostrou um quarteto na zona de -145 ppm em todos os BODIPY's estudados, provando o acoplamento do flúor com o núcleo de boro, tal como era esperado. Na figura 34 está representado o ^{19}F -RMN do Bodipy-Mono-Catiónico.

Estudos de infravermelho foram realizados para o Bodipy-OH, na figura 35, estão representados os espectros do Ald-OH, espectro a preto, e do Bodipy-OH, espectro a vermelho. Comparando estes dois espectros, observa-se uma diferença relativamente à banda correspondente à elongação O-H que surge entre ~ 3600 e $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$. O desaparecimento da banda a 1679 cm^{-1} confirma o consumo do aldeído.

Foram realizados ainda diversos estudos fotofísicos e electroquímicos, que serão abordados na próxima secção.

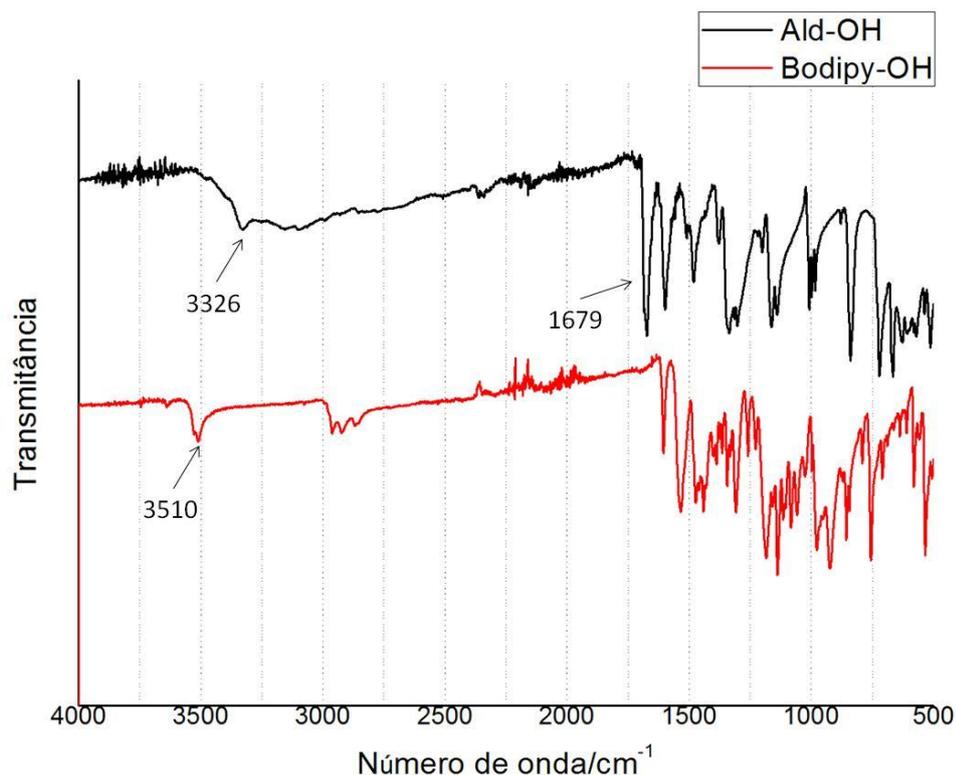


Figura 35: Espectros de infravermelho dos compostos: Ald-OH e Bodipy-OH.

3.2.1 Caracterização fotofísica e electroquímica de BODIPY's

Tal como mencionado anteriormente no capítulo 1, os BODIPY's são moléculas que possuem uma forte absorção na faixa entre 500 a 550 nm, elevados coeficientes de absorvidade molar, bandas de absorção e emissão bastante nítidas, reduzidos desvios de Stokes e elevados rendimentos quânticos de fluorescência.

No presente estudo, os compostos sintetizados foram avaliados através de espectros de UV-Vis de absorção, emissão e excitação e posteriormente foram realizados cálculos a partir dos dados obtidos. Todos os espectros de BODIPY's foram obtidos utilizando como solvente tolueno, à exceção do Bodipy-OH no qual foi utilizado etanol, figuras 36 a 39.

Os rendimentos quânticos de fluorescência dependem do movimento molecular e da flexibilidade, no caso das moléculas sintetizadas neste trabalho, estas apenas diferem nos substituintes do grupo fenoxi ligado à posição *meso* do núcleo do BODIPY. Na tabela 5, é possível observar os rendimentos quânticos dos compostos que se aproximam dos 83 %, o que indica que a adição de cadeias longas alquílicas e catiónicas não interfere nos valores dos rendimentos. Os coeficientes de extinção molar, ϵ , variam entre $6,78 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e

$7,39 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sendo o menor valor atribuído ao Bodipy-Mono-Catiônico e o maior ao Bodipy-C12Br.

Tabela 5: Propriedades fotofísicas dos Bodipy's sintetizados, utilizando rodamina-6G como referência e tolueno como solvente. *Bodipy-OH utilizou etanol como solvente.

Composto	Bodipy-C12	Bodipy-C12Br	Bodipy-OH*	Bodipy-Mono-Catiônico
Absorção _{max} (nm)	526,7	526,9	521,9	527,3
Emissão _{max} (nm)	539	539	533	538
Rendimento Quântico (%)	77,57	78,70	86,99	89,27
Desvio de Stokes (nm)	12,3	12,1	11,1	10,7

O espectro de emissão representa a intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão. E representa a transição do menor nível vibracional do primeiro estado excitado, S_1 , para o estado fundamental, S_0 . O espectro de excitação representa a intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda da luz de excitação.^[85]

Nas figuras 36 a 39, observa-se que os espectros de excitação coincidem com os espectros de absorção permitindo concluir que a luz emitida é oriunda do estado excitado singlete, não possuindo contribuição de transferência de carga nem de outro estado excitado. Os espectros de fluorescência (emissão) mostram uma imagem no espelho relativamente ao espectro de absorção, sendo o máximo de emissão em torno de 539 nm, para todos os BODIPY's à exceção do Bodipy-OH que apresenta o seu máximo de emissão a 533 nm. Isto representa um reduzido desvio de Stokes, o que implica que os níveis vibracionais se encontram espaçados de um modo idêntico no estado fundamental e no estado excitado.

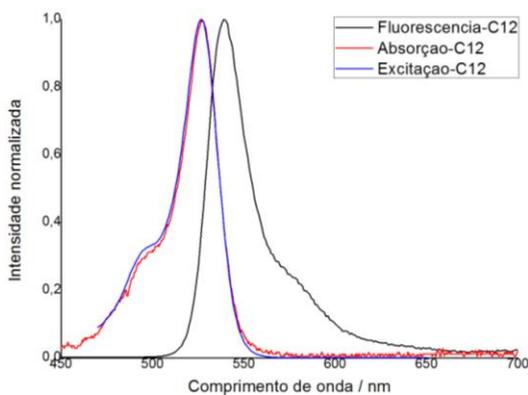


Figura 36: Espectros normalizados para o Bodipy-C12, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul).

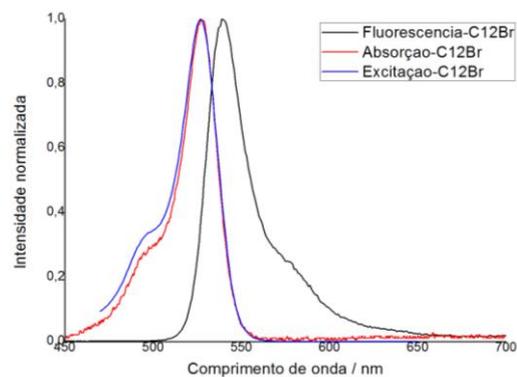


Figura 37: Espectros normalizados para o Bodipy-C12Br, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul).

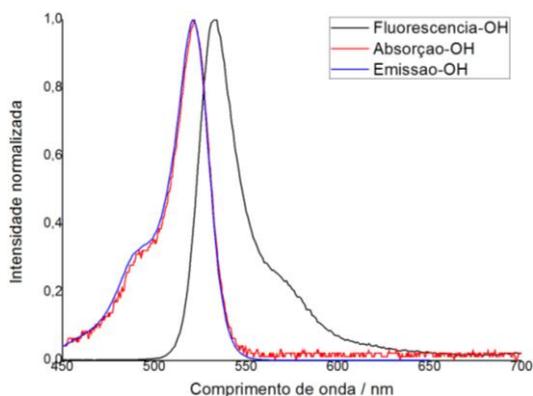


Figura 38: Espectros normalizados para o BODIPY-OH, em etanol. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul).

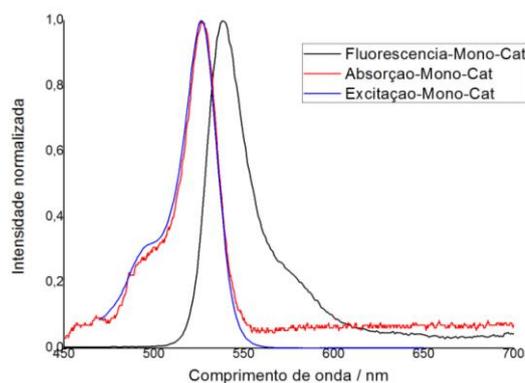
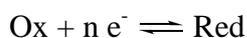


Figura 39: Espectros normalizados para o BODIPY-Mono-Catiónico, em tolueno. Fluorescência (curva a preto); absorção (curva a vermelho); excitação (curva a azul).

O estudo das propriedades electroquímicas de um composto químico permite obter informações bastante relevantes à cerca do seu comportamento *redox*, tanto a nível do comportamento termodinâmico, como a nível do comportamento cinético. No caso de compostos fotoactivos permite obter valores absolutos de energias HOMO e LUMO, as quais são importantes para a caracterização do seu estado excitado. Nos compostos utilizados para aplicação em células solares orgânicas, é de extrema importância obter os potenciais de oxidação e redução, pois é a partir do estado excitado que ocorre a transferência de electrões. A reversibilidade dos processos de oxidação e redução é também importante, pois permite prever a estabilidade do composto como sensibilizador de células solares orgânicas.

A voltametria cíclica consiste num varrimento de potencial de um eléctrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução, medindo assim a corrente contínua resultante, relativamente a um eléctrodo de referência. Isto permite obter um voltamograma que fornece

informações sobre os potenciais de oxidação e redução e a sua reversibilidade. As reacções que ocorrem são, a redução das espécies oxidadas (Ox) e, a oxidação das espécies reduzidas (Red), através da transferência de um determinado número de electrões (n).



A seta dupla significa reversibilidade química, ou seja, a forma oxidada da espécie em solução pode ser regenerada a partir da forma reduzida. Isto significa que o produto é estável na escala temporal da experiência voltamétrica. Após a inversão do potencial, ocorre a observação para a reacção inversa.

Para aumentar a condutividade eléctrica, por vezes, é adicionado um electrólito à solução. Também é possível adicionar um padrão interno para calibração. Quando se usam compostos orgânicos e solventes orgânicos, o electrólito utilizado é um sal de tetra-alquilamónio e o padrão interno usual é o ferroceno.

Os voltamogramas cíclicos foram realizados para o Bodipy-C12, Bodipy-C12Br e Bodipy-Mono-Catiónico em soluções de 1,2-dicloroetano desoxigenado contendo 0,1 M de tetrafluoroborato de tetrabutílamónio (TBATFB) a uma velocidade de varrimento de 0,5 mV.s⁻¹ e utilizando ferroceno como padrão interno de referência. Os voltamogramas cíclicos obtidos para os BODIPY's apresentam características semelhantes, figuras 40 a 42.

Não foram realizados testes de voltametria cíclica ao Bodipy-OH, devido ao facto de este apresentar reduzida solubilidade, não sendo solúvel em 1,2-dicloroetano, nem ao Bodipy-Catiónico, por este não estar completamente puro.

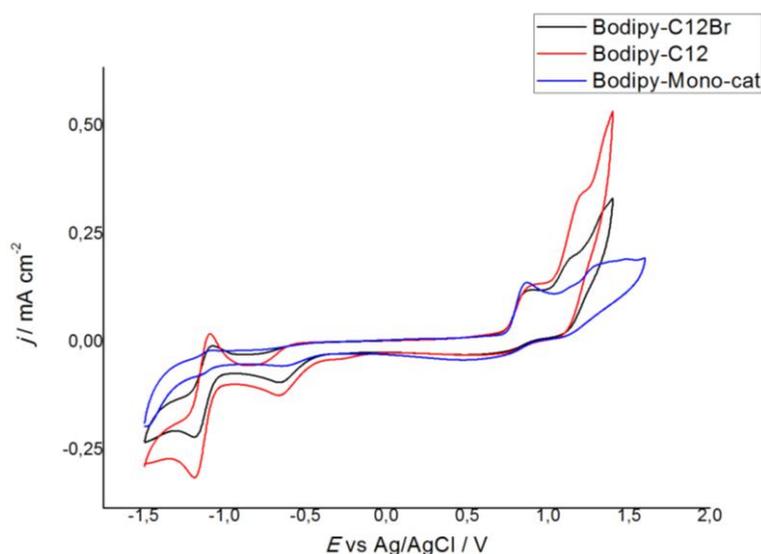


Figura 40: Voltamogramas cíclicos sem ferroceno, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, contendo $\sim 1 \text{ mM}$ de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul).

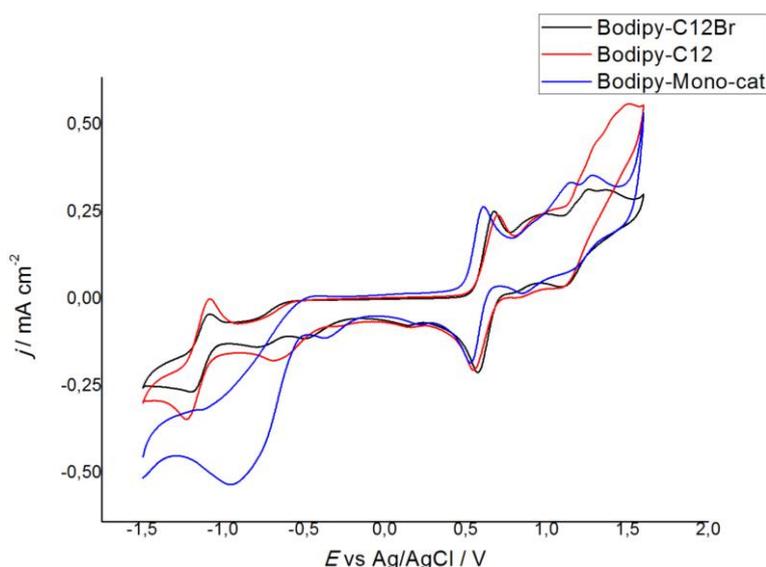


Figura 41: Voltamogramas cíclicos com 1mM de ferroceno, 1º varrimento, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, contendo $\sim 1 \text{ mM}$ de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul).

O ferroceno é utilizado como um mediador de electrões, facilitando assim a sua mobilidade. Entre os voltamogramas cíclicos obtidos com e sem ferroceno, figuras 40 e 41, observa-se uma ligeira diferença entre os picos, este facto deve-se à interacção entre o ferroceno e o composto. Comparando o primeiro e segundo varrimento, figuras 41 e 42, é de salientar que existe uma pequena diferença entre os voltamogramas, o que significa que a redução não é completamente reversível.

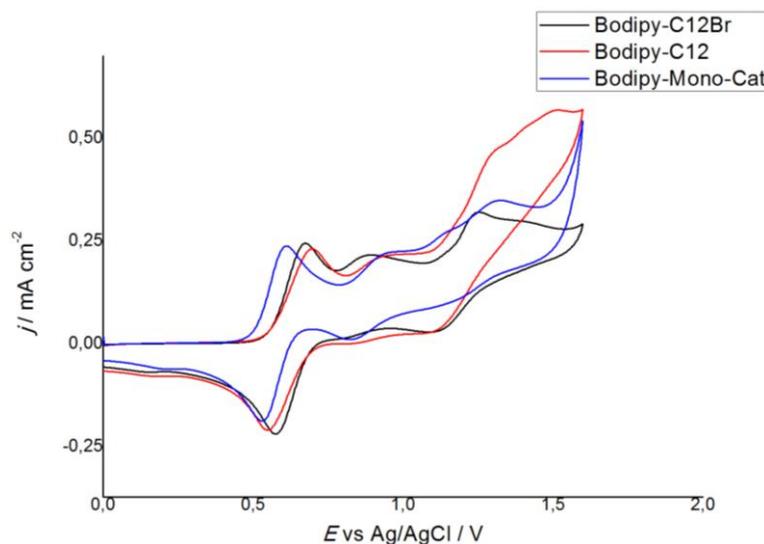


Figura 42: Voltamogramas cíclicos com 1mM de ferroceno, 2º varrimento, registado com GCE em meio desoxigenado de 0,1 M de TBATFB em dicloroetano a uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, contendo $\sim 1 \text{ mM}$ de Bodipy. Bodipy-C12Br (voltamograma a preto), Bodipy-C12 (voltamograma a vermelho), e BODIPY-Mono-Catiónico (voltamograma a azul).

Os resultados obtidos para a HOMO e LUMO, no caso do primeiro varrimento com ferroceno e sem ferroceno, apresentaram-se bastante semelhantes, pelo que, apenas se apresentam os resultados para o primeiro varrimento com ferroceno.

Os potenciais *redox* representados na tabelas 6 apresentam valores de potenciais de oxidação entre 1,184 e 1,246 V. Os valores de potencial de redução variam entre -1,110 e -1,157 V. Devido ao facto de os picos dos voltamogramas não serem bem perceptíveis, estes valores de HOMO e LUMO são preliminares.

Os valores de potencial de redução, tanto no primeiro, como no segundo varrimento, mantêm-se constantes. Por outro lado, os valores de potencial de oxidação sofrem uma ligeira alteração, tabela 7, variando entre 1,188 e 1,229 V. Isto confirma que a reacção não é completamente reversível.

Tabela 6: Valores de potencial de oxidação/redução e correspondente afinidade electrónica (E_a), potencial de ionização (I_p) e energia gap (E_g) extraídos a partir de voltametria cíclica. Com ferroceno, 1º varrimento.

Composto	E_{red} / V	$-E_a$ (E_{LUMO}) / eV	E_{ox} / V	$-I_p$ (E_{HOMO})/ eV	E_g / eV
Bodipy-C12	-1,157	-3,243	1,207	-5,607	2,364
Bodipy-C12Br	-1,130	-3,270	1,184	-5,584	2,314
Bodipy-Mono-Catiónico	-1,110	-3,290	1,246	-5,646	2,356

Tabela 7: Valores de potencial de oxidação/redução e correspondente afinidade electrónica (E_a), potencial de ionização (I_p) e energia gap (E_g) extraídos a partir de voltametria cíclica. Com ferroceno, 2º varrimento.

Composto	E_{red} / V	$-E_a$ (E_{LUMO}) / eV	E_{ox} / V	$-I_p$ (E_{HOMO})/ eV	E_g / eV
Bodipy-C12	-1,157	-3,243	1,210	-5,610	2,367
Bodipy-C12 Br	-1,130	-3,270	1,188	-5,588	2,318
Bodipy-Mono-Catiónico	-1,110	-3,290	1,229	-5,629	2,339

3.3 Estudo da aplicação de BODIPY's em células solares orgânicas

A utilização de células solares de heterojunção dispersa, BHS, é de elevado interesse, devido essencialmente ao seu reduzido custo de fabrico, ao seu diminuto peso e à flexibilidade dos dispositivos fotovoltaicos.

Neste trabalho, pretendeu-se adicionar cadeias alquílicas longas e catiónicas ao núcleo do BODIPY. A utilização destes tipos de cadeias na preparação de células solares podem induzir a formação de aglomerados, fases cristalinas sólidas ou líquidas ordenadas. Para além disto, a presença de cadeias alquílicas hidrofóbicas podem originar uma diminuição da recombinação entre os electrões injectados e o electrólito.^{[86][79]}

Os BODIPY's sintetizados utilizados nestes estudos para células solares orgânicas possuem baixos pontos de fusão. Foram estudados os seguintes BODIPY's: o Bodipy-C12, o Bodipy-C12Br e o Bodipy-Mono-Catiónico, as suas características fotofísicas encontram-se na tabela 5.

Como mencionado no capítulo 1, as células solares orgânicas de camada fina são caracterizadas pelo facto de possuírem três interfaces: eléctrodo/dador, dador/aceitador, e

aceitador/eléctrodo.^[87] As moléculas que apresentam função de doar electrões caracterizam-se pela presença de electrões π . Estes electrões podem ser excitados ocorrendo uma mudança de energia de HOMO para LUMO, denominando-se por, transição π - π . A energia que é necessária para que ocorra esta transição é o que determina o comprimento de onda máximo que pode ser convertida em energia eléctrica. A diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO do dador e aceitador está directamente relacionada com a força electromotriz do dispositivo.^{[88][89]}

Para a construção de um dispositivo solar orgânico devem ser tomados em consideração os seguintes factores: a banda de absorção deve ser larga e forte na região do visível e infravermelho próximo, de modo a coincidir com o espectro solar, aumentando assim J_{sc} ; os níveis de energia LUMO e HOMO devem ser adequados, de modo a facilitar a dissociação de excitões na interface dador/aceitador, e assim, atingir V_{oc} mais elevados; elevada mobilidade dos portadores de carga para melhorar a eficiência de transporte de carga aumentando FF dos dispositivos; elevada solubilidade para processamento de soluções no fabrico de células BHS; e optimização da morfologia e separação de fases em nanoescala da mistura de camada activa que vão influenciar J_{sc} , V_{oc} e FF.

A situação que se deseja para que ocorra separação de carga em células BHS é, uma situação na qual a energia LUMO do dador é superior à energia LUMO do aceitador e a energia HOMO do dador é maior que a energia HOMO do aceitador.

Nas tabelas 6 e 7 apresentam-se as energias HOMO e LUMO dos compostos sintetizados utilizados para preparar os dispositivos solares. Na literatura é possível obter estes mesmos valores para o PCBM, composto utilizado juntamente com os BODIPY's para preparar a camada activa, e são eles, para a energia LUMO, -3,7 eV e para a energia HOMO, -6,1 eV.^[90] Através destes resultados pode-se concluir que as energias de orbital fronteira dos três BODIPY's são favoráveis para a aplicação destes compostos como dadores em células solares orgânica, uma vez que, as suas energias de HOMO e LUMO se encontram acima das energias HOMO e LUMO do material aceitador, o PCBM, figura 43.

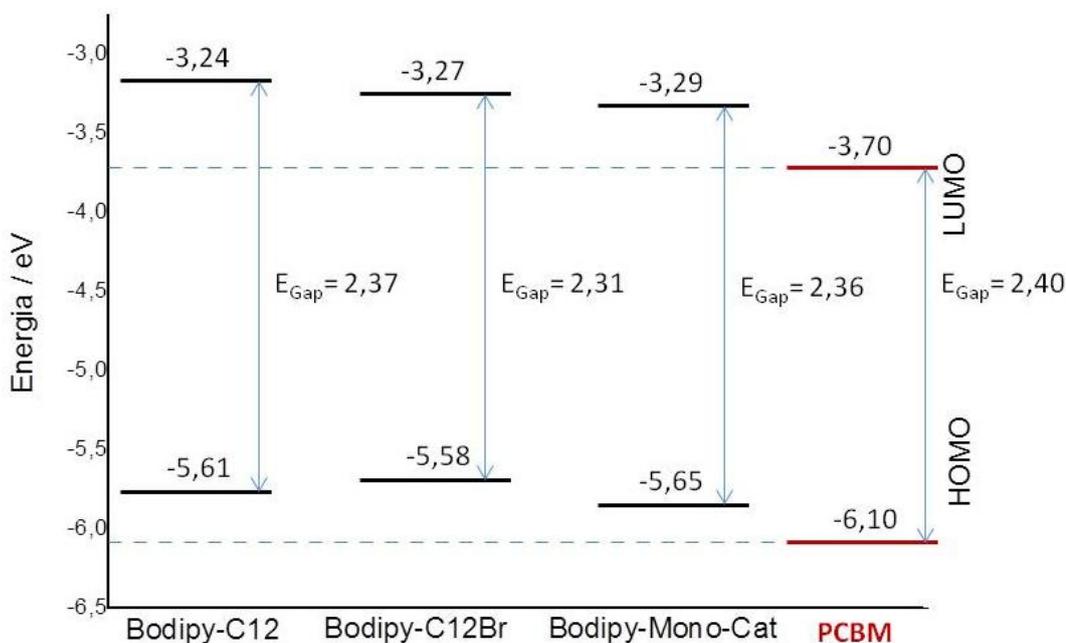


Figura 43: Energia das orbitais de fronteira para os compostos utilizados nas células solares, BODIPY's e PCBM.

A construção de uma célula solar orgânica consiste numa sequência de várias camadas sobrepostas, figura 44. A preparação dos dispositivos consiste no revestimento de um substrato de vidro com um eléctrodo transparente, usualmente ITO, correspondendo ao ânodo, de seguida é revestido com uma camada de PEDOT:PSS, um polímero condutor. A camada activa consiste numa mistura entre os compostos dadores, os BODIPY's, e o composto aceitador, o PCBM, e é aplicada sobre a camada PEDOT:PSS de modo a revestir o dispositivo por acção de rotação. Finalmente um eléctrodo de metal, usualmente alumínio, é aplicado por deposição térmica sob vácuo, correspondendo ao cátodo.

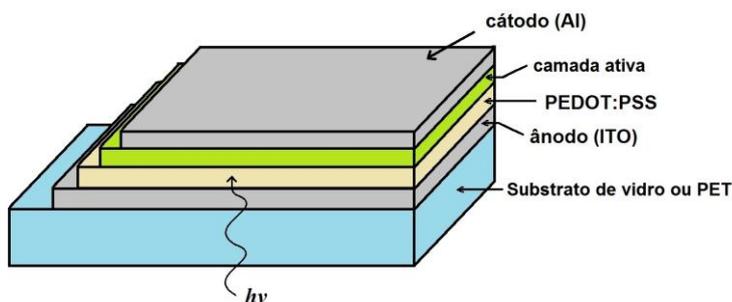


Figura 44: Estrutura de uma célula BHS.

Neste estudo foram construídos vários dispositivos utilizando substratos de vidro, seguido de ITO coberto com uma camada de PEDOT:PSS, aplicação da camada activa e

finalmente deposição de alumínio. A camada activa sofreu variações de proporções de BODIPY/PCBM, razão de 1:1, figura 45, razão de 2:1, figura 47, e razão de 1:2, figura 49. Estas misturas foram preparadas a partir de soluções com 1,2-diclorobenzeno. A aplicação da camada de PEDOT:PSS foi realizada através de centrifugação a 1800 rpm durante 50 segundos e permaneceu em secagem durante 10 minutos a uma temperatura de 120 °C. A camada activa foi depositada com centrifugação a 1200 rpm durante 60 segundos, seguida por secagem em vácuo.

Os dispositivos solares foram preparados e caracterizados por curvas de tensão corrente, figuras 46, 48 e 50, sob iluminação de luz a 64 mW.cm⁻². As respostas fotovoltaicas encontram-se nas tabelas 8, 9 e 10. A partir das curvas de tensão-corrente foi possível determinar os valores de tensão de circuito aberto, V_{oc} , corrente de curto-circuito, J_{sc} , eficiência de conversão de energia, PCE e factor de preenchimento, FF.

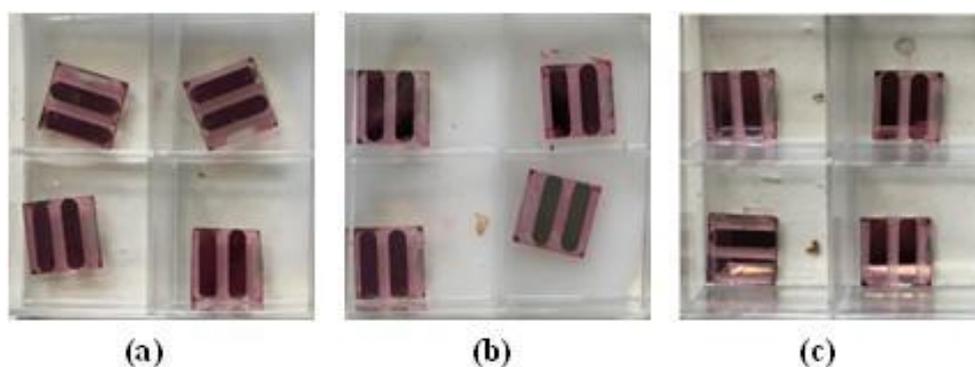


Figura 45: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:1 de centro activo e PCBM, com 16 mm² de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12Br; (b) centro activo Bodipy-C12; e (c) centro activo BODIPY-Mono-Catiónico.

Analisando os resultados obtidos pelas células solares construídas com uma razão de BODIPY/PCBM de 1:1, tabela 8, observa-se que os valores de V_{oc} variam entre 0,183 V e 0,500 V e os valores de J_{sc} variam entre -0,0182 mA e -0,0311 mA para as células que apresentavam Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br respectivamente. Isto deu origem a factores de preenchimento (FF) de 0,353 para o centro activo Bodipy-C12 e 0,277 para o centro activo Bodipy-C12Br, e consequentemente eficiências na ordem de 0,0011 e 0,0041 %. No caso das células testadas com Bodipy-Mono-Catiónico, estas formaram aglomerados, o que provavelmente originou uma diminuição da recombinação entre os electrões injectados e o electrólito, o que deu origem a curto-circuito na célula, $V_{oc} = 0$ V.

Tabela 8: Resultados das células solares orgânicas de razão 1:1 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2} .

	Voc (V)	Jsc (mA)	PCE (%)	FF
Bodipy-C12Br	0,500	-0,0311	0,0041	0,277
Bodipy-C12	0,183	-0,0182	0,0011	0,353
Bodipy-Mono-Catiónico	0,000	-0,0250	-	-

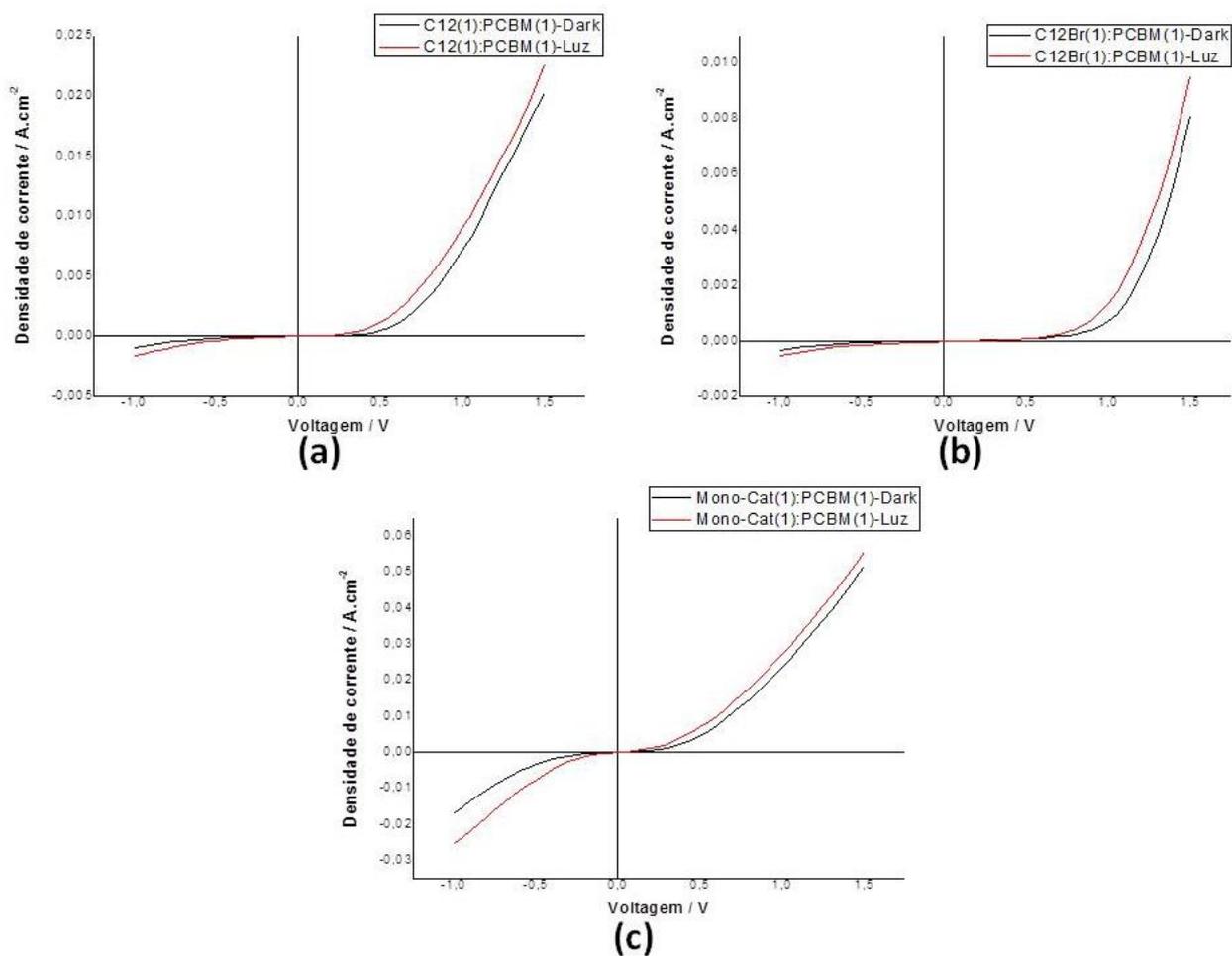


Figura 46: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:1 de centro activo e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm^{-2} , linha a vermelho. (a) centro activo Bodipy-C12; (b) centro activo Bodipy-C12Br; e (c) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.

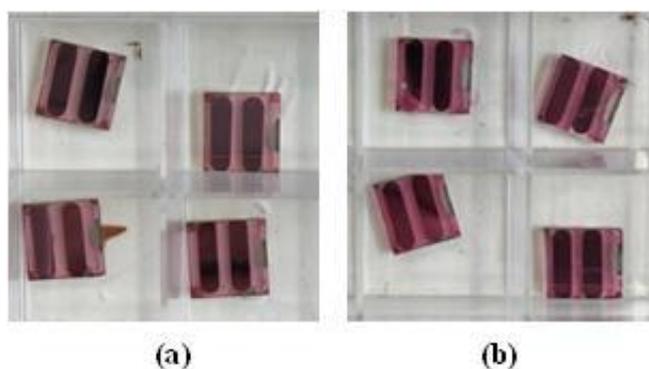


Figura 47: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 2:1 de centro activo e PCBM, com 16 mm^2 de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12; (b) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.

Ao alterar a razão da camada activa para uma razão de BODIPY/PCBM de 2:1, tabela 9, observa-se uma diminuição dos valores de V_{oc} e J_{sc} para 0,075 V e -0,0073 mA para as células constituídas por Bodipy-C12, que corresponde a um aumento de FF para 0,378 e nomeadamente, uma diminuição da eficiência para 0,0002 %. As células testadas com Bodipy-Mono-Catiónico/PCBM numa razão de 2:1, formaram novamente aglomerados, mas desta vez, em menor quantidade. Estas células voltaram a não apresentar bons resultados, tendo novamente apresentado um comportamento de curto-circuito.

Tabela 9: Resultados das células solares orgânicas de razão 2:1 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2} .

	Voc (V)	Jsc (mA)	PCE (%)	FF
Bodipy-C12	0,075	-0,0073	0,0002	0,378
Bodipy-Mono-Catiónico	0,000	-0,0109	-	-

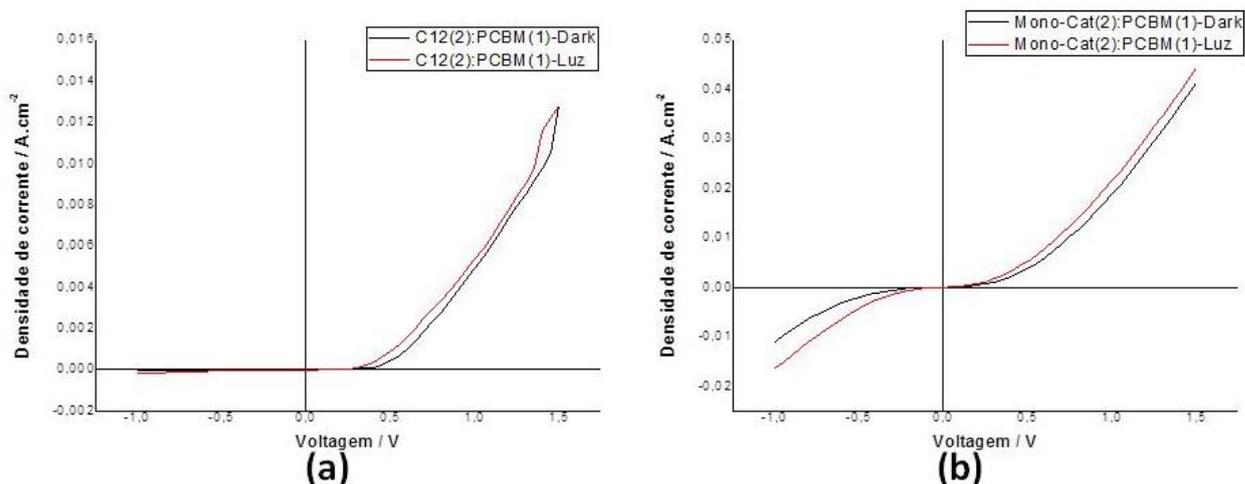


Figura 48: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 2:1 de centro activo e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm^{-2} , linha a vermelho. (a) centro activo Bodipy-C12; e (b) centro activo Bodipy-Mono-Catiónico.



Figura 49: Células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:2 de centro activo e PCBM, com 16 mm^2 de área activa. (a) centro activo Bodipy-C12Br.

Por fim, os últimos testes realizados utilizaram uma razão de Bodipy-C12Br/PCBM de 1:2. A tabela 10, apresenta os valores de V_{oc} que aumentaram de $0,500 \text{ V}$ para $0,675 \text{ V}$ e os valores de J_{sc} que diminuíram de $-0,0311 \text{ mA}$ para $-0,0426 \text{ mA}$. Tendo em conta que os valores de FF dependem do formato das curvas, há uma ligeira diminuição do seu valor, passando de $0,277$ para $0,248$. Por fim, como a eficiência é proporcional à tensão de circuito aberto, há um aumento deste parâmetro de $0,0041 \%$ para $0,0075 \%$.

Tabela 10: Resultados das células solares orgânicas de razão 1:2 de centro activo e PCBM sob iluminação de luz branca a 64 mW.cm^{-2} .

	Voc (V)	Jsc (mA)	PCE (%)	FF
Bodipy-C12Br	0,675	-0,0426	0,0075	0,248

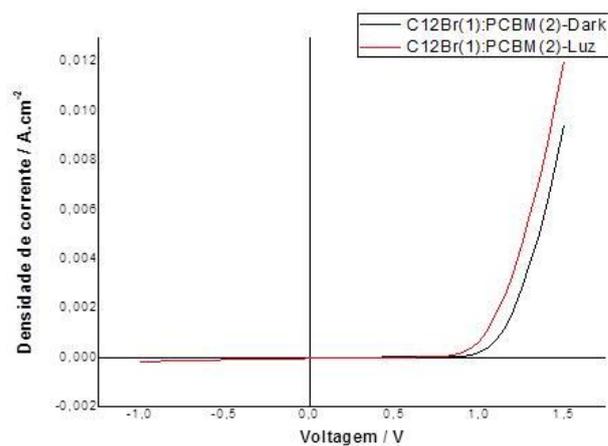


Figura 50: Curvas de tensão-corrente para as células solares orgânicas construídas com uma razão de 1:2 de centro activo Bodipy-C12Br e PCBM. Experiência no escuro, linha a preto; experiência sob iluminação de luz a 64 mW.cm^{-2} , linha a vermelho.

Em geral, as células revelam alguma resposta ao varrimento de potencial, à excepção das células construídas utilizando Bodipy-Mono-Catiónico. Apesar de estes resultados não apresentarem eficiências muito grandes, experimentos futuros devem ser realizados de modo a otimizar estes sistemas, como por exemplo, alteração nas proporções de dador-aceitador, incluído a adição do dador F8T2, controlo da espessura da camada activa ou tratamento térmico dos dispositivos.^{[91][92]}

Capítulo 4: Conclusões

O principal objectivo deste estudo foi sintetizar novos derivados de BODIPY contendo longas cadeias alquílicas e catiónicas, com o intuito de aplicação em células solares orgânicas.

Inicialmente foram preparados três aldeídos, e juntamente com o aldeído de partida, todos foram caracterizados. Os aldeídos sintetizados possuíam cadeias alquílicas de doze carbonos, variando entre si, no final das cadeias, onde um apresentava átomos de bromo ou grupos de brometo de trietilamónio.

A ligação das cadeias alquílicas ao *3,5-dihydroxybenzaldehyde* permitiu a solubilidade destes compostos numa vasta gama de solventes orgânicos, o que é importante para futuras aplicações. Em contraste, o aldeído que possuía brometo de trietilamónio tornou-se praticamente insolúvel em solventes orgânicos.

A substituição das cadeias alquílicas originou um aumento do ponto de fusão, novamente, excepção ao Ald-Catiónico que degrada a temperaturas superiores a 110 °C. O estudo do Ald-OH deveria ser realizado com mais detalhe no futuro de modo a determinar realmente a existência de formas polimórficas.

A partir dos aldeídos anteriores foi possível sintetizar derivados de BODIPY's com cadeias longas alquílicas. A partir do Bodipy-C12Br, foi possível obter BODIPY's de cadeias longas alquílicas catiónicas. Assim sendo, foi possível sintetizar cinco novos BODIPY's, no entanto, apenas quatro foram devidamente caracterizados, pois o Bodipy-Catiónico não foi possível de purificar no tempo deste trabalho experimental.

O Bodipy-OH, tal como o seu precursor, Ald-OH, apresenta uma menor solubilidade em solventes orgânicos. Todos os outros são altamente solúveis.

Dos quatro BODIPY's caracterizados, três apresentavam-se líquidos à temperatura ambiente, apenas o Bodipy-OH se apresentava sólido. Isto permite concluir que a introdução de cadeias longas alquílicas originam derivados de BODIPY's de baixo ponto de fusão. A caracterização fotofísica permitiu concluir que os BODIPY's sintetizados apresentam propriedades bastante promissoras para a aplicação em células solares, tais como, absorção e emissão dos espectros numa região adequada do espectro, elevados coeficientes de absorção molar, bem como elevados rendimentos quânticos de fluorescência, boa solubilidade e foto-estabilidade.

Para a construção das células solares orgânicas foram escolhidos os três BODIPY's mais solúveis, Bodipy-C12, Bodipy-C12Br e Bodipy-Mono-Catiónico. Estes compostos actuaram como dadores de electrões. Como aceitador de electrões utilizou-se o PCBM. Assim as células foram testadas a nível da capacidade de produção de energia a partir da absorção de luz solar.

Apesar dos baixos rendimentos de conversão de luz em energia dos dispositivos solares, utilizando Bodipy-C12 e Bodipy-C12Br, estes não eram nulos. Através de processos de optimização, tais como: alterações das proporções de dador-aceitador; reforço da camada activa com a incorporação do polímero F8T2; controlo da espessura da camada activa e tratamento térmico dos dispositivos, será possível atingir resultados mais elevados.

No caso do Bodipy-Mono-Catiónico, os resultados relativamente ao rendimento de conversão de luz foram nulos, isto deve-se provavelmente ao facto de a mistura da camada activa formar aglomerados, originando uma diminuição entre a recombinação dos electrões injectados e do electrólito. Porém mais estudos, nomeadamente em solventes polares próticos, são necessários para esclarecer este assunto.

Para além da aplicação destes compostos em células solares orgânicas, poderão ainda ser utilizados em estudos para marcadores biológicos e celulares.

Capítulo 5: Secção Experimental

5.1 Solventes e Reagentes

Todos os solventes utilizados (DCM, etanol, n-hexano, metanol) foram fornecidos pelo armazém do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, provenientes do fornecedor José Manuel Gomes dos Santos, *Lda*. O THF estabilizado com ~300 ppm de BHT foi adquirido no fornecedor *Panreac ITW Companies*, e o éter de petróleo foi adquirido à *Merck*. Os solventes foram destilados e posteriormente secos através de passagem em coluna de alumina neutra.

Para a síntese os aldeídos utilizaram-se os seguintes reagentes: butanona, vendida pela *Merck* com uma pureza de 99,5 %, que foi destilada e seca previamente antes da utilização por passagem em coluna de alumina; o carbonato de potássio, com uma pureza superior a 99 %; o *3,5-dihydroxybenzaldehyde*, com pureza de 98 %; o 1,12-dibromododecano, apresentado uma pureza de 98 %; o 1-bromododecano, cuja pureza é de 97 %, vendidos pela *Aldrich Inc.*; e trietilamina, vendida pela *Riedel-de Haën* com uma pureza de 99 %, destilada e seca por passagem em coluna de alumina neutra.

Para a síntese de BODIPY's utilizaram-se os seguintes reagentes: o 3-etil-2,4-dimetilpirrole, com uma pureza de 97 %; o DDQ, com uma pureza de 98 %; a N,N-diisopropiletilamina, com uma pureza de 99,5 %; o eterato de trifluoreto de boro, vendidos pela *Aldrich Inc.*; o TFA, vendido pela *Acros Organics* com uma pureza de 99 %; o acetronitrilo para HPLC, vendido pela *Carlo Erba Reagents*; e novamente a trietilamina.

Para a realização dos estudos de RMN, utilizou-se clorofórmio deuterado, com 99,8 % de átomos de hidrogénio deuterados, dimetil sulfóxido, com 99,9 % de átomos de hidrogénio deuterados e óxido de deutério, com 99,9 % de átomos de hidrogénio deuterados, vendidos pela *Aldrich Inc.*. Para os estudos fotofísicos usou-se tolueno para HPLC, vendido pela *Merck* extra puro, etanol para HPLC, vendido pela *Carlo Erba Reagents* e rodamina 6G com ~ 95 % de pureza, vendida pela *Aldrich Inc.*. Nos estudos de voltametria cíclica foram utilizados ferroceno e TBATFB puros, vendidos pela *Fluka*. Para a preparação das células solares orgânicas utilizou-se ITO, PCBM, com uma pureza de 99,5 %, vendido pela *Solenne*, PEDOT-PSS (*CLEVIOS™ P VP AI 4083*), vendido pela *Heraeus*, e 1,2-diclorobenzeno, com uma pureza superior a 99 %, vendida pela *Acros Organics*.

5.2 Instrumentação

5.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção em UV-Vis foram adquiridos através do espectrofotómetro *Ocean Optics USB4000* e do espectrofotómetro *Jasco V530* de duplo feixe de UV/Vis, usando uma célula de quartzo com 1 cm de largura. Os espectros foram conseguidos contra a referência do solvente.

5.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H , ^{19}F e *COSY* foram realizados no espectrómetro *Bruker AVANCE 400* MHz do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os desvios químicos (δ) apresentam-se descritos em partes por milhão, as constantes de acoplamento apresentam-se em hertz e, como padrão interno foi utilizado tetrametilsilano, TMS. O solvente utilizado foi, clorofórmio deuterado, exceto quando devidamente referenciado.

5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de infravermelho adquiridos foram registados à temperatura ambiente através de um espectrofotómetro, *Thermo Scientific, Nicolet 380 FT-IR*, utilizando amostragem directa por reflectância total atenuada (ATR) através do aparelho *Smart Orbit Diamond 30000-200* cm^{-1} . Para cada espectro foram realizados 64 varrimentos cuja resolução foi de 4 cm^{-1} , sendo posteriormente, tratados os dados no programa *Omnice 32*.

5.2.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para a obtenção das curvas de aquecimento/arrefecimento foi utilizado um DSC com compensação de potência, *Perkin-Elmer Pyris 1*, utilizando-se como gás de purga, um fluxo de azoto de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A calibração de temperatura foi realizada utilizando materiais de referência certificados, bifenilo (*CRMLGC 2610*, $T_{\text{fus}} = 68,93 \pm 0,03 \text{ }^\circ\text{C}$), índio (*Perkin-Elmer*, $x = 99,99 \%$, $T_{\text{fus}} = 156,60 \text{ }^\circ\text{C}$) e cafeína (substância de calibração *Mettler Toledo*, ME 18 872, $T_{\text{fus}} = 235,6 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$). A calibração de entalpia foi efectuada com índio ($\Delta_{\text{fus}}H = 3286 \pm 13 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$).^{[93][94]}

O programa para a análise das curvas de DSC foi o *Pyris Thermal Analys System*. As cápsulas utilizadas apresentavam uma capacidade de $30 \mu\text{l}$. As amostras foram submetidas a

ciclos de aquecimento/arrefecimento entre 25 a 75 ou 170 °C com uma velocidade de varrimento de 10 °C.min⁻¹. Como material de referência utilizou-se uma célula de alumínio vazia.

5.2.5 Medidas fotofísicas do estado estacionário

Os estudos de fluorescência do estado estacionário foram realizados utilizando um espectrómetro *Horiba-Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3-22*, utilizando uma célula de quartzo de 4 faces transparentes com 1 cm de largura. Os espectros de fluorescência foram feitos, usando soluções diluídas e corrigidos automaticamente em função do comprimento de onda do sistema.

Os rendimentos quânticos de luminescência foram determinados utilizando rodamina 6G (ϕ_F (470 – 555 nm) = 0,88) em etanol como referência.^[95]

$$\frac{\phi F (amostra)}{\phi F (referência)} = \frac{\text{área (amostra)}}{\text{área (referência)}} + \frac{\text{Abs (referência)}}{\text{Abs (amostra)}} + \frac{n^2(amostra)}{n^2(referência)} \quad \text{Equação 4}$$

5.2.6 Voltametria cíclica

As experiências de voltametria cíclica foram executadas com um *Instruments Electrochemical Analyzer*, a uma velocidade de varrimento de 50 mV.s⁻¹, utilizando uma configuração de três electrodos: eléctrodo de trabalho, carbono vítreo, electrodo de referência, Ag/AgCl, e contra eléctrodo, fio de platina. Como padrão interno, foi utilizado o ferroceno. Os estudos foram realizados em 1,2-dicloroetano desoxigenado contendo 0,1 M de TBATFB como electrólito. As energias de orbitais de fronteira foram calculadas a partir dos dados da voltametria cíclica utilizando as correlações de Bredas, expressas por:^[96]

$$E^{HOMO} = -e[E^{ox} + 4,4] \quad \text{Equação 5}$$

$$E^{LUMO} = -e[E^{red} + 4,4] \quad \text{Equação 6}$$

5.2.7 Preparação das células fotovoltaicas e medições de voltagem-corrente

Para a preparação das camadas activas, dissolveram-se os Bodipy's e o PCBM em 1,2-diclorobenzeno, e agitou-se durante aproximadamente 2 horas à temperatura de 60 °C.

Na preparação das células, revestiram-se substratos de vidro com óxido de índio-estanho, ITO, sendo posteriormente limpas com acetona e 2-propanol e secas com ar

comprimido. De seguida, os slides foram revestidos com uma camada de PEDOT-PSS com centrifugação a 1800 rpm durante 50 segundos. Deixaram-se secar os slides no escuro a uma temperatura de 120 °C durante 10 minutos. A camada activa foi depositada com centrifugação a 1200 rpm durante 60 segundos, figura 51. Deixaram-se os slides a secar em vácuo seguido da deposição térmica de alumínio sob vácuo, figura 52. As áreas activas dos células são de 16 mm².

As medições de tensão-corrente foram realizadas usando uma fonte de medição *K2400*, tanto no escuro quer sob iluminação, utilizando um simulador solar *Oriel*. O poder do simulador solar foi determinado utilizando uma célula solar de silício calibrada. A resposta espectral de cada célula foi determinada combinando uma fonte de luz (lâmpada de halogéneo) e um monocromador. O sistema foi calibrado utilizando um fotodíodo de silício.

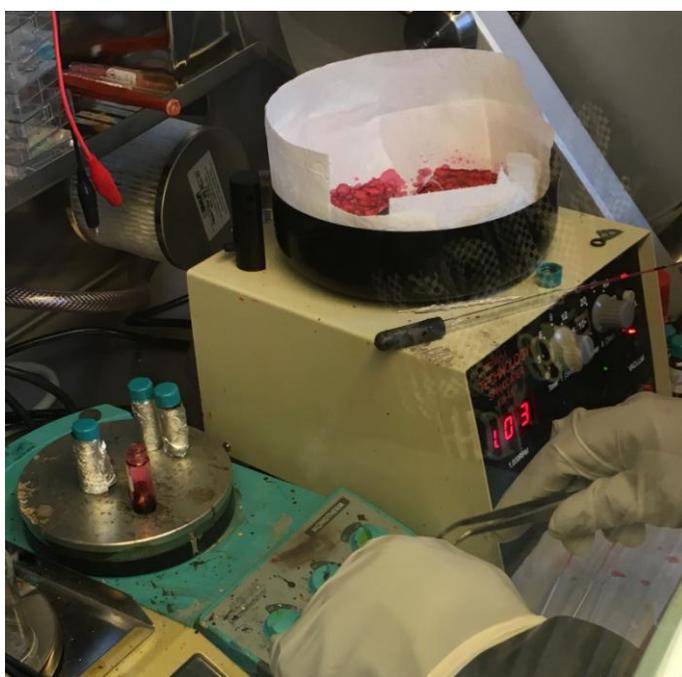


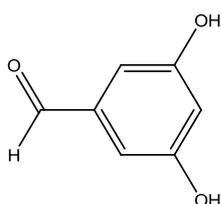
Figura 51: Aplicação da camada activa nos slides (spin-coating).



Figura 52: Deposição térmica de alumínio sob vácuo nos slides.

5.3 Métodos de síntese de aldeídos

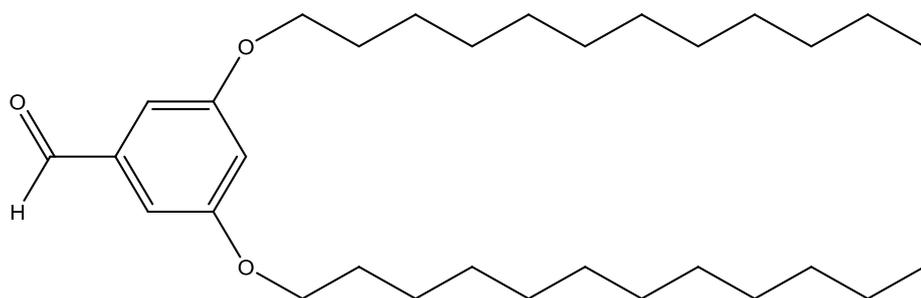
5.3.1 Composto (1) - Ald-OH



O Ald-OH, *3,5-dihydroxybenzaldehyde*, foi adquirido à *Aldrich Inc.* e corresponde ao composto (1).

O ^1H -RMN foi apresentado na página 26, DSC na página 30 e o FTIR-ATR na página 32.

5.3.2 Composto (2) - Ald-C12

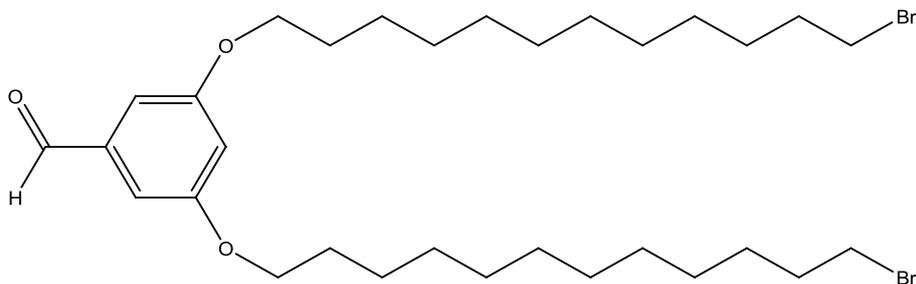


Para a síntese do Ald-C12 utilizou-se um balão de fundo redondo de 500 ml, no qual se adicionou 40 ml de butatona, previamente desoxigenada com fluxo de azoto durante 30 minutos, 0,507 g ($3,67 \times 10^{-3}$ mol) de *3,5-dihydroxybenzaldehyde* e 5,020 g ($3,63 \times 10^{-2}$ mol, 9,89 equivalentes) de carbonato de potássio. A mistura permaneceu em agitação e com temperatura até atingir os 80 °C. Ao atingir os 80 °C, adicionou-se 6,013 g ($2,41 \times 10^{-2}$ mol, 6,57 equivalentes) de 1-bromododecano e deixou-se a reagir por 22 horas e 20 minutos a 83 °C. A reacção foi controlada através de TLC utilizando-se como eluente DCM e n-hexano numa razão de 1:1.

No final da reacção, procedeu-se à filtração tendo-se adicionado aproximadamente 100 ml de DCM para facilitar a filtragem. Realizou-se uma evaporação, no evaporador rotativo, para remover o DCM em excesso e a butanona. Posteriormente fez-se uma lavagem para remoção do bromo por extração com DCM e lavando a fase orgânica com H₂O destilada e uma solução saturada de NaCl, alternadamente. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e posteriormente realizou-se nova evaporação para remoção do excesso de solvente. Por fim, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes fases obtidas na fase orgânica, onde se utilizou como eluente inicial n-hexano, sendo posteriormente adicionando DCM até atingir uma razão de 1:2, respectivamente. Foi obtida uma fracção, composto (2), sobre a qual se realizou evaporação e levou-se a precipitar com etanol. Filtrou-se e obtiveram-se 0,735 g que corresponde a um rendimento de 42 %.

O ¹H-RMN foi apresentado na página 26, DSC na página 30 e o FTIR-ATR na página 32.

5.3.3 Composto (3) - Ald-C12Br

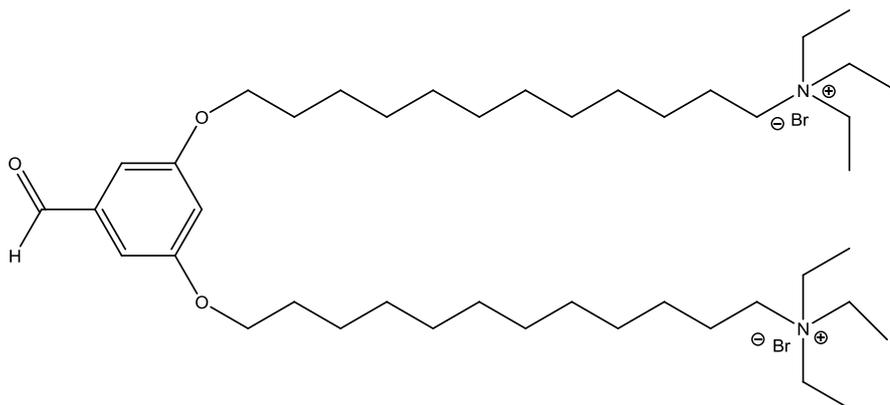


Para a síntese do Ald-C12Br utilizou-se um balão de fundo redondo de 500 ml, no qual se adicionou 40 ml de butatona, previamente desoxigenada com fluxo de azoto durante 30 minutos, 0,503 g ($3,64 \times 10^{-3}$ mol) de *3,5-dihydroxybenzaldehyde* e 5,075 g ($3,67 \times 10^{-2}$ mol, 10,08 equivalentes) de carbonato de potássio. A mistura permaneceu em agitação e com temperatura até atingir os 80 °C. Ao atingir os 80 °C, adicionou-se 8,060 g ($2,46 \times 10^{-2}$ mol, 6,74 equivalentes) de 1,12-dibromododecano e deixou-se a reagir por 23 horas a 82 °C. A reacção foi controlada através de TLC utilizando-se como eluente DCM e n-hexano numa razão de 1:1.

No final da reacção, procedeu-se à filtração tendo-se adicionado cerca de 100 ml de DCM para facilitar a filtragem. Realizou-se uma evaporação, para remover o DCM em excesso e a butanona. Posteriormente fez-se uma lavagem para remoção do bromo por extração com DCM e lavando a fase orgânica com H₂O destilada e uma solução saturada de NaCl, alternadamente. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e posteriormente evaporada para remoção do excesso de solvente. Por fim, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes fases obtidas na fase orgânica, onde se utilizou como eluente inicial n-hexano, sendo acrescentado progressivamente DCM até concluir a coluna com DCM, unicamente. Obteve-se uma fracção, composto (3), a qual se evaporou e se levou a precipitar com etanol. Filtrou-se e obtiveram-se 0,661 g que corresponde a um rendimento de 29 %.

O ¹H-RMN foi apresentado na página 26, COSY na página 27, DSC na página 30 e o FTIR-ATR na página 32.

5.3.4 Composto (4) - Ald-Catiónico



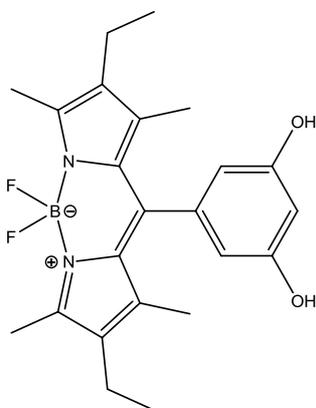
Para a síntese do Ald-Catiónico utilizou-se um balão de fundo redondo de 100 ml, ao qual se adicionou 0,099 g de Ald-C12Br ($1,565 \times 10^{-4}$ mol), anteriormente sintetizado, 0,350 ml de trietilamina ($2,511 \times 10^{-3}$ mol, 16,05 equivalentes) e 11 ml de DCM. A solução permaneceu em agitação a uma temperatura de 43 °C durante 44 horas. A reacção foi controlada através de TLC utilizando-se como eluente DCM.

No final da reacção, apenas havia sólido no balão, o qual foi lavado com DCM e H₂O destilada. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e posteriormente realizou-se uma evaporação para remoção do excesso de solvente. Por fim, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes fases obtidas na fase orgânica, onde se utilizou como eluente inicial DCM para remover o Ald-C12Br que não reagiu, seguido de uma mistura de H₂O/NaCl (aq/saturada)/acetonitrilo, numa razão de 1:1:8, para remover o produto desejado. Foi obtida uma fracção, composto (4), sobre a qual se realizou uma evaporação, tendo o composto precipitado no balão. Obtiveram-se 0,133 g que corresponde a um rendimento de 90 %.

O ¹H-RMN foi apresentado na página 28, DSC na página 30 e o FTIR-ATR na página 33.

5.4 Métodos de síntese de BODIPY's

5.4.1 Composto (5) - Bodipy-OH



Para a síntese do Bodipy-OH, utilizou-se um balão de fundo redondo de 500 ml, ao qual foi adicionado 0,296 g ($2,14 \times 10^{-3}$ mol) de Ald-OH, 200 ml de acetonitrilo, 5 ml de THF e 0,750 ml ($5,56 \times 10^{-3}$ mol, 2,6 equivalentes) de 3-etil-2,4-dimetilpirrole. A mistura ficou sob agitação num banho de gelo e com atmosfera de azoto durante 1 hora. De seguida, adicionaram-se 3 gotas de ácido trifluoroacético e deixou-se a reacção reagir durante a noite, por mais 18 horas e 15 minutos. Adicionou-se 0,435 g ($1,92 \times 10^{-3}$ mol, 0,90 equivalente) de 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona e deixou-se reagir por mais 7 horas. Por fim, acrescentou-se 5 ml ($2,87 \times 10^{-2}$ mol, 13,41 equivalentes) de N,N-diisopropiletilamina e 5 ml ($4,05 \times 10^{-2}$ mol, 18,92 equivalentes) de eterato de trifluoreto de boro. Deixando-se a reagir com agitação num banho de gelo com atmosfera de azoto por 22 horas. A reacção foi controlada através de TLC utilizando-se DCM e éter de petróleo numa razão de 2:1 como eluente.

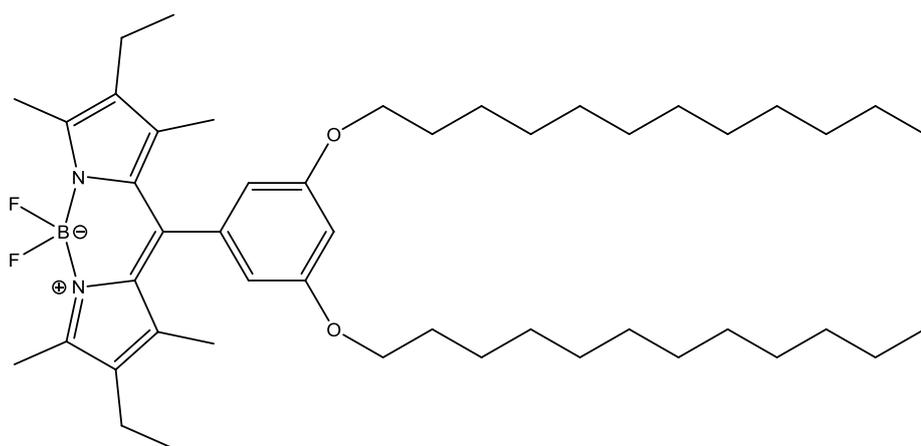
No final da reacção adicionou-se um pouco de acetonitrilo para dissolver o precipitado existente no balão, seguido de uma evaporação para remoção do excesso de acetonitrilo. Em seguida, procedeu-se à lavagem por extração com DCM e lavando a fase orgânica com H₂O destilada e uma solução saturada de NaCl, alternadamente. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporada para remoção do excesso de solvente. Ao evaporar a fase orgânica, esta formava precipitado que foi dissolvido em ~10 ml de metanol. De modo a separar as fases obtidas, realizou-se separação por placas, uma vez que, as bandas obtidas eram muito próximas. A eluição das placas foi realizada em duas etapas, primeiramente eluíram-se com DCM e éter de petróleo numa razão de 2:1, respectivamente, de seguida

eluíram-se com DCM e THF numa razão de 9:1, respectivamente. Obteve-se uma fracção, composto (5), que se levou a evaporar, tendo posteriormente originado um sólido. Obtiveram-se 0,131 g que corresponde a um rendimento de 15 %.

O $^1\text{H-RMN}$ foi apresentado na página 38, FTIR-ATR na página 43 e a fluorescência na página 45.

UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) em etanol: 522 ($6,52 \times 10^4$).

5.4.2 Composto (6) - Bodipy-C12



Na síntese do Bodipy-C12 utilizou-se um balão de fundo redondo de 500 ml, no qual se adicionou, 0,305 g ($6,42 \times 10^{-4}$ mol) de Ald-C12, previamente sintetizado em 4.3.1, 150 ml de DCM e 0,200 ml ($1,48 \times 10^{-3}$ mol, 2,31 equivalentes) de 3-etil-2,4-dimetilpirrole. A mistura permaneceu em agitação e com atmosfera de azoto durante 2 horas. Posteriormente adicionou-se 2 gotas de ácido trifluoroacético e deixou-se a reagir durante a noite, um período de 19 horas. De seguida, adicionou-se 0,107 g ($4,71 \times 10^{-4}$ mol, 0,73 equivalentes) de 2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona e deixou-se reagir por 4 horas e 30 minutos. Para finalizar, acrescentaram-se 2 ml ($1,15 \times 10^{-2}$ mol, 17,90 equivalentes) de N,N-diisopropiletilamina e 2 ml ($1,62 \times 10^{-2}$ mol, 25,22 equivalentes) de eterato de trifluoreto de boro. Deixou-se a reagir com agitação em atmosfera de azoto por 29 horas. A reacção foi controlada através de TLC usando-se DCM e éter de petróleo numa proporção de 2:1 como eluente.

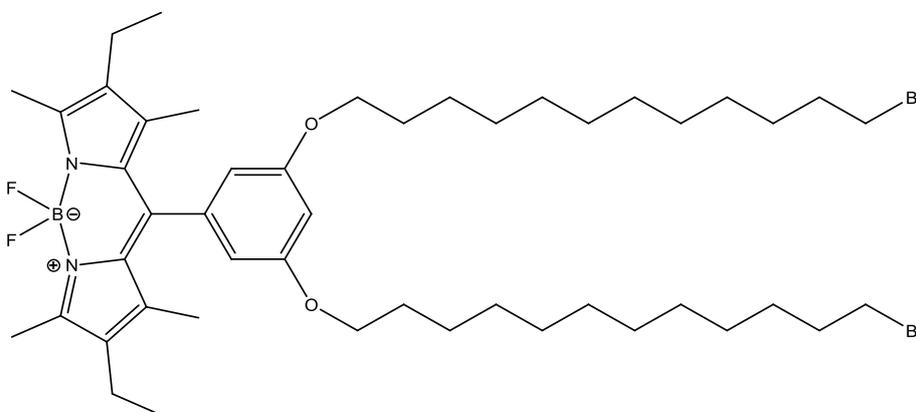
No final da reacção realizou-se uma evaporação para remover o excesso de DCM. Sendo de seguida realizada uma lavagem por extração com DCM e lavando a fase orgânica com H_2O destilada e uma solução saturada de NaCl, alternadamente. A fase orgânica foi

seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporada para remoção do excesso de solvente. Para finalizar, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes amostras obtidas na fase orgânica, tendo-se utilizado como eluente DCM e éter de petróleo numa proporção de 2:1. Obteu-se uma fracção, composto (6), a qual se levou a evaporar, tendo-se obtido 0,273 g que corresponde a um rendimento de 64 %.

O ¹H-RMN foi apresentado na página 38, fluorescência na página 45 e a voltametria cíclica na página 47.

UV-Vis: λ_{máx} (nm) (ε [M⁻¹.cm⁻¹]) em tolueno: 527 (3,54 x 10⁴).

5.4.3 Composto (7) - Bodipy-C12Br



Para a síntese do Bodipy-C12Br utilizou-se um balão de fundo redondo de 500 ml, ao qual se adicionou, 0,300 g (4,74x10⁻⁴ mol) de Ald-C12Br, anteriormente sintetizado em 4.3.2, 150 ml de DCM e 0,200 ml (1,48x10⁻³ mol, 3,12 equivalentes) de 3-etil-2,4-dimetilpirrole. A mistura ficou em agitação e com atmosfera de azoto durante 1 hora. Posteriormente adicionou-se 2 gotas de ácido trifluoroacético e deixou-se a reagir durante uma noite. Adicionou-se 0,102 g (4,49x10⁻⁴ mol, 0,95 equivalentes) de 2,3-dicloro-5,6-dicyano-p-benzoquinona e deixou-se reagir por 7 horas. Finalmente acrescentou-se 1 ml (5,74x10⁻³ mol, 12,10 equivalentes) de N,N-diisopropiletilamina e 1 ml (8,10x10⁻³ mol, 17,08 equivalentes) de eterato de trifluoreto de boro. Deixou-se reagir com agitação em atmosfera azoto por 14 horas e 30 minutos. A reacção foi controlada através de TLC usando-se DCM e éter de petróleo numa razão de 2:1 como eluente.

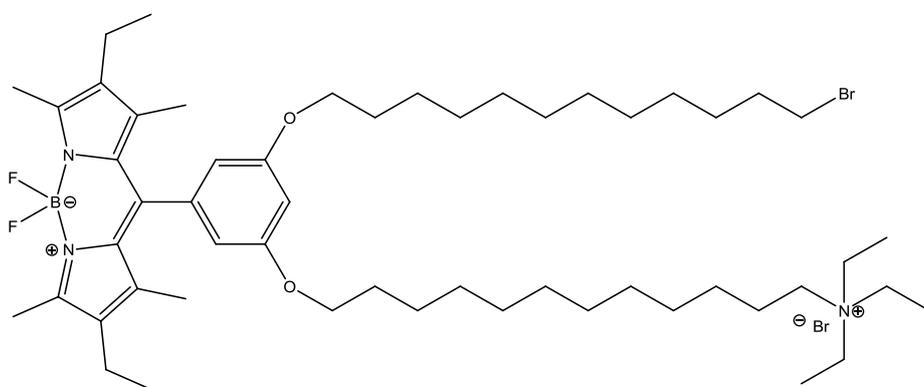
No final da reacção realizou-se uma evaporação para remover o excesso de DCM. De seguida procedeu-se a uma lavagem por extração com DCM e lavando a fase orgânica com H₂O destilada e uma solução saturada de NaCl, alternadamente. A fase orgânica foi seca

com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporada para remoção do excesso de solvente. Por fim, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes amostras obtidas na fase orgânica, em que se utilizou como eluente DCM e éter de petróleo numa razão de 2:1. Obteve-se uma fracção, composto (7), a qual se levou a evaporar. Obtiveram-se 0,230 g que corresponde a um rendimento de 54 %.

O ¹H-RMN foi apresentado na página 38, COSY na página 39, fluorescência na página 45 e a voltametria cíclica na página 47.

UV-Vis: λ_{máx} (nm) (ε [M⁻¹.cm⁻¹]) em tolueno: 527 (7,39 x 10⁴).

5.4.4 Composto (8) - Bodipy-Mono-Catiónico



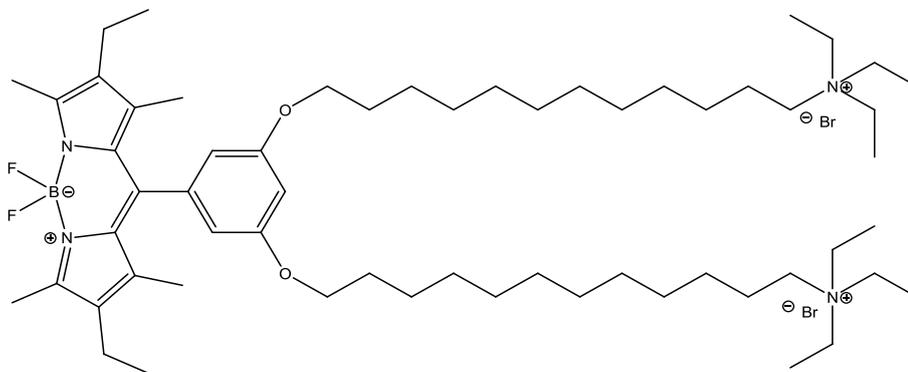
Na síntese do Bodipy-Mono-Catiónico utilizou-se um balão de fundo redondo de 100 ml, ao qual se adicionou 0,047 g de Bodipy-C12Br (7,43x10⁻⁵ mol), sintetizado anteriormente, 0,80 ml de trietilamina (5,74x10⁻³ mol, 77,25 equivalentes) e 5 ml de DCM. A solução permaneceu em agitação à temperatura de 45 °C durante 64 horas. A reacção foi controlada através de TLC utilizando como eluente DCM.

No final, procedeu-se à lavagem da reacção com DCM e H₂O destilada. A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro, filtrada e evaporada para remoção do excesso de solvente. Por fim, realizou-se uma coluna cromatográfica para separar as diferentes fases obtidas na fase orgânica, onde se utilizou como eluente inicial DCM para remover o Bodipy-C12Br que não reagiu, seguido de uma mistura de H₂O/NaCl (aq/saturada)/acetonitrilo, numa razão de 1:1:8, para remover o produto desejado. Foi obtida uma fracção, composto (8), sobre a qual se realizou uma evaporação, tendo-se obtido 0,061 g que corresponde a um rendimento de 39 %.

O ^1H -RMN foi apresentado na página 40, COSY na página 41, ^{19}F -RMN na página 42, fluorescência na página 45 e a voltametria cíclica na página 47.

UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]) em tolueno: 527 (6,78 x 10^3).

5.4.5 composto (9) - Bodipy-Catiónico



O Bodipy-Catiónico, composto (9), foi conseguido a partir da síntese na qual se obteve o Bodipy-Mono-Catiónico, (8), e corresponde a uma segunda fracção obtida, mais polar, usando como eluente uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}_{(\text{aq/saturada})}/\text{acetonitrilo}$, numa razão de 1:1:8, correspondendo à última amostra a sair da coluna cromatográfica. Realizou-se uma evaporação para remover o excesso de solvente, tendo posteriormente, a amostra, originado um sólido. Este composto apresentava-se impuro.

Referências

- [1] Vidal-Naquet, Pierre. “Atlas histórico: da pré-história aos nossos dias”, *Círculo de Leitores* (2008). ISBN 9789724241548.
- [2] Adam Hart-Davis. “Grande Enciclopédia da História”, *Livraria Civilização Editora* (2009). ISBN 9789895506071.
- [3] David M. J. Bowman; Jennifer K. Balch; et. al. “Fire in the Earth System”. *Science*, 324 (5926): 481-484 (2009).
- [4] Hill, Donald R. “Mechanical Engineering in the Medieval Near East”. *Scientific American*, 264 (5): 64-69 (1991).
- [5] David Arnold. “The Age of Discovery, 1400-1600”, *Lancaster Pamphlets*, 2nd edition (2002). ISBN 0415279968.
- [6] William Rosen. “The Most Powerful Idea in the World: A Story of Steam, Industry and Invention”. *University of Chicago Press*. (2012). ISBN 9780226726342.
- [7] Ross Thomson. “Structures of Change in the Mechanical Age: Technological Invention in the United States 1790-1865”. *The Johns Hopkins University Press*. (2009). ISBN 9780801891410.
- [8] Allan Moreira Xavier; André Gomes de Lima; et. al. “Marcos da História da Radioatividade e tendências atuais”. *Quim. Nova*, 30 (1): 83-91, (2007).
- [9] Yolanda Vieira de Abreu, Hugo Rivas de Oliveira, José Eustáquio Canguçu Leal. “Biodiesel no Brasil em Três Hiatos: Selo Combustível Social”, *Empresas e Leilões* (2005 a 2012). ISBN 978-84-15774-01-3.
- [10] Manuel Cordeiro, Américo Pires. “Crônicas da energia” (2002). ISBN 9726695112
- [11] Cláudia Alexandra Dias Soares, Suzana Tavares da Silva. “Direito das Energias Renováveis” (2014). *Almedina*. ISBN 9789724054971.
- [12] http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (visitado a 06/03/2016).
- [13] http://unstats.un.org/unsd/environment/air_co2_emissions.htm (visitado a 06/03/2016).
- [14] <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf> (visitado a 06/03/2016).

- [15] <http://www.jn.pt/mundo/interior/171-paises-vao-assinar-o-acordo-de-paris-5139430.html>, (visitado a **23-04-2016**).
- [16] Mandume Licumbi Peliganga, Rui Gabriel A. A. Silva. “*Energias renováveis: sistemas fotovoltaicos e eólicos*”. Universidade Lusíada Editora (**2012**). ISBN 9789896401191.
- [17] Rui Castro. “*Uma Introdução às Energias renováveis: eólica, fotovoltaica e mini-hídrica*”, 2ª edição. Istpress. (**2012**). ISBN 9789728469016.
- [18] Jeremy Rifkin. “*A Terceira Revolução Industrial - Como a nova era da informação mudou a energia, a economia e o mundo*”. Bertrand Editora (**2014**). ISBN 9789722527576.
- [19] <http://www.edpsu.pt/pt/origemdaenergia/Pages/OrigensdaEnergia.aspx>, (visitado a **28-03-2016**).
- [20] O. Morton, “*Solar energy: A new day dawning? Silicon Valley sunrise*”. *Nature* 443: 19-22 (**2006**).
- [21] Richard Williams, “*Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds*”. *J. Chem. Phys.*, 32: 1505 (**1960**).
- [22] (a) A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9: 145 (**1839**).; (b) A.E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* 9: 561(**1839**).
- [23] S. Sun; Z. Fan; Y.Wang; J. Haliburton, “*Organic solar cell optimizations*”. *Journal of Materials Science*, 40 (6): 1429-1443 (**2005**).
- [24] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “*A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*”. *J. Appl. Phys.*, 25: 676-677 (**1954**).
- [25] A. Goetzberger; C. Hebling; H. W. Schock. “*Photovoltaic materials. History, status and Outlook*”. *Mater. Sci. Eng. R.*, 40 (1): 1-46 (**2003**).
- [26] Martin. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop. “*Solar cell efficiency tables (version 45)*”. *Progress in Photovoltaics: Res. Appl.*, 23(1): 1-9, (**2015**).
- [27] Gavin Conibeer, “*Third Generation Photovoltaics*”. *Materialstoday*, 10 (11):42-45 (**2007**).

- [28] Holger Spanggaard; Frederik C. Krebs, “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2-3): 125-146, (2004).
- [29] B. Oregan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films”. *Nature*, 353: 737-740, (1991).
- [30] NREL: National Renewable Energy Laboratory, <http://www.nrel.gov/ncpv/>, (visitado a 11-05-2016).
- [31] S. Günes; H. Neugebauer; and N. S. Sariciftci, “Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells”. *Chemical Reviews*, 107(4): 1324-1338 (2007).
- [32] Y. H. Kim; C. Sachse; M. L. Machala; C. May; L. Müller-Meskamp; K. Leo, “Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells”. *Adv. Func. Mat.*, 21 (6): 1076-1081, (2011).
- [33] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”. *Applied Physics Letters*, 48(2): 183-185, (1986).
- [34] B. A. Gregg, “Excitonic Solar Cells”. *J. Phys. Chem. B*, 107(20): 4688-4698 (2003).
- [35] P. Heremans, D. Cheyns and B. P. Rand, “Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture”. *Acc. Chem. Res.*, 42: 1740-1747 (2009).
- [36] P.P. Horley; L.L. Jiménez; S.A.P. Garcá; J.A. Quintana; Y.V. Vorobiew; R.R. Bom; V.P. Makhniy; and J. González, “Thin Film Solar Cells: Modeling, Obtaining and Applications”. *Application of Solar Energy*, (2013). ISBN 978953510969.
- [37] M. D. McGehee; and M. A. Topinka, “Solar cells: Pictures from the blended zone”. *Nature Materials* 5: 675 - 676 (2006).
- [38] Jenny Nelson, “Organic photovoltaic films”. *Current Opinion in Solid and Materials Science*, 6 (1): 87-95, (2002).
- [39] Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F., “Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions - Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells”. *Applied Physics Letters*, 62 (6): 585-587, (1993).

- [40] P. Peumans and S. R. Forrest, "Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photoovoltaic cells". *Appl. Phys. Lett.*, 79: 126-128 (2001).
- [41] J.L. Brédas; J.E. Norton; J. Cornil; and V. Coropceanu, "Molecular understanding of organic solar cells: the challenges". *Acc Chem Res.*, 42 (11): 1691-1699 (2009).
- [42] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments", *Applied Physics Letters*, 58 (10): 1062–1064 (1991).
- [43] P. P. Peumans, S. Uchida and S. R. Forrest, "Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films". *Nature*, 425: 158-162 (2003).
- [44] M. Xiao; Dr. F. Huang; W. Huang; Y. Dkhissi; Dr. Y. Zhu; et al., "A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells". *Angewandte Chemie*, 126 (37): 10056-10061 (2014).
- [45] T. Ameri; G. Dennler; C. Lungenschmied; and C. J. Brabec, "Organic tandem solar cells: a review". *Energy Environ. Sci.*, 2: 347-363 (2009).
- [46] J.Y. Kim; K. Lee; N.E. Coates; D. Moses; T.-Q. Nguyen; M. Dante; and A. J. Heeger, "Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing". *Science*, 317 (5835): 222-225 (2007).
- [47] Boyuan Qi and Jizheng Wang, "Fill factor in organic solar cells". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: 8972-8982 (2013).
- [48] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells". *Appl. Phys. Lett.*, 88 (093511): 1-3 (2006).
- [49] C. J. Brabec, "Organic photovoltaics: technology and market". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83: 273-292 (2004).
- [50] Alfred Treibs and Franz-Heinrich Kreuzer. "Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen". *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 718 (1): 208-223, (1968).
- [51] M. Shah, K. Thangaraj, M.-L. Soong, L. T. Wolford, J. H. Boyer, I. R. Politzer, T.G. Pavlopoulos, "Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes:1". *Heteroatom Chemistry*, 1: 389-399 (1990).

- [52] J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathyamoorthi, M.-L. Soong, K. Thangaraj, T. G. Pavlopoulos, "Pyrromethene-BF₂ complexes as laser dyes:2". *Heteroatom Chemistry*, 4: 39-49 (1993).
- [53] H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano, "New strategies for fluorescent probe design in medical diagnostic imaging". *Chemical Reviews*, 110: 2620-2640 (2009).
- [54] A. Loudet, K. Burgess, "BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties". *Chemical Reviews*, 107: 4891-4932 (2007).
- [55] Y. W. Wang, A. B. Descalzo, Z. Shen, X. Z. You and K. Rurack, "Dihydronaphthalene-fused boron-dipyrrromethene (BODIPY) dyes: insight into the electronic and conformational tuning modes of BODIPY fluorophores". *Chemistry*, 16: 2887-2903 (2010).
- [56] R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, "The chemistry of Bodipy: A new El Dorado for fluorescence tools". *New Journal of Chemistry*, 31: 496-501 (2007).
- [57] K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawara, "Preparation of BODIPY probes for multicolor fluorescence imaging studies of membrane dynamics", *New J. Chem.*, 25: 667-669, (2001).
- [58] Alexander B. Nepomnyashchii and Allen J. Bard, "Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of BODIPY Dyes". *Accounts of chemical research*, 45: 1844-1853, (2012).
- [59] X. Zhang, H. Wang, J.-S. Li and H.-S. Zhang, "Development of a fluorescent probe for nitric oxide detection based on difluoroboradiazas-indacene fluorophore". *Anal. Chim. Acta*, 481: 101-108 (2003).
- [60] J. A. Koevering, J. Lugtenburg, "Novel pyrromethenes. 1-Oxygen and 1-sulfur analogues; evidence for photochemical Z-E isomerization". *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 96 (2): 55-57, (1977).
- [61] T. E. Wood and A. Thompson, "Advances in the chemistry of dipyrins and their complexes". *Chem. Rev.*, 107: 1831-1861 (2007).

- [62] L. Yu; S. Wang; K. Huang; Z. Liu; F. Gao; W. Zeng, “*Fluorescent probes for dual and multi analyte detection*”. *Tetrahedron*, 71 (29): 4679-4706 (2015).
- [63] M. Baruah; W. Qin; N. Basarić; W.M. Borggraeve; and N. Boens, “*BODIPY-Based Hydroxyaryl Derivatives as Fluorescent pH Probes*”. *J. Org. Chem.*, 70 (10): 4152-4157 (2005).
- [64] R. Méallet-Renault; R. Pansu; S. Amigoni-Gerbier; and C. Larpent, “*Metal-chelating nanoparticles as selective fluorescent sensor for Cu²⁺*”. *Chem. Commun.*, 20: 2344-2345 (2004).
- [65] L. Li; J. Han; B. Nguyen; and K. Burgess, “*Syntheses and Spectral Properties of Functionalized, Water-Soluble BODIPY Derivatives*”, *J. Org. Chem.*, 73 (5): 1963–1970 (2008).
- [66] S. G. Awuah and Y. You, “*Boron dipyrromethene (BODIPY)-based photosensitizers for photodynamic therapy*”, *RSC Adv. Review article*, 2: 11169-11183 (2012).
- [67] Chae-kyu Kim; P. Ghosh; and V. M. Rotello, “*Multimodal drug delivery using gold nanoparticles*”. *Nanoscale*, 1: 61-67 (2009).
- [68] D.Zhang; V. Martín; I. García-Moreno; A. Costela; M. E. Pérez-Ojeda; and Y. Xiao, “*Development of excellent long-wavelength BODIPY laser dyes with a strategy that combines extending π -conjugation and tuning ICT effect*”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 13026-13033 (2011).
- [69] (a) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel and J. Roncali, “*BODIPY derivatives as donor materials for bulk heterojunction solar cells*”. *Chem. Commun.*, 13(13): 1673-1675, (2009); (b) T. Rousseau, A. Cravino, T. Bura, G. Ulrich, R. Ziessel, and J. Roncali, “*Multi-donor molecular bulk heterojunction solar cells: improving conversion efficiency by synergistic dye combinations*”. *J. Mater. Chem.*, 19: 2298-2300 (2009).
- [70] T. Bura; N. Nicolas; S. Fall; P. Lévêque; T. Heiser; P. Retailleau; S. Rihn; A. Mirloup; and R. Ziessel, “*High-Performance Solution-Processed Solar Cells and Ambipolar Behavior in Organic Field-Effect Transistors with Thienyl-BODIPY Scaffoldings*”. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (42): 17404-17407 (2012).

- [71] G. Ulrich, R. Ziessel, and A. Harriman, “*The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed*”. *Angewandte Chemie International Edition*, 47: 1184 -1201 (2008).
- [72] S. T. Bailey, G. E. Lokey, M. S. Hanes, , J. D. M. Shearer, J. B. McLafferty, G. T. Beaumont, T. T. Baseler, J. M. Layhue, D. R. Broussard, Y. Z. Zhang and B. P. Wittmersha, “*Optimized excitation energy transfer in a three-dye luminescent solar concentrator*”. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, 91: 67-75 (2007).
- [73] D.C. Lacalle; C.T. Howells; S. Gambino; F. Vilela; Z. Vobecka; N.J. Findlay; A.R. Inigo; S.A.J. Thomson; P.J. Skabara; and I.D.W. Samuel, “*BODIPY-based conjugated polymers for broadband light sensing and harvesting applications*”. *J. Mater. Chem.*, 22: 14119-14127 (2012).
- [74] B.M. Squeo; N. Gasparini; T. Ameri; A.P. Cando; S. Allard; V.G. Gregoriou; C.J. Brabec; U. Scherf; and C.L. Chochos, “*Ultra low gap α,β -unsubstituted BODIPY-based copolymer synthesized by palladium catalyzed cross-coupling polymerization for near infrared organic photovoltaics*”. *J. Mater. Chem. A.*, 3: 16279-16286 (2015).
- [75] A. Mirloup; N. Leclerc; S. Rihn; T. Bura; R. Bechara; A. Hébraud; P. Lévêque; T. Heiser; R. Ziessel, “*A deep-purple-grey thiophene-benzothiadiazole-thiophene BODIPY dye for solution-processed solar cells*”. *New J. Chem.*, 38: 3644-3653 (2014).
- [76] A. Sutter; P. Retailleau; W.C. Huang; H.W. Lin; and R. Ziessel, “*Photovoltaic performance of novel push-pull-push thienyl-Bodipy dyes in solution-processed BHJ-solar cells*”. *New J. Chem.*, 38: 1701-1710 (2014).
- [77] X. Zhang; Y. Zhang; L. Chen; and Y. Xiao, “*Star-shaped carbazole-based BODIPY derivatives with improved hole transportation and near-infrared absorption for small-molecule organic solar cells with high open-circuit voltages*”. *RSC Adv.*, 5: 32283-32289 (2015).
- [78] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, “*Dye-Sensitized Solar Cells*”. *Chem. Rev.*, 110 (11): 6595-6663 (2010).
- [79] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, M. Grätzel, “*Molecular-Scale Interface Engineering of TiO₂ Nanocrystals: Improve the efficiency and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells*”. *Adv. Mater.*, 15 (24): 2101-2104 (2003).

- [80] Jie Jack Li. “*Name reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*”, 2nd edition, Springer (2009). ISBN 3-540-40203-9.
- [81] Smith, M.; March, J., “*March’s Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*”. Wiley: New York, (2001). ISBN 978-0-470-46259-1.
- [82] R. Mallavia, D. Martinez-Peréz, B. F. Chmelka, G. C. Bazan. “*Películas fluorescentes azules basadas en derivados de poli-2,7-fluorenofenilideno*”. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43 (2): 327-330 (2004).
- [83] “*Aldrich Advancing Science: Handbook of Fine Chemicals*”, Aldrich (2007-2008). ISBN 9780000000002.
- [84] Carey, Francis A., “*Organic Chemistry*”, 2nd edition. McGraw-Hill, Inc., (1992). ISBN 9780070113374.
- [85] Bernard Valeur, “*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*”. Wiley-VCH Verlag GmbH, (2001). ISBN 3527600248.
- [86] A. Hadfeldt; G. Boschloo; L. Sun; L. Kloo; and H. Pettersson, “*Dye-Sensitized Solar Cells*”. *Chem. Ver.*, 110 (11): 6595-6663 (2010).
- [87] A.W. Hains; Z. Liang; M.A. Woodhouse; and B.A. Gregg, “*Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells*”. *Chem. Ver.*, 110 (11): 6689-6735 (2010).
- [88] Jean-Michel Nunzi, “*Organic photovoltaic materials and devices*”. *Comptes Rendus Physique*, 3 (4): 523-542 (2002).
- [89] I. A. Hümmelgen; L.S. Roman; e J.R. de Lima, “*Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores*”. *Polímeros*, 8 (3): 55-63 (1998).
- [90] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/pcbm.html>, (visitado a 30-05-2016).
- [91] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wuld, “*Light-Emitting Polythiophenes*”. *Adv.Mater. Review*, 17 (19): 2281-2305 (2005).
- [92] A. G. Macedo, C. F. N. Marchiori, I. R. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, L. S. Roman, “*Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/60 photovoltaic cells*”. *Appl. Phys. Lett.*, 98 (25) 253501-(1)-(3) (2011).

- [93] R. Sabbah; X. W. An, J. S. Chickos,; M. L. P. Leitão, M. V. Roux,; L. A. Torres, "Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis". *Thermochim.*, 331: 93–204 (1999).
- [94] G. D. Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge and S. Stolen, *Pure Appl. Chem.*, 78: 1455-1476 (2006).
- [95] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, 83: 2581-2584 (1979).
- [96] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 6555–6559 (1983).