

Interruptores Moleculares e a Fotossíntese Artificial

André A. Vieira^a (PQ)*, Valentina Sacchetti^a (PG), Beatriz M. Illescas^a (PQ), Nazario Martín^a (PQ), Sonia Castellanos^b (PQ), Stefan Hecht^b (PQ), Christina Schubert^c (PG), Dirk M. Guldi^c (PQ).

e-mail: andreqmc@gmail.com

^aDepartamento de Química Orgânica, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Espanha. ^bDepartment of Chemistry, Humboldt-Universität zu Berlin, Alemanha. ^cDepartment Chemie Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen, Alemanha.

Palavras Chave: Fullerenos, cabos moleculares, fotoquímica.

Introdução

A conversão de luz em energia é um processo que a natureza tem aperfeiçoado ao longo de eras em organismos fotossintéticos, como bactérias, plantas e algas¹. No entanto, a busca por sistemas artificiais que imitem o processo da fotossíntese tem permanecido como um desafio. Nesse contexto, os sistemas do tipo doador-espaçador-aceptor são excelentes modelos para o estudo de processos de transferência de elétrons, tais sistemas são fundamentais para a concepção de novos dispositivos moleculares com diversas aplicações no campo da eletrônica molecular².

A utilização de um cabo molecular fotocromático conectando as unidades doadoras (D) eceptoras (A) de elétrons pode resultar no controle das propriedades eletrônicas através de um estímulo externo. Neste sentido, a unidade ditieniletano (DTE) têm particular relevância, pois pode ser interconvertida na forma aberta (OFF) ou fechada (ON) mediante irradiação de luz. O DTE também se destaca pela estabilidade térmica, rendimentos quânticos e baixa fadiga^{3,4} (Figura 1). A reação eletrocíclica conrotatória promovida pela irradiação do DTE gera uma mudança não somente na geometria do sistema, mas também nas suas propriedades eletrônicas.

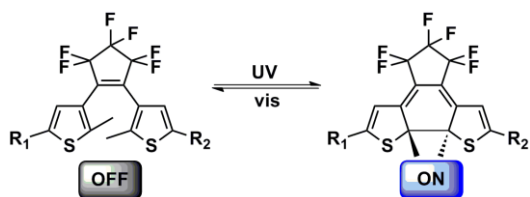


Figura 1. Fotoisomerização do DTE, forma aberta e fechada.

Traçou-se como objetivo preparar moléculas contendo o sistema DTE como espaçador/conector do fullereno[60] como unidade aceptora e o 4,4',5-trimetiltetrafulvaleno (TTF) e 9,10-bis(1,3-ditiol-2-ilideno)-9,10-dihidroantraceno (exTTF) como unidades doadoras de elétrons (Figura 2).

Resultados e Discussão

A preparação das moléculas 1-4 foi realizada utilizando reações bem estabelecidas, tais como reações de proteção e desproteção de acetais, acoplamentos tipo *Sonogashira*, cicloadições 1,3-dipolares. Os compostos finais foram caracterizados

por técnicas analíticas e espectroscópicas convencionais.

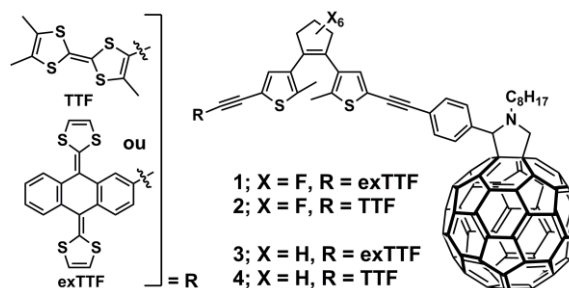


Figura 2. Compostos sintetizados derivados do DTE.

Os compostos 1-4 sintetizados foram analisados por espectroscopia de UV-vis para estudar a isomerização do sistema DTE. As amostras foram irradiadas no comprimento de onda de 365 nm. Isso provocou o aumento da banda em 625 nm, característica da formação do isômero ON, com o tempo de irradiação. O experimento também foi realizado no caminho inverso irradiando o isômero ON em 550 nm e verificando reversibilidade do processo. Além disso, foram determinados rendimentos quânticos, estado fotoestacionário (PSS) e valores de potencial redox.

Adicionalmente, para tentar lançar luz sobre a dinâmica de transferência de carga destas estruturas foram realizadas medidas de absorção transiente, a mudança na absorção forneceu evidências claras para os diferentes mecanismos de decaimento dos dois isômeros do DTE.

Conclusões

Em resumo, foram sintetizadas novas estruturas moleculares do tipo D-E-A com grupos doadores de elétrons TTF e exTTF ligados ao aceitador fullereno[60] utilizando espaçadores DTE. Verificou-se que um estímulo de luz sobre o espaçador DTE pode realizar a interconversão entre a forma ON e OFF. A isomerização se mostrou um eficiente processo de separação de carga onde observou-se uma diferença de até duas ordens de magnitude. Dessa forma, o espaçador fotossensível pode representar um meio de regulação eficiente via ativação-desativação reversível para conversão de energia solar em sistemas fotossintéticos artificiais.

Agradecimentos

CNPq, UCM, Universidade Humboldt

¹ Weber, A. P. M., *Science*, **2012**, 335, 843. ² Ratner, M. A. *Science*, **2003**, 300, 1382. ³ Irie, M. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1685. ⁴ Vieira, A. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1.