

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Sandra Lúcia Nogueira

*Síntese e Caracterização de Sistemas Orgânicos Semicondutores  
Baseados em Tiofeno-Fenileno para Aplicação em Células  
Fotovoltaicas*

Uberlândia  
2012

Sandra Lúcia Nogueira

*Síntese e Caracterização de Sistemas Orgânicos Semicondutores  
Baseados em Tiofeno-Fenileno para Aplicação em Células  
Fotovoltaicas*

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do grau de DOUTOR em Física.

**Orientadora: Profa. Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond**

**Doutora em Física - UFU**

**Coorientadora: Prof. Dra. Clascídia Aparecida Furtado**

**Doutora em Química - CDTN**

Uberlândia

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil

---

N778s Nogueira, Sandra Lúcia, 1981-  
2012 Síntese e caracterização de sistemas orgânicos semicondutores  
baseados em tiofeno-fenileno para aplicação em células fotovoltaicas/ Sandra Lúcia Nogueira. - 2012.  
231 f. : il.

Orientadora: Raínya Augusta da Silva Zadra Armond.  
Coorientadora: Clascídia Aparecida Furtado.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.  
Inclui bibliografia.

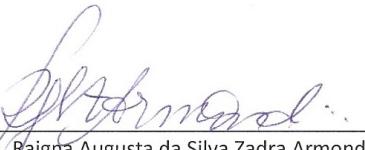
1. Física - Teses. 2. Polímeros conjugados - Teses. 3. Oligômeros - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. I. Armond, Raínya Augusta da Silva Zadra. II. Furtado, Clascídia Aparecida. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

SANDRA LÚCIA NOGUEIRA

Tese apresentada a Coordenação do Programa  
de Pós-graduação em Física, do Instituto de  
Física da Universidade de Uberlândia, para a  
obtenção do título de doutora em Física.

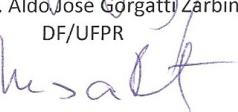
Uberlândia, 17 de setembro de 2012.

Banca Examinadora:

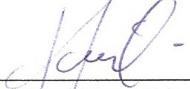
  
Profa. Dra. Raína Augusta da Silva Zadra Armond  
orientador(a) – INFIS/UFU

  
Dra. Clascidia Aparecida Furtado  
Co orientadora– CDTN/MG.

  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
DF/UFR

  
Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta  
DF/UFMG

  
Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade  
INFIS/UFU

  
Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt  
INFIS/UFU

*À minha família e especialmente à minha filha  
Giovanna, que me mostra a cada dia o verdadeiro sentido da vida!*

*“Se Deus houvesse isentado o homem do trabalho do corpo, seus membros estariam atrofiados; se o houvesse isentado do trabalho da inteligência, seu espírito teria permanecido na infância, no estado de instinto animal; por isso, lhe fez do trabalho uma necessidade e lhe disse: Procura e acharás, trabalha e produzirás; dessa maneira, serás o filho das tuas obras, delas terás o mérito e serás recompensado segundo o que tiveres feito.”*

*“É pela aplicação desse princípio que os Espíritos não vêm poupar o homem do trabalho das pesquisas, trazendo-lhes descobertas e invenções feitas e prontas para produzir, de maneira a não ter que tomar se não o que se lhe colocasse na mão, sem ter o trabalho de se abaixar para recolher, nem mesmo o de pensar. Se assim fosse, o mais preguiçoso poderia se enriquecer, e o mais ignorante tornar-se sábio de graça, e um e outro se dar o mérito do que não teriam feito. Não, os Espíritos não vêm isentar o homem da lei do trabalho, mas mostrar-lhe o fim que deve atingir e o caminho que a ele conduz, dizendo-lhe: caminha e chegarás. Encontrarás pedras sob os teus passos: olha, e tira-as tu mesmo; nós te daremos a força necessária, se a quiseres empregar.”*  
*(O Livro dos Médiuns, cap. XXVI, nºs 291 e seguintes).*

## Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus todo poderoso e a Jesus Cristo por permitir que teus ensinamentos chegassem até mim, ser ainda imperfeito, de forma tão clara e segura. Obrigado Senhor por me mostrar que tenho a tua luz dentro de mim e que posso utilizá-la para chegar até onde tu estás; que me guias e me orientas e que não importa o momento, nunca me abandonarás. Obrigado Senhor por me conscientizar que tenho o livre arbítrio e que planto hoje as sementes para o futuro; assim como colho o plantio de meu passado, hoje já fruto maduro.

À minha família, agradeço todo o amor, carinho, e respeito, principalmente de minha avó Nenzinha, minha prima-irmã Marcela, meu noivo Itair e minha filha Giovanna. Obrigada pela compreensão de minha ausência e por todo apoio, incentivo e suporte durante esta longa caminhada.

À Raigna, minha orientadora, agradeço principalmente a confiança e oportunidade de termos trabalhado juntas durante os 6 anos de pós-graduação, por toda paciência, horas de discussão e suporte. Um agradecimento especial por todo o seu esforço pessoal e empenho realizado para que o estágio doutoral sanduíche pudesse acontecer.

À Clascídia (Cacá) minha co-orientadora, pessoa sem a qual uma grande parte dos nossos trabalhos não seria possível. Um muito obrigado especial por seu apoio e pelo tempo gasto em nossas inúmeras discussões.

Aos professores Alexandre Marletta e Newton Barbosa, que são pessoas com uma forma toda especial de ser e incentivar e que compartilharam entusiasticamente de várias idéias.

Grande parte deste trabalho de tese não seria possível sem a colaboração realizada entre a Universidade Federal de Uberlândia e a Escola Francesa de Química École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dentro do Programa CAPES/Cofecub. Esta iniciativa partiu da minha orientadora Raigna e teve por objetivo consolidar a cooperação científica entre o Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) da UFU com os grupos franceses. Esta parte do trabalho foi co-orientada pelos professores Françoise Serein-Spirau e Jean-Pierre Lère-Porte e supervisionada no laboratório pelo professor Thibaut Jarrossom e Marie-Agnès, pessoas as quais tive o imenso prazer de conhecer e trabalhar. Fica aqui expresso os meus sinceros

agradecimentos por todo suporte, tanto pessoal quanto profissional, que estas maravilhosas pessoas me ofereceram. “Merci beaucoup à tous. Vous me manquez tellement!”

Entre outras colaborações agradeço imensamente ao Sangram Sahoo, Cristiano Fantini, Luiz Cury e Paulo Sérgio da UFMG, pelas preciosas ajudas na pesquisa.

Existem pessoas em nossas vidas que nos deixam felizes pelo simples fato de terem cruzado o nosso caminho. Um obrigado especial aos meus amigos do GEM, pelos preciosos momentos de discussão e principalmente nossas pausas para os cafés diários. Meus sinceros agradecimentos aos amigos: Silésia, Gustavo, Therézio e Karyne.

Aos dois irmãos que ganhei durante a pós-graduação, *mes chers amis* Hugo e Marcia, deixo aqui uma mensagem da sábia Joanna de Ângelis: *A amizade é o sentimento que imanta as almas umas às outras, gerando alegria e bem-estar. A amizade é suave expressão do ser humano que necessita intercambiar as forças da emoção sob os estímulos do entendimento fraternal.* À vocês, meus agradecimentos pelos numerosos momentos de cumplicidade e companheirismo.

Um especialíssimo obrigado à amiga Lúcia Batista, por sua credibilidade, que mesmo de longe, continua me ajudando com seu incentivo e estímulo constantes.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU, André, Agrenor, Jussara, Lúcia, Edimar e Rui.

Remeto meus sinceros agradecimentos aos membros da banca examinadora Marcos Assunção Pimenta, Aldo Zarbin, Tomé Schmidt e Acácio Andrade pela disponibilidade e contribuição para este trabalho de tese.

À Capes, CNPq, FAPEMIG e INCT de Nanomateriais de Carbono pelo suporte financeiro.

À todos que contribuíram para a realização deste trabalho, fica expresso aqui a minha gratidão.

## RESUMO

A combinação, intensificação ou surgimento de novas propriedades em sistemas molecularmente arquitetados e híbridos  $\pi$ -conjugados pode ser estrategicamente explorado na construção de dispositivos optoeletrônicos e produtores e armazenadores de energia. Este trabalho de tese, fruto de uma colaboração multidisciplinar, focaliza a síntese, a caracterização e a aplicação de oligômeros/polímeros  $\pi$ -conjugados baseados em tiofeno-fenileno. O objetivo consistiu em evidenciar as relações entre a estrutura química dos materiais sintetizados e suas propriedades optoeletrônicas e fotovoltaicas. Direcionou-se o estudo dos sistemas orgânicos sintetizados, visando aplicação dos mesmos em dois casos específicos. O primeiro caso consistiu na produção de células solares à base de um polímero doador de elétrons e um derivado de fulereno aceitador de elétrons. Foram correlacionados os parâmetros físicos e morfológicos às propriedades optoeletrônicas e estruturais de cada polímero aplicado, demonstrando a importância da optimização dos parâmetros físico-químicos para o bom desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. O segundo consistiu na investigação controlada de dispersões aquosas estáveis de nanotubos de carbono de parede simples e oligômero/polímero conjugados fluorescentes funcionalizados com grupo imidazol. Optimização das condições experimentais e quantificação das dispersões foram realizadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR. Dispersabilidade, individualização e estabilidade das dispersões foram estimadas usando microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e fotoluminescência. A ressonância magnética nuclear forneceu evidências diretas para uma possível interação  $\pi$ -cátion entre oligômero/polímero e nanotubos. A dispersão é assistida, portanto, por interações  $\pi$ - $\pi$  e  $\pi$ -cátion entre nanotubos de carbono e oligômero/polímero conjugado. Enfim, será apresentada nesse trabalho, a síntese de diversos materiais orgânicos, bem como as primeiras caracterizações dos mesmos para possíveis aplicações tecnológicas; como proposta, tem-se a utilização dos mesmos, como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos e como agentes dispersantes para nanotubos de carbono.

**Palavras-chave:** oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados, nanotubos de carbono, dispositivos fotovoltaicos.

## ABSTRACT

The combination, enhancement or development of new properties in molecular architectures of  $\pi$ -conjugated systems can be strategically exploited in the construction of optoelectronic devices and producers of energy. This work is based on the results of a multidisciplinary collaboration and focuses on the synthesis, characterization and application of  $\pi$ -conjugated systems derived of thienylene-phenylene units. The aim was to highlight the relationships between the chemical structure of the synthesized materials and their optoelectronic and photovoltaic properties. Thus, our studies were focused on two specific cases. The first case was the production of solar cells based on a polymer as the electron donor and a fullerene derivative as the electron acceptor. Physical parameters were correlated to morphological, structural and optoelectronic properties of each polymer applied, demonstrating the importance of optimizing physicochemical parameters for the performance of photovoltaic devices. The second case consisted of the controlled investigation of stable aqueous dispersions of carbon nanotubes into single conjugated molecules functionalized with imidazole groupments. Optimization of experimental conditions and quantification of the dispersions were performed by absorption spectroscopy in the UV-Vis-NIR range. Dispersability, individualization and stability of the dispersions were estimated using transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence techniques. Nuclear magnetic resonance results have provided direct evidence for a possible cation- $\pi$  interaction between conjugated polymer and carbon nanotubes. Finally, we present in this work, the synthesis of various organic materials, as well as their first characterizations for possible technological applications, such as our proposal, the organic materials as the active layer in photovoltaic devices and as dispersing materials of carbon nanotubes.

**Key-words:** Oligomers and  $\pi$ -conjugated polymers, carbon nanotubes, photovoltaic devices.

## RÉSUMÉ

L'élaboration de dispositifs opto-électroniques et de cellules photovoltaïques performantes requiert à l'heure actuelle la combinaison, l'amélioration ou le développement de nouvelles propriétés de matériaux moléculaires  $\pi$ -conjugués. Ce travail est basé sur les résultats d'une collaboration multidisciplinaire axée sur la synthèse, la caractérisation et l'application de systèmes  $\pi$ -conjugués comportant des motifs thiophène et phénolène. L'objectif était de mettre en évidence les relations entre la structure chimique des matériaux synthétisés et leurs propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Nous nous sommes intéressés à deux applications des matériaux  $\pi$ -conjugués que nous avons synthétisés. La première concerne, l'élaboration de cellules solaires à base de polymère comme donneur d'électrons et d'un dérivé de fullerène comme accepteur d'électrons. Les paramètres physiques ont été corrélés aux propriétés morphologiques et structurales et optoélectroniques de chaque polymère utilisé, ce qui démontre l'importance de l'optimisation des paramètres physico-chimiques pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques. La seconde application concerne la dispersion aqueuse de nanotubes de carbone par des molécules et des polymères  $\pi$ -conjugués fonctionnalisés avec des groupements imidazolium. L'optimisation des conditions expérimentales et la quantification des dispersions ont été réalisées par spectroscopie d'absorption dans l'UV-Vis-NIR. La dispersion, l'individualisation et la stabilité des dispersions ont été étudiées par microscopie électronique à transmission, spectroscopie Raman et par des techniques de photoluminescence. Des résultats de Résonance Magnétique Nucléaire ont fourni des preuves directes d'une éventuelle interaction entre le cation imidazolium et le système  $\pi$  du polymère conjugué et des nanotubes de carbone. Nous présentons dans ce mémoire, la synthèse des différentes molécules et polymères organiques  $\pi$ -conjugués, ainsi que les premières études de leur utilisation comme couche active dans des dispositifs photovoltaïques et pour la dispersion de nanotubes de carbone en milieu aqueux.

**Mots-clés:** Oligomères et polymères  $\pi$ -conjugués, nanotubes de carbone, les dispositifs photovoltaïques.

## Lista de Abreviações

- AFM:** Microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*  
**AM2N:** equipe francesa do laboratório *Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés*  
**AO:** Absorção Óptica  
**ATR:** Reflectância total atenuada, do inglês *Attenuated Total Reflectance*  
**CAPES:** Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
**CDTN:** Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
**CNEN:** Comissão Nacional de Energia Nuclear  
**COFECUB:** abreviação do francês *Comité Français d'Évaluation de la Coopération Universitaire et Scientifique avec le Brésil*  
**CoMoCAT®:** Cobalto e Molibdênio catalisadores  
**CPEs:** polímeros conjugados eletrólitos, do inglês *conjugated polyelectrolytes*  
**CVD:** Deposição da fase química de vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition*  
**DMF:** dimetilformamida  
**DMSO:** dimetilsulfóxido  
**DTA:** Análise térmica diferencial, do inglês *Differential Thermal Analysis*  
**EAS:** Substituição aromática eletrofílica, do inglês *electrophilic aromatic substitution*  
**ENSCM:** École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
**FTIR:** Infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*  
**GEM:** Grupo de Espectroscopia de Materiais  
**GPC:** Cromatografia de permeação em gel, do inglês *Gel permeation chromatography*  
**HOMO:** Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)  
**HOMO:** Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)  
**IFM:** Modos de frequência intermediária, do inglês *intermediate frequency modes*  
**INFIS:** Instituto de Física  
**ITO:** óxido de estanho índio, do inglês indium tin oxide  
**IV:** infravermelho  
**LO:** longitudinal óptico  
**LUMO:** Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)  
**MET:** Microscopia eletrônica de transmissão  
**MWNT:** Nanotubos de paredes múltiplas, do inglês *multi walled carbon nanotubes*  
**NaDDBS:** dodecilbenzenosulfonato de sódio  
**NIR:** infravermelho próximo, do inglês *near infrared*  
**NTCs:** nanotubos de carbono  
***o*-DCB:** *ortho*-diclorobenzeno  
**OTBT:** oligômero de tiofeno-benzeno-tiofeno  
**PCBM:** [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester  
**PCE:** eficiência de conversão energética, do inglês *power conversion efficiency*  
**PEDOT:** Poli (3,4-etenemedioxitiofeno)

- PL:** Fotoluminescência, do inglês *Photoluminescence*
- PPP:** poli (*p*-phenylenevinylene)
- PPV:** poly [p-phenylenevinylene]
- PSS:** poliestireno sulfonato de sódio, do inglês sodium polystyrene sulfonate
- PT:** politiofeno
- PTBT:** polímero de tiofeno-benzeno-tiofeno
- QRE:** eletrodo de quase referência, do inglês *quasi-reference electrode*
- RBM:** modo de respiração radial, do inglês *radial breathing mode*
- RMN:** Ressonância Magnética Nuclear
- SN2:** Substituição nucleofílica bimolecular
- SWNT:** nanotubos de carbono de parede simples, do inglês *single walled carbon nanotubes*
- SWNT:** Nanotubos de parede simples, do inglês *single walled carbon nanotubes*
- TB:** tiofeno-benzeno
- TBAF:** fluoreto de tributilamônio
- TBDPS:** *ter*-butildifenilsilano
- TBS:** tributilsilano
- TBT:** tiofeno-benzeno-tiofeno
- TG:** Termogravimetria
- TGA:** Análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis*
- THF:** tetrahidrofurano
- TMS:** trimetilsilano
- TMSA:** trimetilsililacetileno
- TO:** transversal óptico
- UFMG:** Universidade Federal de Minas Gerais
- UFU:** Universidade Federal de Uberlândia
- UV-Vis:** ultravioleta-visível
- VC:** voltametria cíclica
- XRD:** Difração de raios-X, do inglês *X-Rays Diffraction*

# SUMÁRIO GERAL

<b>CAPÍTULO 1 – Introdução geral .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 2 - Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 - Polímeros <math>\pi</math>-conjugados: estrutura e propriedades .....</b>	<b>28</b>
2.1.1- Propriedades eletrônicas dos semicondutores orgânicos.....	31
2.1.2- Transições eletrônicas.....	34
2.1.2.1- Diagrama de Jablonski .....	34
2.1.2.2- Aproximação de Franck-Condon e Born-Oppenheimer .....	38
<b>2.2 - Objetivos e estratégias de síntese .....</b>	<b>40</b>
2.2.1- Arquiteturas das unidades de repetição .....	42
2.2.2-Cadeias alquílicas e solubilidade.....	43
<b>2.3 - Materiais e métodos experimentais .....</b>	<b>44</b>
2.3.1- PPEs - Polifenilenoetinilenos .....	46
2.3.2- PTBs – politiofenofenilenos .....	49
2.3.3- PTBTs – politiofenofenilenotiofenos .....	49
<b>2.4 - Caracterização óptica .....</b>	<b>53</b>
2.4.1- Absorção Óptica .....	53
2.4.2- Fluorescência .....	56
2.4.3- Resumo dos parâmetros obtidos .....	59
<b>2.5 - Caracterização estrutural.....</b>	<b>62</b>
2.5.1- Infravermelho e Raman .....	62
<b>2.6 - Caracterização eletroquímica .....</b>	<b>70</b>
2.6.1- Voltametria cíclica .....	70
<b>2.7 - Conclusão .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 3 - Dispersão de Nanotubos de Carbono em oligômero e polímeros funcionalizados por grupo imidazol.....</b>	<b>83</b>
<b>3.1 - Contexto histórico e científico .....</b>	<b>89</b>
<b>3.2 - Nanotubos de Carbono .....</b>	<b>90</b>

3.2.1- Estrutura cristalina dos NTCs.....	90
3.2.2- Geometria dos NTCs .....	93
3.2.3- Estrutura eletrônica dos NTCs .....	94
3.2.3.1- Primeira Zona de Brillouin.....	95
3.2.3.2-Densidades de estados eletrônicos- DOS e singularidades de Van Hove.....	98
3.2.4- Caráter metálico ou semicondutor dos NTCs.....	99
3.2.5- Propriedades ópticas dos NTCs.....	101
3.2.5.1- Transições ópticas .....	101
3.2.5.2-Gráfico de Kataura .....	101
3.2.6- Propriedades vibracionais dos NTCs .....	103
3.2.7- Dispersão de NTCs.....	105
<b>3.3 - Parte experimental .....</b>	<b>108</b>
3.3.1- Materiais de partida e condições de medida.....	108
3.3.2 - Preparação das amostras.....	109
<b>3.4 - Resultados e discussão .....</b>	<b>110</b>
3.4.1- Caracterização por espectroscopia no UV-VIS-NIR.....	110
Dependência no tempo de sonicação .....	111
Dependência na concentração do oligômero .....	115
Dependência na concentração do nanotubo.....	116
Comparação com o surfactante NaDDBS .....	117
Polímeros .....	119
3.4.2- Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência .....	121
3.4.3- Caracterização por espectroscopia Raman .....	124
3.4.4- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão .....	126
<b>3.5- Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....</b>	<b>130</b>
<b>3.6- Conclusões.....</b>	<b>133</b>
<b>CAPÍTULO 4 - Aplicação de polímeros semicondutores em dispositivos fotovoltaicos.....</b>	<b>142</b>
<b>4.1- Contexto histórico e científico .....</b>	<b>146</b>
<b>4.2- Os diferentes tipos de materiais orgânicos semicondutores .....</b>	<b>147</b>

<b>4.3 - Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica .....</b>	<b>149</b>
4.3.1 - Etapas da conversão fotovoltaica .....	149
4.3.1.1 – Absorção de fótons e geração de excitons .....	151
4.3.1.2 - Difusão e dissociação de excitons .....	152
4.3.1.3 – Transporte dos portadores de carga sob influência do campo elétrico interno .....	153
4.3.1.4 – Coleta das cargas pelos eletrodos .....	153
4.3.2 - Natureza da interface doador/aceitador de elétrons.....	154
4.3.3 – Caracterização do dispositivo fotovoltaico.....	156
<b>4.4 - Parte experimental .....</b>	<b>159</b>
4.4.1 - Condições de medida.....	159
4.4.2 - Caracterização da camada ativa .....	160
4.4.3- Propriedades ópticas e eletro-ópticas .....	161
4.4.3.1- Eletrocromismo .....	161
4.4.3.2- Absorção óptica e fotoluminescência .....	163
4.4.3.3- Difração de raios-X .....	166
4.4.3.4- Voltametria cíclica .....	169
4.4.4- Elaboração dos dispositivos fotovoltaicos .....	170
4.4.4.1- Preparação dos substratos e deposição do PEDOT:PSS .....	171
4.4.4.2- Deposição da camada ativa .....	172
4.4.4.3- Deposição do cátodo .....	174
4.4.5- Caracterização dos dispositivos.....	175
4.4.5.1- Curvas JxV .....	175
4.4.5.2- Efeitos da Espessura .....	178
4.4.5.3- Perspectivas para melhorar a desempenho fotovoltaico.....	180
<b>4.5- Conclusão .....</b>	<b>181</b>
<b>CAPÍTULO 5 - Conclusão geral .....</b>	<b>186</b>
<b>Anexo A .....</b>	<b>189</b>
<b>Anexo B.....</b>	<b>215</b>



## Introdução geral

Existe uma necessidade urgente em dialogar para descobrir meios de praticar o desenvolvimento sustentável, caracterizando-se pela capacidade de suprir as necessidades da geração de energia atual sem comprometer a capacidade de atender as necessidades das gerações futuras. O desenvolvimento sustentável encontra-se mundialmente em evidência e o Brasil (Rio de Janeiro) foi sede, em junho deste ano de 2012, de um evento internacional chamado Rio +20, que reuniu governos, empresas, cientistas, ONGs, movimentos sociais e a comunidade em geral.

A conferência Rio +20 se preocupou basicamente em discutir como o meio ambiente se encaixa no desenvolvimento social e econômico do planeta. Esta complexa tríade (o meio ambiente, o social e a economia) se divide em uma gama enorme de subitens como: energia, água, lixo e reciclagem, biodiversidade, saúde, direitos humanos, segurança, anticorrupção etc. Apesar de específicos, a maioria se correlaciona de forma direta ou indireta, como no caso da produção de energia.

A produção de energia sustentável ou energia de fonte renovável é um ponto importantíssimo no desenvolvimento sustentável mundial. Para se ter uma ideia, foi estipulado na Rio + 20 uma meta com objetivo de aumentar em 30% o uso de energias renováveis em todo mundo até 2030. O principal desafio é tentar reduzir gradativamente a dependência do carvão mineral, do petróleo e derivados e da energia nuclear, pois o uso dessas energias polui o ar, o solo e a água causando graves impactos ao meio ambiente, além de serem energias não renováveis e de alto custo.<sup>[1]</sup> Dentre as opções de energias renováveis, tem-se a energia fotovoltaica, uma fonte limpa, gratuita e inesgotável na escala terrestre de tempo, que produz até 1.000Watts de energia por metro quadrado, e é considerada uma energia limpa, pois não deixa nenhum tipo de resíduo.<sup>[1]</sup> Além disso, esse recurso natural representa um enorme potencial energético para uso doméstico, industrial ou rural, proporcionando em longo prazo diminuição de custos e benefícios ambientais. À medida que as pesquisas científicas forem avançando e a conversão de luz em energia elétrica for se tornando mais eficaz e barata, isso irá gerar mais incentivos para o seu uso e consequentemente mais tecnologias serão desenvolvidas melhorando cada vez mais a qualidade e eficiência. No futuro, o uso da energia solar será um diferencial entre os países, pois quem dominar a tecnologia em

relação à energia solar terá mais chance de dominar as indústrias de produção e o mercado consumidor, além de manipular o conhecimento tecnológico do processo.

As pesquisas científicas são intensas na busca por materiais inovadores para aplicação em células fotovoltaicas. Os polímeros [2-7], macromoléculas [8] e nanomateriais de carbono [9-11] encontram-se nessa constante investigação como materiais promissores para tal aplicação.

A fim de dar apoio às necessidades mundiais, faz-se necessário diversificar as fontes de energia renováveis. Nos dias de hoje, a tecnologia de dispositivos, largamente utilizada e comercializada é a desenvolvida em torno do silício. O silício cristalino possui um alto rendimento de conversão energética, mas ao mesmo tempo é um material relativamente raro e caro. Pensando nisso, o avanço nas pesquisas por materiais semicondutores permitiu o desenvolvimento de novas tecnologias em filmes finos, com o objetivo de aumentar as superfícies dos painéis solares e de desenvolver novos *designs* permitindo uma integração arquitetônica graças a uma maior flexibilidade. Pesquisadores nos Estados Unidos demonstraram o princípio de funcionamento de um recente tipo de célula solar que substitui o silício por nanotubos de carbono. Os cientistas construíram um fotodiodo, um tipo extremamente simples de célula solar que converte a luz em eletricidade de forma extremamente eficiente devido à excepcional condutividade elétrica do nanotubo de carbono e à forma como ele conduz os elétrons. [10]

Desde os anos 90, os cientistas estão interessados no potencial de materiais orgânicos para aplicações fotovoltaicas com o objetivo de diminuir os custos de produção. A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Nos orgânicos, geralmente são utilizados polímeros conjugados, ao invés de semicondutores inorgânicos. O número de equipes de pesquisa no domínio das células fotovoltaicas orgânicas nos últimos dez anos teve um crescimento exponencial. Elas demonstram que estes materiais orgânicos, sejam eles polímeros ou macromoléculas, apresentam grandes vantagens pela imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas diferentes, além de poderem ser combinados com outros tipos de materiais, formando sistemas com rendimento de conversão energética para aplicação em células fotovoltaicas. Estes rendimentos de conversão energética podem ser ainda melhorados por combinação com

materiais como as nanoestruturas de carbono e trabalhando na compreensão dos mecanismos químicos, físico-químicos e sobre a metodologia das células fotovoltaicas.

Por outro lado, o estudo dos nanotubos de carbono (NTCs) é considerado um dos mais importantes temas de pesquisa dentro da área de materiais nas últimas duas décadas. Estes materiais têm um excepcional potencial para serem incluídos como componentes ativos na indústria multibilionária da nanotecnologia. <sup>[12, 13]</sup> As extraordinárias propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas e mecânicas dos alótropos nanoestruturados do carbono, como nanotubos e grafenos, são incomparáveis com qualquer outra classe de substância. <sup>[14-18]</sup> O interminável entusiasmo e contínuo interesse científico são particularmente impulsionados por inúmeros problemas não resolvidos referentes aos NTCs, como a individualização em quantidade suficiente, o que apresenta um grande entrave em futuras aplicações, incluindo o desenvolvimento de dispositivos. NTCs, especificamente os de parede simples, tendem a formar aglomerados, devido à sua alta razão de aspecto (isto é, a relação comprimento-diâmetro) e à atração de van der Waals entre os tubos. <sup>[19-22]</sup> Os nanotubos emaranhados não permitem a optimização de suas propriedades em comparação àqueles individualizados. <sup>[23]</sup> Os tubos emaranhados são difíceis de dispersarem ou fundirem uniformemente em fluidos e o resultado líquido é que suspensões e compósitos apresentam melhorias modestas em suas propriedades mecânicas ou de transporte.

Existem vários métodos e meios já demonstrados para dispersão dos NTCs, no entanto, ainda limitados a um baixo limite de dispersibilidade aquosa e em solvente orgânico. Os caminhos adotados para obtenção de dispersões estáveis de nanotubos de carbono podem ser divididos em duas amplas categorias. A primeira inclui a funcionalização química covalente da superfície dos tubos para que possam desta forma ser solubilizados em diferentes líquidos. <sup>[24, 25]</sup> Este processo modifica a hibridização dos átomos de carbono na superfície do tubo, afetando diretamente as propriedades condutoras e mecânicas intrínsecas <sup>[26]</sup> e, portanto, limitando algumas de suas aplicações, como o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. <sup>[27-32]</sup>

A segunda categoria envolve a funcionalização não covalente, que abrange não uma ligação química efetiva, mas uma interação entre a superfície do tubo e o agente dispersante. Estes agentes incluem surfactantes iônicos ou não-iônicos, <sup>[33-38]</sup> moléculas pequenas <sup>[39]</sup>, polímeros <sup>[40, 41]</sup>, biopolímeros e DNA <sup>[42-44]</sup>, macrociclos e dendrímeros <sup>[45]</sup>. O tipo de interação com os NTCs depende do agente dispersante, podendo ser:

eletrostática, hidrofóbica, ligação de hidrogênio, adsorção física, interação de van der Waals,  $\pi$ - $\pi$  *stacking* e cátion- $\pi$ .<sup>[46]</sup> Macromoléculas aromáticas, por exemplo, como as porfirinas, podem interagir com as cadeias laterais dos nanotubos de carbono via interação  $\pi$ - $\pi$  *stacking*.<sup>[47]</sup> Outros surfactantes podem formar um estável arranjo micelar em torno dos tubos, desfazendo os agregados via interação hidrofóbica entre as cadeias alquílicas dos surfactantes e os NTCs.<sup>[48]</sup> Ao mesmo tempo, o uso de surfactantes é às vezes inconveniente pela grande quantidade necessária para dispersar os nanotubos e por encobrirem a superfície dos tubos.

Uma recente classe de dispersante para os nanotubos são os líquidos iônicos.<sup>[49-52]</sup> À temperatura ambiente, os líquidos iônicos são normalmente sais orgânicos com propriedades facilmente ajustadas pela mudança dos seus contra-íons. Eles têm atraído muita atenção como solventes verdes, devido às suas características físico-químicas: baixa tensão de vapor, estabilidade térmica, janela eletroquímica aumentada e relativamente alta condutividade iônica.<sup>[52, 53]</sup> Evidências experimentais indicam que os líquidos iônicos interagem com nanotubos por interações de van der Waals, assim como pela interação cátion- $\pi$ . Por consequência, a estrutura eletrônica dos nanotubos nas dispersões pode ser mantida intrinsecamente.

Os líquidos iônicos são bons solventes para muitos materiais inorgânicos e orgânicos, como os polímeros. Eles são líquidos à temperatura ambiente e se apresentam como uma substância gelatinosa quando processados com os NTCs, os referidos *bucky gels*.<sup>[49]</sup> Esta pode ser, dependendo da aplicação, uma grande desvantagem do uso dos líquidos iônicos na dispersão de nanotubos. Filmes destes materiais inseridos em nanotubos não são possíveis e a aplicação em dispositivos se torna comprometida.

Baseando-se nas propriedades dos líquidos iônicos e considerando o extensivo uso na literatura de moléculas aromáticas conjugadas e íons surfactantes para funcionalização não covalente de NTCs, foram planejados e desenvolvidos para essa tese um conjunto de oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados funcionalizados com grupos imidazóis, grupamentos esses contidos nos líquidos iônicos. A natureza iônica e a polaridade dos grupos imidazóis já mostraram através dos líquidos iônicos serem benéficos para a dispersão de nanotubos de carbono.<sup>[49, 52]</sup> Assim espera-se uma maior estabilidade dos sistemas oligômeros e/ou polímeros com o nanotubo de carbono, facilitada pelas interações entre as cadeias conjugadas por  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, e por interações

cátion- $\pi$  provenientes dos cátions do grupo imidazol. Além disso, os tubos permaneceriam separados e individualizados pela interação repulsiva dos grupos carregados positivamente. A combinação de propriedades, como a fluorescência dos materiais conjugados e o caráter ambipolar dos nanotubos, nos híbridos estáveis NTCs-sistemas conjugados pode ser estratégica e interessantemente explorada na construção de camadas ativas dos mais diversos dispositivos orgânicos.

Dentro desse contexto, este trabalho de tese se apresenta a partir de uma colaboração multidisciplinar e focaliza a síntese, a caracterização e a aplicação em dispositivos que utilizam a energia solar de sistemas  $\pi$ -conjugados. O objetivo consistiu em evidenciar as relações entre a estrutura química dos materiais orgânicos, dentre eles oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados, e suas propriedades optoeletrônicas, de modo a obter materiais eficazes para cada tipo de aplicação. Direcionou-se o estudo em dois casos específicos: 1) estudo de oligômeros e polímeros eletrólitos para dispersão de nanotubos de carbono; e 2) fabricação de células solares de heterojunção interpenetrante, à base de um polímero semicondutor doador de elétrons e um derivado de fulereno aceitador de elétrons.

As etapas para o estudo de tais relações foram as seguintes:

- Síntese dos oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados doadores de elétrons.
- Caracterizações químicas dos materiais sintetizados: controle da composição química, da pureza e do rendimento; e determinação das massas molares dos polímeros.
- Caracterizações optoeletrônicas: determinação dos espectros de absorção óptica e fotoluminescência, posição dos níveis energéticos e da estrutura dos materiais no estado sólido.
- Elaboração de dispositivos fotovoltaicos e caracterizações elétricas.
- Avaliação dos novos materiais eletrólitos sintetizados como agentes dispersantes de nanotubos de carbono.

Desta forma, esta tese foi fruto de um trabalho intenso oriundo de várias colaborações e de reflexões comuns. Tendo em vista suas diferentes etapas, é organizada em cinco capítulos. Uma primeira parte introdutória apresenta a motivação, justificativa e objetivo do trabalho, permitindo apresentar o contexto científico ao qual

se insere a pesquisa realizada. O Capítulo 2 apresenta os objetivos e estratégias de síntese dos oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados, assim como as propriedades optoeletrônicas em função da estrutura química dos materiais sintetizados, caracterizadas por análises ópticas, eletroquímicas e vibracionais. Por conseguinte, nos capítulos seguintes apresentam-se as aplicações sugeridas nessa tese: o estudo preliminar de confecção e caracterização dos dispositivos fotovoltaicos elaborados em alguns dos sistemas orgânicos sintetizados e o estudo dos oligômeros e polímeros conjugados funcionalizados com o grupo imidazol como agentes dispersantes de nanotubos de carbono. Por último, apresenta-se uma conclusão geral de todas as etapas realizadas e as perspectivas futuras. Enfim, têm-se os Anexos A e B, que estão relacionados ao Capítulo 2 e descrevem parte da química orgânica que inspirou o trabalho de síntese, apresentando detalhadamente as rotas e condições de preparação e as caracterizações químicas dos compostos obtidos. O Anexo C, contém os detalhes de preparação, bem como os parâmetros fotovoltaicos obtidos para as células propostas.

## Referências

- [1] Rio +20. Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, Rio de Janeiro, Brasil, 13 a 22 de junho de 2012. Disponível em <<http://www.rio20.gov.br>>. Acesso em Julho de 2012.
- [2] Masuda, K., Ogawa, M., Ohkita, H., Benten, H. & Ito, S. Hybrid solar cells of layer-by-layer thin films with a polymer/fullerene bulk heterojunction. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 762–767 (2009).
- [3] Kroon, R., Lenes, M., Hummelen, J. C., Blom, P. W. M. & de Boer, B. Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years). *Polymer Reviews* 48, 531–582 (2008).
- [4] Brabec, C. J. et al. *Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 22, 3839–56 (2010).
- [5] Dennler, B. G., Scharber, M. C. & Brabec, C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 21, 1323–1338 (2009).
- [6] Dennler, G., M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C. J. Brabec. “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells?Towards 15 % Energy-Conversion Efficiency.” *Advanced Materials* 20 (3) (February 4): 579–583 (2008).
- [7] Scharber, M. C., D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, a. J. Heeger, and C. J. Brabec. “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency.” *Advanced Materials* 18 (6) (March 17): 789–794 (2006).
- [8] Park, Jong Hyeok, Tae-Woo Lee, Byung-Doo Chin, Dong Hwan Wang, and O Ok Park. “Roles of Interlayers in Efficient Organic Photovoltaic Devices.” *Macromolecular Rapid Communications* 31 (24) (December 15): 2095–108 (2010).
- [9] Zhu, Hongwei, Jinquan Wei, Kunlin Wang, and Dehai Wu. “Applications of Carbon Materials in Photovoltaic Solar Cells.” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (9) (September): 1461–1470 (2009).
- [10] Gabor, Nathaniel M, Zhaojun Zhong, Ken Bosnick, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. “Extremely Efficient Multiple Electron-hole Pair Generation in Carbon Nanotube Photodiodes.” *Science* 325 (5946): 1367–1371 (2009).
- [11] Ahmad, Iftikhar, Umar Khan, and Yurii K. Gun’ko. “Graphene, Carbon Nanotube and Ionic Liquid Mixtures: Towards New Quasi-solid State Electrolytes for Dye Sensitised Solar Cells.” *Journal of Materials Chemistry* 21 (42): 16990 (2011).
- [12] Iijima, Sumio. “Helical Microtubules of Graphitic Carbon.” *Nature* 354 (6348): 56–58 (1991).
- [13] Hirsch, Andreas. “Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes.” *Angewandte Chemie International Edition* 41 (11): 1853–1859 (2002).

- [14] Dresselhaus, M S, G Dresselhaus, and Phaedon Avouris. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Ed. Springer-Verlag. *Carbon Nanotubes*. Vol. 80. Springer (2001).
- [15] O'Connell, Michael J. *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. Ed. M J O'Connell. *Carbon Nanotubes*. Vol. 43 (2006).
- [16] Akasaka, Takeshi, Fred Wudl, and Shigeru Nagase. *Chemistry of Nanocarbons*. Society. John Wiley and Sons (2010).
- [17] Meyyappan, M. "Carbon Nanotubes: Science and Applications." Ed. M Meyyappan. *Outlook* 118 (5): 1–24 (2005).
- [18] Dresselhaus, M S, G Dresselhaus, A Jorio, A G Souza Filho, M A Pimenta, and R Saito. "Single Nanotube Raman Spectroscopy." *Accounts of Chemical Research* 35 (12): 1070–1078 (2002).
- [19] Itkis, Mikhail E, Ferenc Borondics, Aiping Yu, and Robert C Haddon. "Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-walled Carbon Nanotube Films." *Science* 312 (5772): 413–416 (2006).
- [20] O'Connell, Michael J, Sergei M Bachilo, Chad B Huffman, Valerie C Moore, Michael S Strano, Erik H Haroz, Kristy L Rialon, et al. "Band Gap Fluorescence from Individual Single-walled Carbon Nanotubes." *Science (New York, N.Y.)* 297 (5581) (July 26): 593–596 (2002).
- [21] Kong, J. "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors." Ed. R F Albrecht, C R Reeves, and N C Steele. *Science* 287 (5453): 622–625 (2000).
- [22] Girifalco, L A, Miroslav Hodak, and Roland S Lee. "Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential." *Physical Review B* 62 (19): 104–110 (2000).
- [23] Hu, Di, Chuang Peng, and George Z Chen. "Electrodeposition of Nonconducting Polymers: Roles of Carbon Nanotubes in the Process and Products." *ACS Nano* 4 (7) (July 27): 4274–82 (2010).
- [24] Sun, Ya-Ping, Kefu Fu, Yi Lin, and Weijie Huang. "Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications." *Accounts of Chemical Research* 35 (12 December) (2002).
- [25] Liu, Yi-Tao, Wei Zhao, Zhen-Yu Huang, Yan-Fang Gao, Xu-Ming Xie, Xiao-Hao Wang, and Xiong-Ying Ye. "Noncovalent Surface Modification of Carbon Nanotubes for Solubility in Organic Solvents." *Carbon* 44 (8) (July): 1613–1616 (2006).
- [26] Zhang, Jin, Hongling Zou, Quan Qing, Yanlian Yang, Qingwen Li, Zhongfan Liu, Xinyong Guo, and Zuliang Du. "Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (16 April) (2003).
- [27] Li, Xiaokai, Forrest Gittleson, Marcelo Carmo, Ryan C Sekol, and André D Taylor. "Scalable Fabrication of Multifunctional Freestanding Carbon Nanotube/polymer Composite Thin Films for Energy Conversion." *ACS Nano* 6 (2): 1347–56 (2012).

- [28] Bartelmess, Juergen, Beatriz Ballesteros, Gema De La Torre, Daniel Kiessling, Stephane Campidelli, Maurizio Prato, Tomás Torres, and Dirk M Guldi. “Phthalocyanine-pyrene Conjugates: a Powerful Approach Toward Carbon Nanotube Solar Cells.” *Journal of the American Chemical Society* 132 (45): 16202–16211 (2010).
- [29] Prato, Maurizio, Kostas Kostarelos, and Alberto Bianco. “Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery.” *Accounts of Chemical Research* 41 (1): 60–68 (2008).
- [30] Pantarotto, Davide, Ravi Singh, David McCarthy, Mathieu Erhardt, Jean-Paul Briand, Maurizio Prato, Kostas Kostarelos, and Alberto Bianco. “Functionalized Carbon Nanotubes for Plasmid DNA Gene Delivery.” *Angewandte Chemie International Edition* 43 (39) (2004).
- [31] Pantarotto, Davide, Jean-Paul Briand, Maurizio Prato, and Alberto Bianco. “Translocation of Bioactive Peptides Across Cell Membranes by Carbon Nanotubes.” *Chemical Communications* 68 (1): 16–17 (2004).
- [32] Chen, Jian, Apparao M. Rao, Sergei Lyuksyutov, Mikhail E. Itkis, Mark. a. Hamon, Hui Hu, Robert W. Cohn, et al. “Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes.” *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (13) (April): 2525–2528 (2001).
- [33] Islam, M. F., E. Rojas, D. M. Bergey, a. T. Johnson, and a. G. Yodh. “High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water.” *Nano Letters* 3 (2) (February): 269–273 (2003).
- [34] Moore, Valerie C., Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, Judith Schmidt, and Yeshayahu Talmon. “Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants.” *Nano Letters* 3 (10) (October) (2003).
- [35] Haggenmueller, Reto, Sameer S Rahatekar, Jeffrey a Fagan, Jaehun Chun, Matthew L Becker, Rajesh R Naik, Todd Krauss, et al. “Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants and Biomolecules.” *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids* 24 (9) (May 6) (2008).
- [36] Jiang, Linqin, Lian Gao, and Jing Sun. “Production of Aqueous Colloidal Dispersions of Carbon Nanotubes.” *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (1): 89–94 (2003) .
- [37] Tummala, Naga Rajesh, and Alberto Striolo. “SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology.” *ACS Nano* 3 (3): 595–602 (2009).
- [38] Matarredona, Olga, Heather Rhoads, Zhongrui Li, Jeffrey H. Harwell, Leandro Balzano, and Daniel E. Resasco. “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS.” *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (48) (December): 13357–13367 (2003).
- [39] Backes, Claudia, and Andreas Hirsch. Chemistry of Nanocarbons. Edited by Takeshi Akasaka, Fred Wudl and Shigeru Nagase, 1–48 (2010).

- [40] Star, Alexander, Yi Liu, Kevin Grant, Ludek Ridvan, J Fraser Stoddart, David W Steuerman, Michael R Diehl, Akram Boukai, and James R Heath. “Noncovalent Side-Wall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes.” *Macromolecules* 36 (3): 553–560 (2003).
- [41] Hwang, Jeong-Yuan, Adrian Nish, James Doig, Sigrid Douven, Chun-Wei Chen, Li-Chyong Chen, and Robin J Nicholas. “Polymer Structure and Solvent Effects on the Selective Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes.” *Journal of the American Chemical Society* 130 (11): 3543–3553 (2008).
- [42] Witus, Leah S, John-David R Rocha, Virany M Yuwono, Sergey E Paramonov, R Bruce Weisman, and Jeffrey D Hartgerink. “Peptides That Non-covalently Functionalize Single-walled Carbon Nanotubes to Give Controlled Solubility Characteristics.” *Journal of Materials Chemistry* 17 (19): 1909–1915 (2007).
- [43] Karajanagi, Sandeep S, Hoichang Yang, Prashanth Asuri, Edward Sellitto, Jonathan S Dordick, and Ravi S Kane. “Protein-assisted Solubilization of Single-walled Carbon Nanotubes.” *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids* 22 (4): 1392–1395 (2006).
- [44] Nakashima, Naotoshi, Shingo Okuzono, Hiroto Murakami, Tonau Nakai, and Kenichi Yoshikawa. “DNA Dissolves Single-walled Carbon Nanotubes in Water.” *Chemistry Letters* 32 (5): 456–457 (2003).
- [45] Palacin, Thomas, Hung Le Khanh, Bruno Jousselme, Pascale Jegou, Arianna Filoramo, Christian Ehli, Dirk M Guldi, and Stéphane Campidelli. “Efficient Functionalization of Carbon Nanotubes with Porphyrin Dendrons via Click Chemistry.” *Journal of the American Chemical Society* 131 (42) (October 28): 15394–402 (2009).
- [46] Premkumar, Thathan, Raffaele Mezzenga, and Kurt E Geckeler. “Carbon Nanotubes in the Liquid Phase: Addressing the Issue of Dispersion.” *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* (9) (March 19): 1299–1313 (2012).
- [47] Satake, Akiharu, Yoshiyuki Miyajima, and Yoshiaki Kobuke. “Porphyrin–Carbon Nanotube Composites Formed by Noncovalent Polymer Wrapping.” *Chemistry of Materials* 17 (4): 716–724 (2005).
- [48] Yurekli, Koray, Cynthia A Mitchell, and Ramanan Krishnamoorti. “Small-angle Neutron Scattering from Surfactant-assisted Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes.” *Journal of the American Chemical Society* 126 (32): 9902–9903 (2004).
- [49] Fukushima, Takanori, and Takuzo Aida. “Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes.” *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 13 (18) (January): 5048–58 (2007).
- [50] Fukushima, Takanori, Atsuko Kosaka, Yohei Yamamoto, Takuji Aimiya, Shunsuke Notazawa, Toshikazu Takigawa, Tamotsu Inabe, and Takuzo Aida. “Dramatic Effect of Dispersed Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electroconductive Properties of Polymers Derived from Ionic Liquids.” *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 2 (4) (April): 554–60 (2006).

- [51] Zhou, Xiaosi, Tianbin Wu, Kunlun Ding, Baoji Hu, Minqiang Hou, and Buxing Han. “The Dispersion of Carbon Nanotubes in Water with the Aid of Very Small Amounts of Ionic Liquid.” *Chemical Communications (Cambridge, England)* (14) (April 14): 1897–9 (2009).
- [52] Dong, Bin, Yijin Su, Yonghui Liu, Jie Yuan, Jingkun Xu, and Liqiang Zheng. “Dispersion of Carbon Nanotubes by Carbazole-tailed Amphiphilic Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solutions.” *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (1) (April 1): 190–5 (2011).
- [53] Di Crescenzo, Antonello, Davide Demurtas, Andrea Renzetti, Gabriella Siani, Paolo De Maria, Moreno Meneghetti, Maurizio Prato, and Antonella Fontana. “Disaggregation of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Promoted by the Ionic Liquid-based Surfactant 1-hexadecyl-3-vinyl-imidazolium Bromide in Aqueous Solution.” *Soft Matter* 5 (1): 62 (2009).

## **Sumário**

<b>Introdução .....</b>	<b>28</b>
<b>1- Polímeros <math>\pi</math>-conjugados: estrutura e propriedades.....</b>	<b>28</b>
1.1- Propriedades eletrônicas dos semicondutores orgânicos.....	31
1.2- Transições eletrônicas.....	34
1.2.1- Diagrama de Jablonski .....	34
1.2.2- Aproximação de Franck-Condon e Born-Oppenheimer .....	38
<b>2- Objetivos e estratégias de síntese.....</b>	<b>41</b>
2.1- Arquiteturas das unidades de repetição .....	42
2.2- Cadeias alquílicas e solubilidade.....	43
<b>3- Materiais e métodos experimentais .....</b>	<b>44</b>
3.1- PPEs - Polifenilenoetinilenos .....	46
3.2- PTBs – politiofenofenilenos .....	49
3.3- PTBTs – politiofenofenilenotiofenos .....	50
<b>4- Caracterização óptica .....</b>	<b>53</b>
4.1- Absorção Óptica .....	53
4.2- Fluorescência .....	57
4.3- Resumo dos parâmetros obtidos .....	60
<b>5- Caracterização estrutural .....</b>	<b>63</b>
5.1- Infravermelho e Raman .....	63
<b>6- Caracterização eletroquímica .....</b>	<b>72</b>
6.1- Voltametria cíclica .....	72
<b>7- Conclusão.....</b>	<b>76</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Representações da formação de duas ligações $\pi$ . No acetileno, $C_2H_2$ , a sobreposição de dois conjuntos de orbitais 2p de carbonos não-hibridizados leva à formação de duas ligações $\pi$ . <sup>[4]</sup> .....	29
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração do mecanismo de formação das bandas de energia com o aumento do comprimento da conjugação, do etileno ao poliacetileno. Adaptado de <sup>[5]</sup> .....	30
<b>Figura 2.3:</b> Representação de um pólaron em um segmento de politiofeno fenileno. ....	33
<b>Figura 2.4:</b> Desenho esquemático dos processos intra e intercadeias no exemplo do polímero poli ( <i>p</i> -fenileno vinileno). <sup>[9]</sup> .....	34
<b>Figura 2.5:</b> Diagrama de Jablonski. Adaptado de Abramowitz e colaboradores. <sup>[15]</sup> .....	35
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama esquemático representando spins de um exciton e sua simetria. Os estados de spins totais possíveis de um exciton pode ser espacialmente anti-simétrico ( $S=1$ ), conhecido como estados tripleto ou eles podem ser espacialmente simétricos ( $S=0$ ), também conhecido como estados singlet. Há três possibilidades de configuração tripleto e somente uma configuração singlet. ....	37
<b>Figura 2.7:</b> Estrutura do TB. ....	42
<b>Figura 2.8:</b> Estrutura do TBT. ....	42
<b>Figura 2.9:</b> Estrutura do PE. ....	43
<b>Figura 2.10:</b> Espectros de absorção óptica em solução dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d). ....	55
<b>Figura 2.11:</b> Espectros de absorção óptica em filme dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d). ....	56
<b>Figura 2.12:</b> Espectros de fluorescência em solução dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d). ....	58
<b>Figura 2.13:</b> Espectros de fluorescência em filme dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d). ....	60
<b>Figura 2.14:</b> Determinação gráfica do <i>gap</i> óptico.....	61
<b>Figura 2.15:</b> Espectros Raman e infravermelho para os PPEs num intervalo de 600 a 2600 $cm^{-1}$ . Em (a) dos PPEs com átomo de cloro terminal e em (b) dos PPEs com imidazol. ....	68
<b>Figura 2.16:</b> Exemplificação dos modos mais característicos de vibração.....	69
<b>Figura 2.17:</b> Espectros Raman e infravermelho para o PTB em (a) e PTBTs de uma unidade em (b) num intervalo de 700 a 1800 $cm^{-1}$ .....	70
<b>Figura 2.18:</b> Espectros Raman e infravermelho para os PTBTs de duas unidades com cloro terminal em (a) e com imidazol em (b) num intervalo de 700 a 1800 $cm^{-1}$ .....	71

**Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados**

<b>Figura 2. 19:</b> Imagem representativa da célula eletroquímica com configuração de três eletrodos à esquerda, e à direita a deposição do polímero no eletrodo de trabalho.....	73
<b>Figura 2. 20:</b> Curvas de voltametria cíclica para os sistemas PTB em (a), PTBT de uma unidade em (b) e PTBT de duas unidades em (c). .....	74
<b>Figura 2. 21:</b> Foto das soluções diluídas dos polímeros sintetizados. O azul, oligômero de três ciclos, os amarelados, polímeros a base de PPEs e alaranjados um PTB e PTBTs. .....	77
<b>Figura 2. 22:</b> Diagrama energético dos copolímeros à base de PTB e PTBT caracterizados por voltametria cíclica.....	78

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 2. 1:</b> Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polimerização dos PPEs .....	48
<b>Tabela 2. 2:</b> Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polimerização do PTB.....	49
<b>Tabela 2. 3:</b> Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de conjugação dos PTBTs.....	51
<b>Tabela 2. 4:</b> Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polimerização dos PTBTs de 2 unidades. ....	53
<b>Tabela 2. 5:</b> Propriedades ópticas dos PPEs, PTB e PTBTs. ....	62
<b>Tabela 2. 6:</b> Atribuição das bandas dos espectros na região do infravermelho para os principais modos vibracionais. <sup>[42]</sup> .....	67
<b>Tabela 2. 7:</b> Parâmetros obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica.....	75

## Introdução

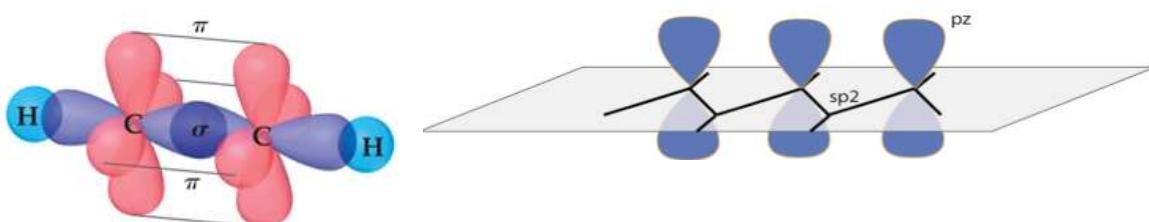
Este capítulo será dedicado aos conceitos, à estratégia de síntese e à caracterização dos novos sistemas conjugados sintetizados, a saber, polímeros e/ou oligômeros conjugados emissores, em sua maioria baseados em tiofeno-fenileno. As estratégias de síntese, elaboração dos compostos e grande parte caracterizações foram feitas durante o estágio de doutorado sanduíche na Escola Francesa de Química, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dentro do Programa CAPES/Cofecub. Esta iniciativa teve por objetivo consolidar a cooperação científica entre o Grupo de Espectroscopia de Materiais da UFU com os grupos franceses, representados pelos laboratórios AM2N – Arquiteturas Moleculares e Materiais Nanoestruturados (Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés) do Instituto Charles Gerhardt da Escola Nacional Superior de Química de Montpellier - ENSCM. Esta parte do trabalho foi co-orientada pelos professores Françoise Serein-Spirau e Jean-Pierre Lèvre-Porte e supervisionada no laboratório pelo professor Thibaut Jarrossom. Este projeto de colaboração visa também desenvolver dispositivos semicondutores orgânicos baseados nos novos polímeros conjugados sintetizados.

### 1- Polímeros $\pi$ -conjugados: estrutura e propriedades

Polímeros são moléculas longas cuja estrutura é resultado do processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas de monômeros.<sup>[1]</sup> Os polímeros conjugados são aqueles que têm ligações duplas não-saturadas e separadas alternadamente por ligações simples saturadas na cadeia principal. Estes são, geralmente, denominados semicondutores orgânicos com um grande potencial de aplicação tecnológica. O desenvolvimento dos polímeros representa um importante avanço da tecnologia moderna. A razão dos polímeros terem se tornado tão relevantes advém da maleabilidade de suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas. Uma simples modificação estrutural transforma o polímero num material com propriedades diferentes, tornando-o útil para uma faixa ampla de aplicações.<sup>[2]</sup>

A característica semicondutora dos materiais orgânicos condutores conjugados tornaram-se evidentes em 1977, a partir do estudo do poliacetileno por H. Shirakawa, A.

J. Heeger e A. G. MacDiarmid, o que lhes concedeu o prêmio Nobel de Química em 2000.<sup>[3]</sup> A característica semicondutora é devido à alternância de duplas ligações carbono/carbono na cadeia carbônica, correspondendo à hibridização  $sp^2$  (combinação dos orbitais 2s, 2px e 2py) do átomo de carbono alternando com sua hibridização  $sp^3$  das simples ligações C-C. Cada um dos orbitais  $sp^2$  dos átomos de carbono vizinhos formará, por sobreposição, uma ligação covalente  $\sigma$  estabilizando a molécula. Os orbitais atômicos 2pz dos dois átomos vizinhos se sobrepõem lateralmente para dar lugar a um orbital molecular ligante  $\pi$  e um orbital antiligante  $\pi^*$ , de mais alta energia, criando assim uma ligação  $\pi$ , como indicado na Figura 2.1.



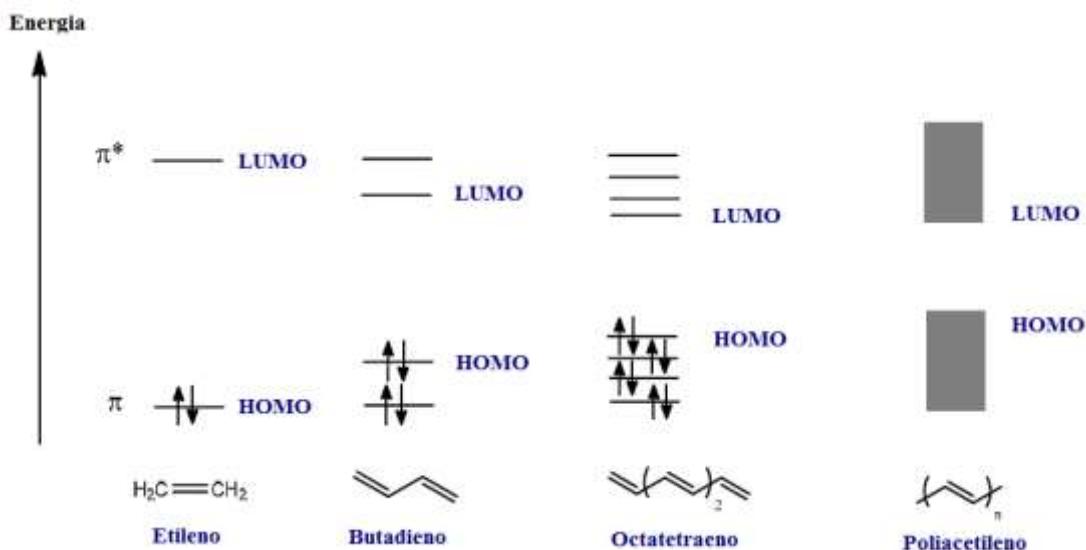
**Figura 2.1:** Representações da formação de duas ligações  $\pi$ . No acetileno,  $C_2H_2$ , a sobreposição de dois conjuntos de orbitais 2p de carbonos não-hibridizados leva à formação de duas ligações  $\pi$ .<sup>[4]</sup>

Assim que a molécula apresenta uma alternância de ligações simples  $\sigma$  e duplas  $\pi$ , os elétrons  $\pi$  não podem ser atribuídos a um átomo particular, eles se delocalizam, e este fenômeno é chamado de conjugação. O número de unidades monoméricas  $n$  sem interrupção é definido como o grau de conjugação e a desordem molecular, fator predominante em polímeros conjugados, advém de segmentos com diferentes graus de conjugação.

Associa-se aos orbitais moleculares ligantes, a banda HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, que é o orbital molecular de mais alta energia ocupado, e aos orbitais antiligantes, a banda LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, atribuído ao orbital desocupado de mais baixa energia. Estas bandas correspondem, respectivamente, às bandas de valência e condução nos materiais inorgânicos. O intervalo de energia entre estes dois níveis é chamado de banda proibida ou *gap*, representada por  $E_g$ , que em relação aos materiais semicondutores, geralmente é compreendida entre 1 e 3eV. A largura da banda proibida vai depender entre outras coisas, da delocalização dos elétrons ao longo da molécula e, portanto, do grau de conjugação nos polímeros conjugados, fenômeno o qual é ilustrado na Figura 2.2. Num polímero, com a combinação de  $10^{20}$  átomos ou mais, associado à periodicidade do

arranjo cristalino, os níveis de energia são muitos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, resultando na formação de uma faixa contínua de energia chamada banda de energia.

Os estados eletrônicos  $\pi$ - $\pi^*$  são afetados pelo confinamento quântico, que é representado pelo modelo físico de um elétron em uma caixa, podendo estabelecer a analogia com poços quânticos unidimensionais. Desta forma, as funções de onda dos elétrons  $\pi^*$  e dos buracos  $\pi$  devem satisfazer às condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico. O resultado assume estados discretos de energia proporcionais às dimensões do segmento conjugado  $n$ .<sup>[2]</sup>



**Figura 2.2:** Ilustração do mecanismo de formação das bandas de energia com o aumento do comprimento da conjugação, do etileno ao poliacetileno. Adaptado de<sup>[5]</sup>.

Contudo, é importante verificar que a diminuição da largura da banda proibida com o aumento do comprimento de conjugação só é válida sobre certo grau de conjugação (geralmente atribuída a uma dezena de unidades conjugadas). O exemplo mostrado na Figura 2.2 é devido a uma estrutura perfeitamente periódica, caso que não acontece nos polímeros conjugados, decorrente dos defeitos estruturais, como torções na cadeia, dobras, enovelamentos, etc. e estes defeitos diminuem a conjugação. Esta configuração com uma diferença de comprimento entre as ligações simples e duplas é instável, causando a dimerização, chamada de distorção de Peierls.<sup>[6,7]</sup> Desta forma, a dimerização provoca uma quebra de simetria e faz abrir uma região de energia proibida, ou *gap*, da ordem de 1,4 eV, conferindo ao polímero conjugado um caráter semicondutor.

O *gap* de energia de polímeros conjugados é um importante parâmetro no que diz respeito às suas propriedades ópticas. A extensão do quanto o elétron é localizado nos orbitais  $\pi$  da cadeia polimérica determina a separação entre as bandas HOMO-LUMO. Portanto, um parâmetro associado indiretamente ao grau de delocalização é o comprimento de conjugação médio  $n$ , que relaciona o aumento da energia do *gap* com o decréscimo do grau de conjugação. Em um polímero conjugado real, o grau de conjugação  $n$  pode ser alterado através da síntese orgânica controlada, ou mesmo pela desordem estrutural que impõe quebras de conjugação através de torções ou dobras na cadeia polimérica, como mencionado anteriormente.

O processo de excitação óptica em um polímero conjugado ocorre com a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, vencendo a barreira de energia do *gap* entre os estados HOMO-LUMO, e gerando ao mesmo tempo um centro carregado positivamente, chamado buraco, na banda de valência. Elétron e buraco podem se mover livremente e formar um estado ligado, devido à atração eletrostática, dando origem aos estados excitônicos. Neste processo, a desativação deste estado pode resultar na emissão de um fóton. A eficiência do processo radiativo final dependerá dos processos fotofísicos intermediários nestas moléculas.

### **1.1- Propriedades eletrônicas dos semicondutores orgânicos**

Por analogia aos semicondutores inorgânicos, os materiais semicondutores orgânicos se distinguem por duas classes: os materiais com caráter doador de elétrons e os materiais com caráter aceitador de elétrons. Este caráter doador ou aceitador se define pelo posicionamento relativo dos níveis HOMO e LUMO de cada material e está relacionado à sua eletronegatividade. Assim, os semicondutores orgânicos doadores de elétrons se caracterizam por uma fraca eletronegatividade, e aqueles aceitadores de elétrons se caracterizam por uma forte eletronegatividade. No caso das células fotovoltaicas, considera-se que os semicondutores doadores de elétrons são os condutores de buracos, do tipo p, com um valor elevado da mobilidade de buracos,  $\mu_p$ , em relação à de elétrons,  $\mu_n$ , e os semicondutores aceitadores de elétrons são os condutores de elétrons, do tipo n, com alto valor da mobilidade de elétrons, em relação à de buracos. <sup>[8]</sup>

Em polímeros conjugados, quando os portadores de elétron e buraco são gerados, permanecem localizados sobre poucas unidades poliméricas, ligados entre si por atração eletrostática. Isto é chamado de éxciton intracadeia para indicar que cargas constituintes estão situadas sobre a mesma cadeia polimérica. Acredita-se que éxcitons intracadeia representam a principal espécie que é formada logo depois da excitação em polímeros conjugados.<sup>[9]</sup>

Após adição de carga, a cadeia polimérica se deformará para reduzir a energia do transportador. Esta carga e deformação juntas constituem o pólaron. Pólarons podem ser vistos então como um defeito na cadeia conjugada do polímero onde cada defeito estabiliza a carga que é então auto-armadilhada como consequência da deformação da rede, como pode ser evidenciado na Figura 2.3. É observado como a perda de um elétron, proveniente do processo de excitação, leva a uma redistribuição das ligações  $\pi$  e, por isso, a diferentes comprimentos de ligação, ângulos e posições nucleares. Os níveis de energia de um pólaron estão no meio do *gap* HOMO-LUMO.

Os materiais orgânicos conjugados podem ser considerados como semicondutores de largo *gap*. A particularidade dos semicondutores orgânicos é que a carga fotogerada não passa instantaneamente para a banda de condução. A força de atração entre estas duas cargas é devido à atração de Coulomb. Como a constante dielétrica é baixa, implica inferir que a atração de Coulomb, porém é fraca. Logo, a absorção dos fôtons criará um par elétron-buraco fortemente ligado chamado de éxciton. Estes, por sua vez, são móveis, eletricamente neutros e fortemente localizados. Esta interação elétron-buraco, porém ainda é foco de polêmica.

Conforme discutido sobre o diagrama de Jablonski, um elétron absorve um fóton e é levado do HOMO ao LUMO na molécula. Quando isso acontece, a molécula é denominada íon radical, nomeada como cátion radical para carga positiva, e ânion radical para carga negativa. O termo radical refere-se ao número de spin líquido que a molécula terá devido ao elétron desemparelhado. Após remoção ou adição de elétron, os orbitais moleculares e as posições do núcleo responderão por um relaxamento para uma nova posição do mínimo de energia. Íons radicais são frequentemente chamados de pólarons (pólaron elétron/buraco, respectivamente), em analogia à terminologia usada em semicondutores inorgânicos. No entanto, o pólaron inorgânico é delocalizado e tem um vetor de onda associado  $\vec{k}$  descrevendo seu movimento coerente, o que não acontece com o orgânico. Em polímeros condutores, estes íons radicais são armazenados em

estados novos chamados sólitons, pólaron e bipólaron, dependendo da natureza do estado fundamental do sistema. Para estados fundamentais degenerados, a carga injetada dentro do polímero via dopagem, excitação térmica ou fotoexcitação são armazenadas em sólitons ou pólaron. Para estados fundamentais não degenerados, os estados preferidos são bipólaron ou pólaron. Um importante exemplo de pólaron positivo (um neutro e um positivamente carregado) é mostrado na Figura 2.3. É observado como a perda de um elétron, proveniente do processo de excitação, leva a uma redistribuição das ligações  $\pi$  e por isso, a diferentes comprimentos de ligação, ângulos e posições nucleares. Para polímeros que apresentam estados fundamentais não degenerados, como o tiofeno-fenileno, o modelo utilizado envolve a formação de pólaron e bipólaron, criando assim níveis de energia com um elétron no meio da região do *gap*.

Além dos pólaron, uma importante excitação nos semicondutores orgânicos é o exciton, que pode ser visualizado como um par elétron/buraco ligado e que pode ser resultado de um elétron e buraco polarônico. Em polímeros conjugados, o tamanho do exciton é de aproximadamente 3 unidades de repetição, ou 10 nm, sendo de caráter intramolecular e unidimensional, com energia de ligação da ordem de 0.1 a 1 eV.<sup>[10]</sup>

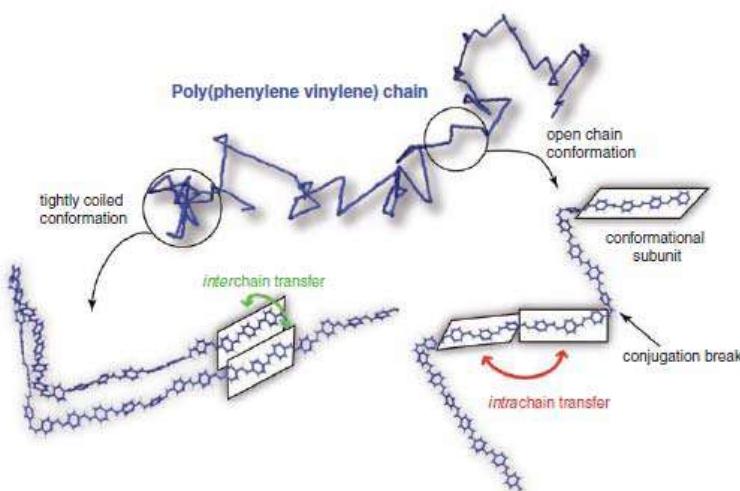
[10] A natureza das transições ópticas é que define o tipo de exciton em polímeros conjugados: nos estados delocalizados, ou transições de menor energia, os excitons são de Wannier devido a serem fracamente ligados; já nos estados moleculares ligados, de maior energia, os excitons são de Frenkel, ou seja, mais fortemente ligados, uma vez que possuem baixa constante dielétrica, sendo a interação de Coulomb entre o elétron e buraco forte.<sup>[11]</sup>

Teorias de pólaron são bem complexas, em especial em polímeros conjugados, já que requerem que se considere a dinâmica de um elétron que está fortemente acoplado aos graus iônicos de liberdade.<sup>[12]</sup>



**Figura 2.3:** Representação de um pólaron em um segmento de politiofeno fenileno.

Devido à existência de defeitos estruturais, como torções, rupturas das duplas ligações ou dobras das cadeias, o transporte intramolecular que acontece ao longo da cadeia conjugada polimérica não é suficiente para permitir o movimento das cargas a uma distância macroscópica. Já o transporte intermolecular permite às cargas passarem de uma molécula a outra. Este mecanismo é ligado ao acoplamento dos orbitais  $\pi$  de duas cadeias vizinhas e é intimamente relacionado com a organização das cadeias umas com as outras. A Figura 2.4 representa os processos intra e intercadeias tomando como exemplo o polímero poli (*p*-fenileno vinileno).



**Figura 2.4:** Desenho esquemático dos processos intra e intercadeias no exemplo do polímero poli (*p*-fenileno vinileno).<sup>[9]</sup>

A coesão entre as cadeias do polímero é relativamente fraca e fornecida principalmente pelas interações de van der Waals ou por ligações de hidrogênio. Esta fraca densidade do material vai induzir uma constante dielétrica do material relativamente fraca. A título de comparação, os polímeros conjugados possuem uma constante dielétrica  $\epsilon=3-4$ , enquanto o silício possui  $\epsilon=11,8$ . Como será mostrada no capítulo 4, esta propriedade específica tem um grande impacto para a utilização destes materiais como camadas ativas em células orgânicas fotovoltaicas.

## 1.2- Transições eletrônicas

### 1.2.1- Diagrama de Jablonski

Os processos de excitação e emissão de luz (processos fotofísicos) dentro de um material orgânico são frequentemente ilustrados pelo diagrama de Jablonski.<sup>[13][14]</sup> Um

típico diagrama de Jablonki é mostrado na Figura 2.5. O estado fundamental singlet, primeiro e segundo estados eletrônicos, são representados por  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente. Cada um destes níveis de energia eletrônicos contém um número de níveis de energia vibracional, denotado por 0, 1, 2, etc, que por sua vez contêm vários níveis de energia rotacional e translacional (não mostrados na Figura 2.5). Dessa forma, um elétron pode ser promovido para um estado excitado pela absorção de fótons (absorção óptica), fônon, transferência de energia dipolo-dipolo, transferência eletrônica, ou por injeção direta. Após excitação, o sistema tenderá a dissipar energia, permitindo o elétron retornar ao estado fundamental, por processos radiativos ou não-radiativos.<sup>[13]</sup>

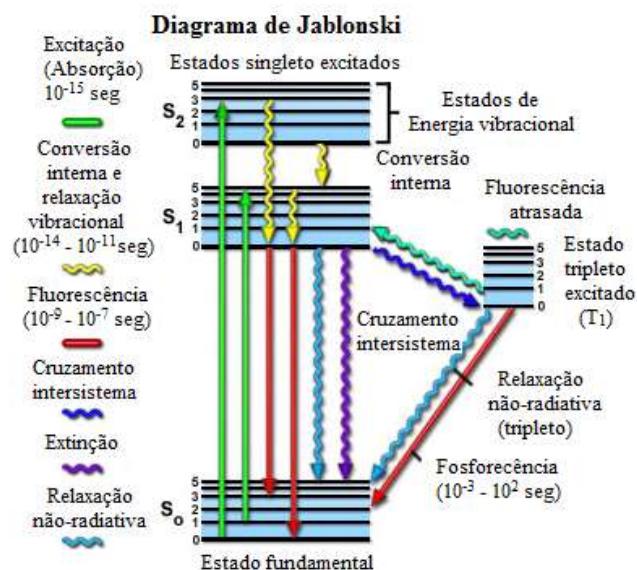


Figura 2.5: Diagrama de Jablonski. Adaptado de Abramowitz e colaboradores.<sup>[15]</sup>

Os fótons incidentes na região do visível e ultravioleta são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também as vibrações e torções nas ligações interatômicas, podem ser detectadas através do espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica de uma determinada amostra são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria destes regista diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do comprimento de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:<sup>[13]</sup>

$$dI/dx = -\alpha I \quad (2.1)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz incidente. Então,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

onde  $\alpha$  é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão  $[\text{distância}]^{-1}$  e  $x$  é a espessura da amostra.

A absorbância  $A$ , ou densidade óptica, tem como definição:  $A = \log I_0/I$ , consequentemente, sua relação com o coeficiente de absorção óptica  $\alpha$  é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A \quad (2.3)$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorbância ou densidade óptica  $A$  em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela seguinte expressão:

$$E(eV) = \frac{1239,8}{\lambda} (nm) \quad (2.4)$$

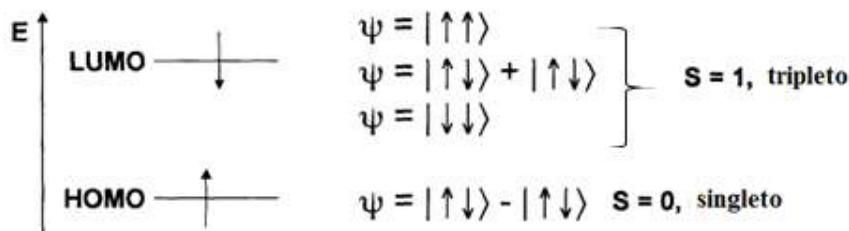
onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do espectro de absorção do material que pode ser determinado graficamente através da tangente pelo método de extrapolação.

A luminescência, por sua vez, é o fenômeno em que a emissão de luz aparece a partir de uma substância devido à recombinação radiativa de estados eletronicamente excitados.<sup>[16]</sup> Dependendo da natureza do estado excitado, as componentes radiativas resultantes são divididas em duas categorias, nomeadas, fluorescência e fosforescência. Como mostrado na Figura 2.5, a fluorescência envolve estado singuleto onde o elétron no orbital excitado tem spin oposto àquele de seu par no orbital do estado fundamental.<sup>[17]</sup> A relaxação de seu estado excitado é permitida por spin, ocorrendo rapidamente, resultando na emissão de um fóton. Taxas de emissão são tipicamente  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , e tempos de vida típicos de fluorescência são da ordem de 1ns.

A transição radiativa de estados excitados tripleto, em que o elétron no orbital excitado tem o mesmo spin que o elétron no estado fundamental, é conhecido como

fosforescência. A recombinação deste estado excitado é proibida por spin e consequentemente as taxas de emissão são baixas ( $10^3$ - $10^0$  s $^{-1}$ ), causando tempos de vida de fosforescência da ordem de milisegundos para segundos.

A emissão por fosforescência é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda, ou seja, deslocada para menores energias relativa à fluorescência. Qualitativamente, o deslocamento para menores energias pode ser explicado considerando a distribuição espacial do par elétron/buraco, ou exciton, participante nas transições eletrônicas. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, duas partículas não podem ocupar o mesmo estado quântico, por isso, dois elétrons com spins opostos, serão mais prováveis do que aqueles com spins paralelos. Consequentemente, a média da interação coulombica do estado singuleto é maior e, portanto, mais elevada em energia do que a do tripléto.<sup>[18]</sup> A Figura 2.6 mostra um diagrama esquemático representando as possibilidades de configuração de spins dentro de uma molécula.



**Figura 2.6:** Diagrama esquemático representando spins de um exciton e sua simetria. Os estados de spins totais possíveis de um exciton pode ser espacialmente anti-simétrico ( $S=1$ ), conhecido como estados tripléto ou eles podem ser espacialmente simétricos ( $S=0$ ), também conhecido como estados singuleto. Há três possibilidades de configuração tripléto e somente uma configuração singuleto.

Transições não-radiativas, representadas pelo diagrama de Jablonski na Figura 2.5 podem também participar na dinâmica de estado excitado de sistemas conjugados. Tipicamente, materiais orgânicos são excitados para algum nível vibracional  $S_1$  ou  $S_2$ . Um elétron em algum nível vibracional excitado pode perder sua energia não-radiativamente por relaxação vibracional. Em estado sólido, no processo de relaxação energética, a energia vibracional pode ser perdida para moléculas vizinhas na forma de fônon (quantidade de energia vibracional) no sólido. Este processo ocorre em  $10^{-12}$  segundos ou menos, rapidamente relaxando o sistema para o nível vibracional de  $S_1$ . Durante o processo, ainda podem ocorrer processos competitivos como a difusão de carga, o tunelamento de portadores excitados para outras regiões da cadeia, chamado de

*hopping* ou transferência de energia pelo mecanismo de Förster para regiões de menores energias, ou seja, para segmentos de maior grau de conjugação.

A transferência eletrônica também pode ocorrer a partir de um múltiplo vibracional de um estado eletrônico para outro se eles forem energicamente favoráveis (de energia próxima). Este elétron não altera a energia total do sistema e, portanto, não é emitido. Quando o estado de spin do sistema permanece o mesmo, este processo é chamado de conversão interna.

Se o processo de transferência eletrônica envolve a conversão de spin do estado excitado singuleto para o estado tripleno, representado por  $T_1$  na Figura 2.5, este processo é denominado cruzamento intersistema. O grau de cruzamento intersistema é avaliado pelo grau de acoplamento spin-órbita dentro do sistema. Portanto, materiais que contém átomos pesados, como os metais, por exemplo, characteristicamente mostram uma maior eficiência quântica de fosforescência.

No entanto, um espectro de emissão experimental possui uma forma de linha espectral não homogênea e muitas vezes desestruturada, ou seja, a forma espectral é dependente de outros fatores além de simplesmente da posição da transição e da intensidade.<sup>[16,19]</sup> O momento de dipolo elétrico de transição, por exemplo, assim como o acoplamento entre as transições eletrônicas e as transições vibracionais modificam a forma de linha e induzem o aparecimento de picos menos intensos nos espectros. A esses acoplamentos entre as transições de níveis eletrônicos e as transições de níveis vibracionais, dá-se o nome de acoplamento vibrônico ou acoplamento elétron-fônico.<sup>[20]</sup>

### **1.2.2- Aproximação de Franck-Condon e Born-Oppenheimer**

Transições eletrônicas entre estados são representados com linhas verticais a fim de ilustrar a natureza instantânea do processo de absorção ou emissão de um fóton. A movimentação dos elétrons é muito mais rápida do que a movimentação dos núcleos atômicos. A promoção de um elétron para o LUMO (elétrons nos orbitais antiligantes tendem a afastar os núcleos atômicos) por excitação leva aproximadamente  $10^{-15}$  s, o qual é muito rápido quando comparado com o tempo característico para uma vibração molecular ( $10^{-10} - 10^{-12}$  s). Este fenômeno é conhecido como princípio de Franck-Condon. A transição pode se valer do fato de que algumas moléculas, no estado fundamental, com maior quantidade de energia do que outras, já possuem núcleos mais

## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

afastados e esta será a transição mais favorável. O estado resultante é chamado de estado Franck-Condon e a transição ocorrida denominada transição vertical. <sup>[13]</sup>

O desenvolvimento de uma teoria que descreva o acoplamento elétron-fônon e, portanto, a forma de linha de absorção e emissão de macromoléculas, teve seu início nos trabalhos de S. H. Lin em meados da década de 60. <sup>[21]</sup>

Assim, considere o seguinte Hamiltoniano:

$$H = H_e + H' \quad (2.5)$$

onde  $H_e$  é o Hamiltoniano eletrônico não relativístico com os núcleos fixos em suas posições de equilíbrio e  $H'$  o Hamiltoniano de interação elétron-rede. A grande dificuldade na solução do Hamiltoniano  $H$  é que  $H'$  contém tanto as coordenadas eletrônicas  $r$  quanto as coordenadas dos núcleos  $R$ , acoplando o movimento eletrônico com as vibrações moleculares. Este tipo de problema foi considerado inicialmente em 1927 por Bohr e Oppenheimer quando estudavam o acoplamento do movimento de elétrons com o movimento dos núcleos em moléculas diatômicas. <sup>[21]</sup>

Mas a absorção de um fóton por uma molécula, levando à excitação de um elétron a um estado eletrônico mais elevado é, em geral, acompanhada de uma transição de estado vibracional. Como dito anteriormente, a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, aqueles podem ser considerados estáticos na escala do tempo da transição eletrônica, assim, com o elétron em um nível eletrônico mais energético, os núcleos irão reagir a esta nova configuração situando-se em um estado vibracional diferente. Isto significa que a configuração nuclear é fixada inteiramente comparada com a transição eletrônica rápida (algumas ordens de grandeza maior). Em sua aproximação, Bohr e Oppenheimer desacoplaram os estados eletrônicos dos estados vibracionais. Desta forma, considere a seguinte função de onda para o  $a$ -ésimo estado eletrônico não degenerado e acoplado a um modo vibracional de frequência  $v$ :

$$\Psi_{av}(r, R) = \Phi_a(r, R)\Theta_{av}(R) \quad (2.6)$$

onde  $\Phi_a$  é a função de onda eletrônica e  $\Theta_{av}$  a função de onda vibracional. Na notação de Dirac a função de onda  $\Psi_{av}(r, R)$  será dada por  $|av\rangle$ .

A Equação de Schrödinger resultante de (2.5) e (2.6) é dada por:

$$[H_e + H']\Phi_a(r, R)\Theta_{av}(R) = E\Phi_a(r, R)\Theta_{av}(R) \quad (2.7)$$

Como  $H_e$  representa apenas a parte estática do Hamiltoniano, temos que:

$$H_e\Phi_a(r, R) = E^a(R)\Phi_a(r, R) \quad (2.8)$$

O termo de  $H'$  pode ser escrito como:

$$H'\Psi_{av} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \left[ \frac{\partial^2 \Phi_a}{\partial R_i^2} \right] \Theta_{av} + 2 \frac{\partial \Phi_a}{\partial R_i} \frac{\partial \Theta_{av}}{\partial R_i} + \Phi_a \frac{\partial^2 \Theta_{av}}{\partial R_i^2} \quad (2.9)$$

onde  $i$  é o índice que representa todos os núcleos.

Na chamada aproximação de Bohr e Oppenheimer é assumido que  $\Phi_a$  depende fracamente do parâmetro  $R$ . Assim os dois primeiros termos do lado direito da Equação (2.9) podem ser desprezados quando comparados com o último termo. Isto significa que os estados eletrônicos são inalterados com a variação de  $R$  e que se ajustam gradualmente, uma vez que o movimento eletrônico é mais rápido que o movimento dos núcleos atômicos. Esta aproximação é válida apenas para estados eletrônicos não degenerados, mas estados degenerados podem ser descritos apenas modificando a função de onda dada na Equação (2.6) por um produto de funções de onda eletrônicas e vibrônicas. <sup>[21]</sup>

Devido os tempos de vida dos estados excitados para transições radiativas serem maiores que a emissão de fônon não-radiativa, a conversão interna é geralmente favorecida à emissão. Assim, devido à dissipação vibracional de algumas energias de excitação, a luminescência tipicamente resulta de um estado excitado termicamente equilibrado, ou seja, o estado de menor energia vibracional de  $S_1$ . Desta forma, a energia do fóton emitido como resultado de uma recombinação radiativa é menor que a energia do fóton absorvido. Esta diferença de energia é chamada de deslocamento de Franck-Condon e é geralmente referida como deslocamento de Stokes. <sup>[13, 22]</sup>

## 2- Objetivos e estratégias de síntese

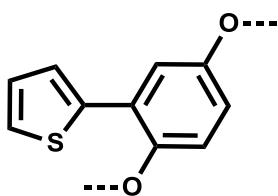
A síntese de oligômeros e polímeros conjugados visa, em sua maioria, aplicação em dispositivos eletro-ópticos. Esta tese tem interesse particular na aplicação de polímeros conjugados em células fotovoltaicas de heterojunção, constituídas da mistura de polímero conjugado doador de elétrons com outro material que seja aceitador. Desta forma, é um privilégio poder trabalhar em nível de engenharia molecular e poder contornar alguns problemas enfrentados para a aplicação destes materiais. A exemplo, a introdução de um grupamento éter, que atrai elétrons na cadeia alquílica, permite reforçar o caráter doador da cadeia principal de feníleno e ainda fornecer uma boa solubilidade ao material, facilitando seu manuseamento. A fim de facilitar as interações entre cadeias, idealizou-se a inserção do anel tiofênico na cadeia principal, o qual rigidifica, planariza e estabiliza a cadeia em virtude da interação entre enxofre e oxigênio (S–O). Essa planarização permite aumentar a mobilidade de buracos graças a uma melhor delocalização dos elétrons. Dentro deste contexto, as optimizações podem gerar boas melhorias no desempenho fotovoltaico obtendo maiores rendimentos de conversão energética.

Por outro lado, é grande o estudo nos últimos anos utilizando nanotubos de carbono em dispositivos opto-eletrônicos<sup>[23-28]</sup>. Suas aplicações vão desde diodos às células fotovoltaicas e a limitação para esta aplicação consiste na dispersão dos nanotubos no sistema  $\pi$ -conjugado. Pensando nisso, foi avaliada uma recente classe de dispersantes, os líquidos iônicos, que são tratados na literatura como materiais eficazes em dispersar nanotubos. Baseado nesses líquidos iônicos foi desenvolvida para essa tese a síntese de um conjunto de oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados funcionalizados com grupos imidazóis, que são grupos funcionais característicos em líquidos iônicos. A vantagem do uso desses materiais conjugados está na habilidade de individualização dos nanotubos, com possível conjugação de suas propriedades, como a fluorescência, criando materiais híbridos multifuncionais e aumentando ainda mais a gama de aplicações desses híbridos em dispositivos eletrônicos.

Essa análise leva finalmente ao objetivo principal deste trabalho de tese, que se baseia em projetar, sintetizar e estudar uma família de novos materiais doadores de elétrons para uma grande variedade de aplicações no campo de dispositivos eletro-ópticos.

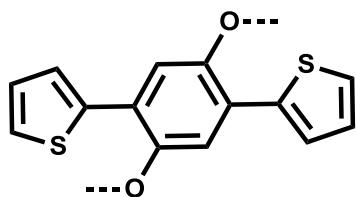
## 2.1- Arquiteturas das unidades de repetição

Dentro deste capítulo, serão identificadas as principais unidades conjugadas que será a base de todos os materiais sintetizados. Dentro dos trabalhos descritos na literatura, foram selecionadas duas unidades de repetição. A primeira consiste na unidade tiofeno-fenileno, que foi a base dos materiais estudados nos últimos anos. <sup>[29-32]</sup> A representação desta unidade geral de repetição (sem as cadeias laterais) será chamada de TB, como apresentada na Figura 2.7.



**Figura 2.7:** Estrutura do TB.

Baseado nos trabalhos referentes ao TB será reportada neste trabalho de tese uma nova rota de síntese química integrando outra unidade de tiofeno àquela já apresentada de TB, a fim de estudar sobre a planaridade desta nova unidade para melhorar as propriedades de transportes de cargas nestes sistemas conjugados. Estas observações são consistentes com a existência de uma interação não-covalente intramolecular, entre enxofre-oxigênio (S–O) que induz uma autorigidificação do sistema conjugado em conformações quasi-planares à medida que se aumenta a conjugação. <sup>[32, 33]</sup> Esta nova unidade de repetição apresentada na Figura 2.8 será a principal estrutura trabalhada e será chamada de TBT e seus oligômeros e polímeros correspondentes chamados de OTBT e PTBT, respectivamente.

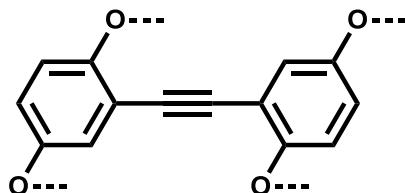


**Figura 2.8:** Estrutura do TBT.

Outra unidade de repetição trabalhada a partir da literatura consiste de copolímeros e oligômeros baseados nestas unidades de fenileno-acetileno ou fenileno-

## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

etinileno, chamados de modo genérico de PE, representados na Figura 2.9. Materiais baseados em fenileno-etenileno são fortemente fluorescentes quando dissolvidos em solventes orgânicos. Esta propriedade habilita o uso desta nova classe de materiais em uma grande variedade de aplicações no campo de dispositivos ópticos. <sup>[34, 35]</sup>



**Figura 2.9:** Estrutura do PE.

Os oligômeros (OPEs) e polímeros (PPEs) derivados exibem alto rendimento quântico em solução, assim como um estreito perfil de emissão. O *bandgap* destes sistemas pode atingir uma emissão mais azul que polímeros derivados de fenilenovinileno (PPVs).

Todas as estruturas básicas mencionadas são relativamente acessíveis e purificáveis por recristalização, parâmetro importante dentro do objetivo de respeitar a estequiometria necessária a uma reação de condensação eficaz. Deste modo, a referente tese apresentará a síntese (apresentada em detalhes nos Anexos A e B) e a caracterização de uma variedade de polímeros e oligômeros conjugados a partir das unidades de repetição apresentadas.

### 2.2- Cadeias alquílicas e solubilidade

A solubilidade é um fator muitas vezes limitante na aplicação de polímeros conjugados, devido à rigidez das cadeias totalmente conjugadas. Os polímeros projetados devem possuir uma solubilidade suficiente em solventes orgânicos para serem facilmente manufaturados através dos processos usuais de formação de filmes finos poliméricos. Este problema é comum e tem sido contornado de várias formas, sendo as mais relevantes à inserção de grupamentos laterais volumosos ou grandes que aumentam o volume livre intercadeias funcionando como espaçadores. Desta forma, quanto mais longas e numerosas as cadeias alquílicas, maior será a chance de o polímero ser solúvel.

Ao mesmo tempo, é sabido que as cadeias laterais terão um impacto importante sobre a organização das cadeias poliméricas no estado sólido. Elas podem impor restrições estéricas entre as unidades aromáticas levando a certa torção da cadeia macromolecular, diminuindo a eficácia da organização por empacotamento ou  $\pi$ -stacking. Portanto, é reconhecido que as cadeias ramificadas melhoram a solubilidade dos polímeros devido ao seu volume estérico, mas também diminuem a capacidade de organização das cadeias no estado sólido. É necessário, desta forma, encontrar um equilíbrio entre solubilidade e organização.

O comprimento das cadeias foi escolhido de forma a inserir cadeias lineares de comprimentos variáveis, como a decil (C10) e hexil (C6), confirmando que esta última fornece solubilidade suficiente. Todas as cadeias lineares trabalhadas contêm um átomo de cloro no final da cadeia de forma a ser facilmente substituído por grupamentos de terminação imidazol, com o objetivo de solubilizar os sistemas  $\pi$ -conjugados dentro de líquidos iônicos<sup>1</sup> ou em meio aquoso, e/ou agirem como solubilizantes/dispersantes de nanotubos de carbono, como discutido no capítulo 3. Serão introduzidas da mesma forma as cadeias ramificadas em 2-etilhexil (C8), que são mais curtas e consequentemente mais solúveis. Outro grupo de cadeias laterais baseia-se em grupamentos do tipo oxi-etileno ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )<sub>n</sub>OR; n=1 ou 2 e R=butil (C4) que providenciam aumento da solubilidade em solventes polares e aumenta as propriedades de adesão à substratos de vidro, como já constatado na literatura. <sup>[29, 30, 32]</sup> Outras cadeias alquílicas de menor comprimento, como C2, serão utilizadas em copolímeros produzidos por policondensações numa mistura com as cadeias ramificadas etilhexil. Esta mistura é necessária, uma vez que C2 é muito curta para fornecer solubilidade.

### **3- Materiais e métodos experimentais**

Após a etapa de síntese dos materiais, estes foram caracterizados de modo a analisar a relação entre as estruturas e suas propriedades. De posse dos vários tipos de materiais, onde foram variadas cadeias alquílica e principal, será verificada então, a influência destes diferentes parâmetros sobre as propriedades optoeletrônicas. Tendo em vista o grande número de moléculas sintetizadas e a quantidade limitada de material

---

<sup>1</sup> Em particular, as terminações imidazóis são grupamentos adaptados para solubilizar os sistemas  $\pi$ -conjugados dentro de líquidos iônicos, conferindo aos materiais propriedades do tipo polieletrólitos.

## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

disponível, é importante salientar que nem todas as caracterizações puderam ser realizadas de modo sistemático sobre todos os materiais.

O estudo dos processos radiativos e não radiativos dos materiais orgânicos emissores de luz que foram sintetizados pode esclarecer a natureza e os mecanismos das transições ópticas, além dos efeitos de cadeia lateral sobre tais transições. Diferentes técnicas espectroscópicas foram utilizados na caracterização destes materiais, os quais se destacam a espectroscopia de absorção e a fotoluminescência, que podem acessar de modo seletivo, estados eletrônicos excitados e diferentes canais de relaxação energética intrabanda, assim como as transições radiativas interbandas. Os espectros de absorção óptica foram obtidos através de um espectrofotômetro Hewlett Packard operando na região do ultravioleta-visível, modelo 8453 e os de fotoluminescência em um espectrofluorímetro PerkinElmer modelo LS55. Os materiais foram analisados em solução diluída no solvente adequado para cada material e também na forma de filmes finos produzidos pela técnica *spin-coating*. Este método resume-se em depositar gotas da solução inicial do polímero sobre um substrato de vidro ou quartzo que apresenta um movimento de rotação. Filmes poliméricos produzidos por essa técnica apresentam espessuras da ordem de 100 a 200 nm e podem ser obtidos com alto grau de uniformidade e homogeneidade, através do controle da aceleração e velocidade angular.

As técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho foram usadas para analisar os diferentes estados vibracionais, e a partir desta informação, compreender detalhadamente as propriedades estruturais dos materiais. O espectro de absorção óptica de um determinado material, na região do infravermelho, pode identificar os agentes modificadores (dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e imperfeições) da matéria responsável pelas bandas de absorção como também responsáveis pela coloração da matéria. Os espectros de infravermelho foram obtidos por um equipamento PerkinElmer FT-IR Spectrum 100, operando no modo por reflectância ATR (Attenuated Total Reflectance). Para os espetros de Raman, estes foram obtidos por um Horiba Jobin Yvon, LabRam Aramis IR<sup>2</sup>, com um módulo Peltier de refrigeração e utilizando a linha de laser de 632,8nm.

Outra importante caracterização estrutural baseia-se na ressonância magnética nuclear (RMN). Atualmente a espectroscopia de RMN é a técnica que proporciona o maior número de informações tanto qualitativas quanto quantitativas, sobre a microestrutura de oligômeros e polímeros. O estudo dos materiais pela técnica de RMN se encontra no Anexo A, juntamente com os detalhes da síntese no Anexo B. Os

espectros de RMN de próton e de carbono foram obtidos em solução usando um espetrômetro Bruker AC 400 MHz.

Por último, foi utilizada a técnica de voltamperometria cíclica, ou comumente chamada de voltametria cíclica, que proporciona o conhecimento do posicionamento dos níveis energéticos através da oxidação e redução dos materiais, essenciais para a compreensão dos resultados fotovoltaicos. Os potenciais de oxidação e redução dos materiais são obtidos por um método eletroquímico realizado por um potenciómetro do tipo EG&G, modelo 273, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

### **3.1- PPEs - Polifenilenoetinilenos**

Os PPEs são copolímeros baseados na estrutura química fenileno-etenileno, com um alto grau de conjugação. Estes sistemas exibem um maior rendimento quântico em solução em comparação com polímeros baseados em fenilenovinileno (PPV) e apresentam a vantagem de serem solúveis em vários solventes orgânicos. A alta conjugação provoca uma rigidez na cadeia polimérica, fazendo com que as interações intermoleculares se tornem muito intensas e o solvente não adquira capacidade para vencer essas forças coesivas através da solvatação. Desta forma, mudanças estruturais são consideradas uma eficiente maneira para suprir esta dificuldade. A inserção de grupos alifáticos na cadeia principal é uma das formas mais relevantes de alterar a solubilidade destes polímeros conjugados.

Os PPEs apresentados foram sintetizados com dois tipos de cadeia lateral. Uma ramificada, etil hexil, altamente solúvel e outra linear (com 6 ou 10 carbonos) com um átomo de cloro terminal. Este átomo de cloro tem o objetivo de facilitar sua troca pelo grupo polar imidazol, o que faz com que esses materiais adquiram a capacidade de solubilização em outros solventes, como a água, metanol ou etanol, por exemplo.

Até o momento, a pesquisa em aplicação dos PPEs tem tido pouca atenção devido à reduzida eficiência quântica desses materiais em estado sólido, na forma de filmes, que tem sido atribuído ao fenômeno de agregação facilitado pelo alto grau de conjugação e pelo forte  $\pi$ -stacking (empilhamento) entre as cadeias aromáticas. Isto também pode ser reduzido pela inserção de grupamentos laterais volumosos que aumentam o espaço entre as cadeias, diminuindo o  $\pi$ -stacking e consequentemente a agregação.

O grupamento etil-hexil é ramificado e não é considerado volumoso, mas pelos resultados obtidos, esse grupamento é efetivo na diminuição da agregação, o que pode ser evidenciado pelos espectros de fotoluminescência. Isto prova que a presença desses grupos alquílicos, oferece solubilidade ao material, mas ao mesmo tempo modifica a configuração das moléculas ou polímero e assim perturba as propriedades optoeletrônicas.

Em contrapartida, para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, por exemplo, um transporte de carga eficaz necessita de uma forte delocalização dos elétrons na cadeia principal e de interações moleculares do tipo  $\pi$ -stacking. A organização das moléculas no estado sólido, como dito anteriormente, é diretamente ligada ao mecanismo de automontagem das cadeias laterais, em presença das cadeias rígidas planares da cadeia principal. Isso evidencia o motivo da inserção de dois tipos de cadeia lateral nestes polímeros conjugados, pois é reconhecido que as cadeias ramificadas além de melhorarem a solubilidade, diminuem a capacidade de automontagem das cadeias no estado sólido. É necessário, portanto, encontrar o bom compromisso entre a solubilidade e organização na forma de filmes.

PPEs têm alto grau de conjugação, mas como a grande maioria dos polímeros, não apresenta cadeias com o mesmo comprimento (ou seja, mesma massa molar) e sim uma distribuição de tamanhos de cadeia dentro de um mesmo material. Essa distribuição de massa molar é decorrente dos processos de polimerização que, como a maioria das reações químicas, são governados pelas reações competitivas, apresentando probabilidades de interação entre duas entidades químicas. Como consequência deste fato, tem-se a necessidade de calcular um valor médio que represente o sistema, além de maneiras de se expressar a variabilidade desta média. Por isso, através da cromatografia de permeação em gel (GPC), podem-se inferir sobre o valor destes parâmetros, conhecidos como massa molar numérica (Mn) e massa molar ponderal média (Mw).

A massa molar numérica média (Mn) é a soma da massa de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias. Já a massa molar ponderal média (Mw) relaciona a massa molar de cada fração de maneira ponderada para o cálculo da média. A polidispersividade caracteriza a dispersão em massa molar das cadeias poliméricas e é dada pela razão entre os valores das duas massas Mw/Mn. Quanto maior este valor mais cadeias de tamanhos diferentes existirão no polímero analisado. Um polímero é caracterizado por uma cadeia macromolecular de massa molecular superior à 10000

$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  formado pelas ligações covalentes de um grande número de unidades de repetição ou monômeros.

O índice de polidispersividade ( $I_p$ ), apresentado na Tabela 2.1 caracteriza esta dispersão em massa molar das cadeias<sup>2</sup>. As estruturas dos polímeros correspondentes são também apresentadas para melhor associação. O grau de polimerização  $n$ , representado por DPn (*degree of polymerization*), é dado pela razão entre Mn e a massa molar do monômero, sugerindo o tamanho médio das cadeias de cada polímero sintetizado.

Os valores de Mn, Mw e Ip, obtidas por GPC, utilizando THF como solvente e poliestireno como padrão, estão apresentados na Tabela 2.1.

**Tabela 2. 1:** Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polimerização dos PPEs.

Polímero	Estrutura	Mn ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Mw ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Ip ( $\text{Mw/Mn}$ )	DP <sub>n</sub>
PPE-OEHC10Cl		14500	31800	2,19	17
PPE-OEHC6Cl		14000	19000	1,37	19
PPE-OEHC6ImCl Rota A		14000	19000	1,37	19

Os PPEs apresentados possuem duas classes: uma com a cadeia lateral com cloro terminal e outra com o grupo imidazol. A classe que contém cloro é baseada em polímeros com cadeia lateral de 6 (PPE-OEHC6Cl) e 10 (PPE-OEHC10Cl) carbonos, ambos numa mistura com etil hexil. A classe do grupo imidazol foi sintetizada a partir de duas rotas de síntese diferentes (os detalhes podem ser visualizados nos Anexos A e B). Será tratado aqui como rota A (indireta) e rota B (direta). Para o polímero com imidazol, obtido pela rota indireta, avaliou-se primeiramente a GPC no material com o átomo de cloro, e a partir dessa informação subentende-se, porém que ambos possuem a mesma massa, uma vez que reação de troca não afeta o tamanho do polímero.

<sup>2</sup>  $I_p=1$  quando todas as cadeias possuem a mesma massa.

O grau médio de conjugação dos PPEs varia entre 17 e 19 cadeias ininterruptas, evidenciando um alto grau de polimerização e conjugação destes materiais. Todos os polímeros sintetizados possuem aproximadamente a mesma massa molar, com um maior valor para a polidispersidade do composto PPE-OEHC10Cl, indicando um número maior de cadeias de variados tamanhos.

### 3.2- PTBs – politiofenofenilenos

Copolímeros contendo unidades fenileno e tiofenos (também tratados por tienilenos) na cadeia principal já são bastante conhecidos na literatura por combinarem propriedades dos dois tipos de anéis conjugados.<sup>[29, 30, 32]</sup> A solubilidade destes materiais pode ser providenciada inserindo grupos substituintes na cadeia principal. Desta forma, eles permitem uma vasta solubilidade em vários solventes orgânicos assim como filmes finos com ótima qualidade óptica. A síntese dos PTBs, embora não seja inédita, se fez necessária a fim de comparar novos materiais sintetizados, com os já relatados PTBTs, que contêm uma unidade de tiofeno a mais na cadeia principal.

O polímero PTB sintetizado apresenta dois tipos de cadeia lateral substituinte, a C<sub>6</sub>Cl e a etilhexil. A macromolécula sintetizada à base de TB apresentou uma massa molar bem aquém deste valor, como é mostrado na Tabela 2.2. Embora seja altamente solúvel, durante sua síntese pode ter havido algum tipo de precipitação que tenha impedido o crescimento da cadeia. Pelo valor da sua massa molar, esta macromolécula é considerada um oligômero, apresentando um grau de polimerização de apenas 2, constituindo 8 anéis aromáticos.

**Tabela 2. 2:** Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polimerização do PTB.

Polímero	Estrutura	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip (Mw/Mn)	DP <sub>n</sub>
PTB-OEHC6Cl		1190	3900	3,28	2

### 3.3- PTBTs – politiofenofenilenotiofenos

Os PTBTs são polímeros com 3 anéis em sua estrutura principal, diferindo dos PTBs por um anel tiofênico a mais na cadeia. Na literatura, é bastante discutido sobre a forte interação não-covalente entre o átomo de enxofre e oxigênio S-O em materiais à base de TB com substituintes dialcóxi nas posições 2 e 5 do anel fenilênico.<sup>[32]</sup> Há uma interação eletrostática significativa entre o átomo de enxofre e o átomo de oxigênio nestes materiais graças à substituição nessa posição do anel. Essa interação eletrostática provavelmente leva a uma maior planaridade destes compostos e, além disso, sugere que os ângulos diedros<sup>3</sup> da cadeia variem menos em comparação àqueles compostos que não têm esse tipo de interação.

Pensando nisso, é notório que os PTBTs possuem uma maior rigidificação ainda na cadeia principal devido à existência de dois anéis tiofênicos, um de cada lado do anel fenilênico. Assim, foi elaborada uma série de polímeros PTBTs, diferindo apenas o substituinte da cadeia principal. As cadeias apresentam substituintes lineares como mostra o PTBT-OC<sub>6</sub>Cl, substituintes ramificados, PTBT-OEH e um novo substituinte volumoso como o PTBT-OTBDPS, à base de silício.

A Tabela 2.3 mostra o resultado da massa molar para os respectivos polímeros sintetizados. É evidente notar que o polímero de maior massa molar é o PTBT-OEH, contendo 53 unidades conjugadas. Esse valor é justificado pela ótima interação que o grupo etilhexil tem com os solventes da síntese, sendo considerado o melhor e mais solúvel grupamento lateral utilizado. Contrariamente, o grupamento C<sub>6</sub>Cl, contém um átomo de cloro terminal e a síntese foi dificultada pelo alto número de átomos de halogênio por monômero. Em virtude disso, o grau de polimerização não foi suficiente, sendo considerado um oligômero, apresentando uma média de apenas 9 anéis por conjugação. O polímero PTBT-OTBDPS apresenta um grau de polimerização suficiente de 12 unidades médias, mas em contrapartida, tem um alto índice de polidispersividade, mostrando dessa forma um grande número de cadeias de variados tamanhos. Sua solubilidade também é dificultada, pois nem todos solventes conseguem uma boa solvatação. O clorofórmio é o mais indicado para esse polímero.

---

<sup>3</sup> Ângulo entre substituintes em átomos de carbono adjacentes, quando a ligação é observada ao longo do eixo C-C. É também chamado de ângulo torsional.

**Tabela 2.3:** Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de conjugação dos PTBTs.

Polímero	Estrutura	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip (Mw/Mn)	DP <sub>n</sub>
PTBT-OEH		14106	21880	1,55	53
PTBT-OC6Cl		1540	5270	3,41	3
PTBT-OTBDPS		10250	72170	7,04	12

### 3.1- PTBTs 2 unidades – politiofenofenilenotiofenos

Os PTBTs com duas unidades baseiam-se em copolímeros do tipo tiofenofenileno-tiofeno com dois tipos de cadeia lateral por monômero, motivo este de chamá-los de PTBTs de duas unidades. Assim como os PPEs já apresentados, estes polímeros possuem uma unidade de TBT com cloro terminal e a outra com o grupo imidazol. A classe que contém o átomo de cloro apresenta uma cadeia lateral do tipo PTBT-OEHC6Cl e a com grupo imidazol do tipo PTBT-OEHC6ImCl. Ambos os polímeros apresentam estas cadeias numa mistura de etil-hexil. Outro tipo de polímero foi sintetizado fornecendo um ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (hexafluorofosfato) ao invés de cloreto, chamado de PTBT-OEHC2ImPF6. O objetivo é fazer com este polímero, mesmo contendo imidazol seja solúvel em clorofórmio ou THF, por exemplo, obtendo assim uma ampla classe de polímeros do mesmo tipo, mas que sejam solúveis nos mais variados solventes.

Polieletrólitos conjugados, do inglês *conjugated polyelectrolytes* (CPEs) são definidos como sendo polímeros com estruturas eletrônicas  $\pi$ -delocalizadas e substituintes pendentes com funcionalidades iônicas.<sup>[36]</sup> As propriedades destes materiais combinam a conhecida complexidade dos polieletrólitos, onde as propriedades físico-químicas dependem de variadas interações eletrostáticas, com a alta natureza hidrofóbica dos polímeros conjugados. A solubilidade dos CPEs também é favorecida,

fazendo com que estes materiais sejam altamente solúveis em vários solventes orgânicos e até mesmo em água. O uso destes materiais em solventes polares permite a deposição sobre outros semicondutores orgânicos ou até mesmo inorgânicos com solubilidade ortogonal (materiais solúveis em solventes apolares). Isto torna simples a produção de dispositivos de multicamadas usando métodos de deposição em solução. Esta propriedade abre possibilidades de aplicação destes materiais em várias tecnologias. Os CPEs foram pensados como materiais estratégicos, no sentido de combinar as propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados e nanotubos de carbono, formando materiais híbridos.

Assim como os PPEs, os CPEs contendo imidazol, à base de TBT, foram sintetizados por duas rotas distintas, uma indireta (rota A) e outra direta (rota B). Não foi possível identificar o grau de conjugação para o produto da rota B através de GPC, uma vez que o produto obtido é solúvel em água, metanol ou etanol e o equipamento de análise opera somente com o solvente THF. O produto proveniente da rota A foi previamente analisado por GPC no correspondente contendo o átomo de cloro e somente depois submetido à última etapa de reação de inserção do grupo imidazol. Essa análise é viável uma vez que esta reação de troca não afeta o tamanho da cadeia polimérica.

Os valores das massas molares dos PTBTs sintetizados, polidispersividade e grau de conjugação estão resumidos na Tabela 2.4. O grau de polimerização destes materiais, embora pareçam baixos, são suficientes, uma vez que cada unidade conjugada oferece 6 ciclos. Deste modo, aquele que tem um grau de polimerização igual a 10, apresenta nada mais que 60 ciclos. Os índices de polidispersividade foram satisfatórios, uma vez que este índice pode ser um indicativo da faixa de variação das propriedades da amostra.

**Tabela 2. 4:** Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de polymerização dos PTBTs de 2 unidades.

Polímero	Estrutura	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip	DP <sub>n</sub>
PTBT-OEHC6Cl		9600	12700	1,32	10
PTBT-OEHC2ImPF <sub>6</sub>		6000	6500	1,08	6
PTBT-OEHC6ImCl Rota A		9600	12700	1,32	10

## 4- Caracterização óptica

### 4.1- Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica em solução diluída dos PPEs são apresentados na Figura 2.10 (a). Os materiais com um átomo de cloro terminal na cadeia lateral PPE-OEHC10Cl e PPE-OEHC6Cl foram solubilizados em clorofórmio e aqueles com o grupo imidazol PPE-OEHC6ImCl, em metanol (Rota B) e água (Rota A).

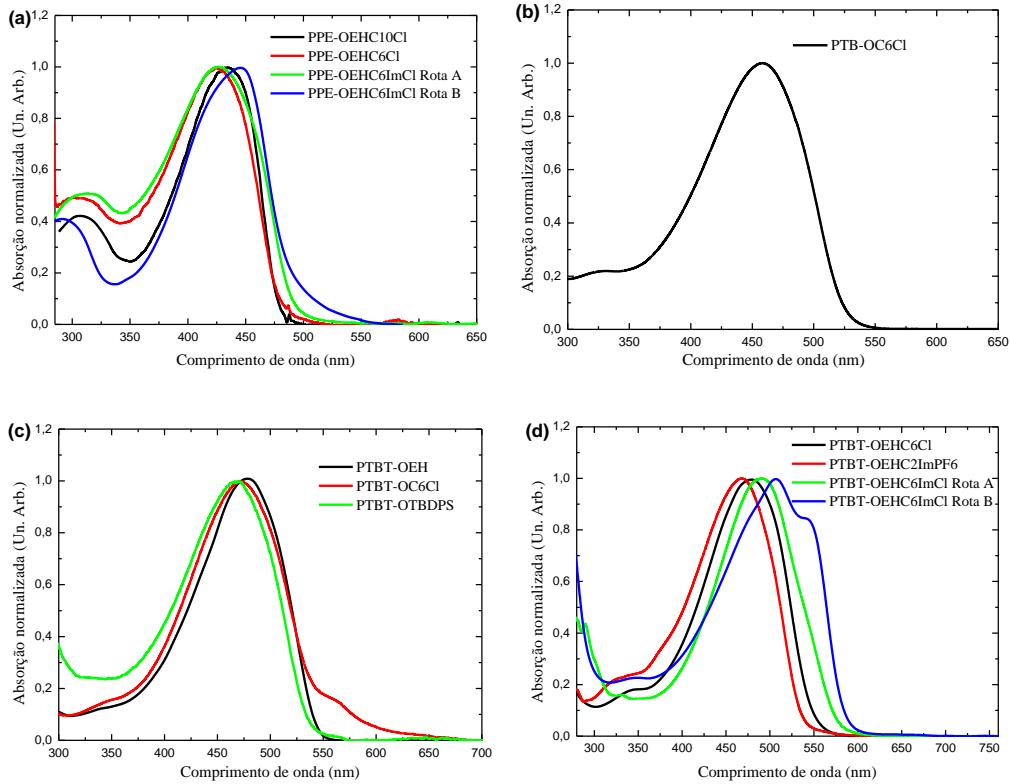
Os espectros de absorção normalizada dos PPEs em solução são caracterizados por duas bandas devido à dois tipos de estruturas na cadeia principal. A primeira banda se encontra em torno de 300nm e a segunda em 430nm. A banda de menor energia, ou maior comprimento de onda, é bem mais intensa e alargada, sendo atribuída à estrutura planar da cadeia principal, devido seu longo comprimento de conjugação, e é representativa dos estados delocalizados da absorção do respectivo cromóforo, ou seja, das unidades que contêm feníleno etiníleno. Já a banda em maior energia é atribuída aos estados localizados.

Um maior deslocamento de 15 nm foi observado para o PPE-OEHC6ImCl, rota B. Este efeito pode ser devido a um maior comprimento de conjugação desse polímero. Um aumento na extensão da conjugação desloca o espectro de absorção para comprimentos de onda maiores. Este deslocamento para o vermelho, também chamado de *redshift*, ocorre pela diminuição do *gap* ocasionado pelo alargamento das bandas de energia devido à maior quantidade de estados energéticos permitidos.

O espectro de absorção em solução do PTB apresenta um máximo em aproximadamente 458 nm como verificado na Figura 2.10 (b). Já os espectros dos polímeros PTBT-TBDPS, PTBT-OC6Cl e PTBT-OEH apresentados na Figura 2.10 (c), têm seus máximos deslocados em aproximadamente 20 nm em relação ao PTB. Embora cada um dos PTBTs apresente um tipo de cadeia lateral, a diferença nos grupamentos da cadeia lateral não afeta a forma de linha e posição dos espectros de absorção óptica.

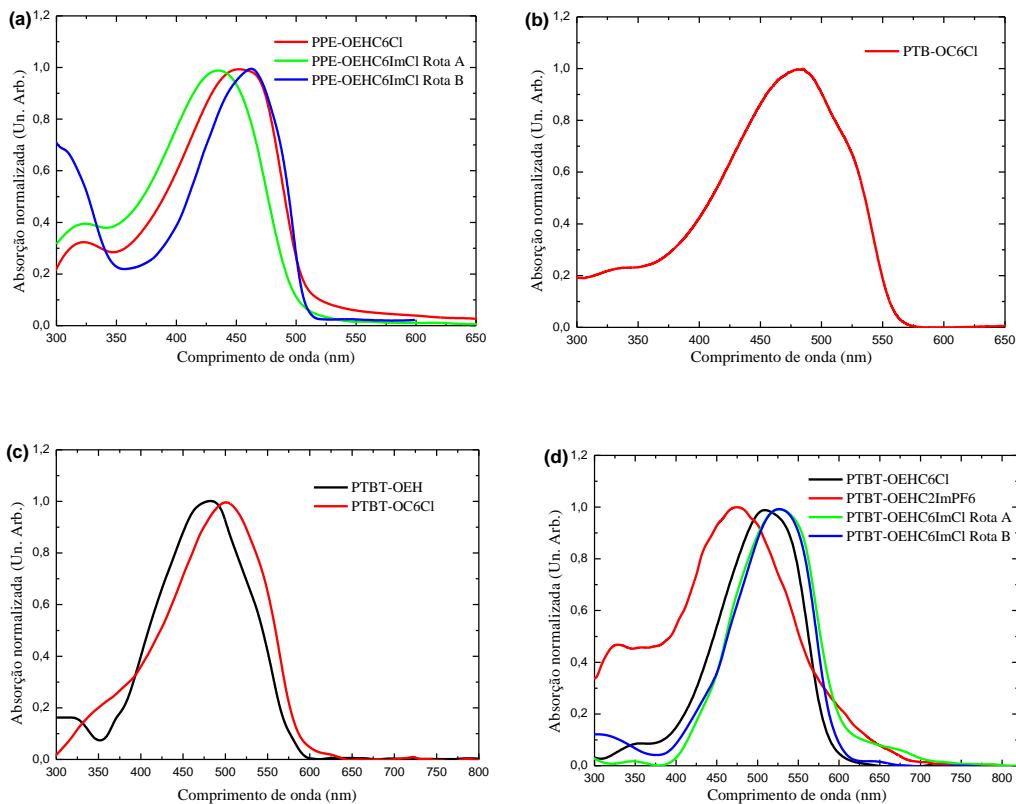
O polímero sintetizado PTBT-OTBDPS é um tipo de polímero modificado estruturalmente que foi elaborado como um composto de cadeia lateral com alto bloqueio estérico. A presença de grupos laterais volumosos permite limitar o contato direto da cadeia principal deste polímero com a foto-oxidação, fazendo assim com que aumente sua estabilidade química e facilite a aplicação deste material. Embora seja de grande interesse a busca por materiais mais estáveis, ainda não é muito explorado na literatura o comportamento e a estabilidade destes materiais sob irradiação. Apesar deste polímero PTBT-OTBDPS apresentar este tipo de característica, sua solubilidade é um pouco comprometida. A inserção destes volumosos grupos laterais protege também a cadeia lateral contra solvatação, o que diminui também a interação com o solvente.

Os compostos de duas unidades de PTBT, na Figura 2.10 (d), apresentaram máximos de absorção comparáveis aos sistemas de uma unidade, modificando-se apenas o espectro de PTBT-OEHImCl devido à solubilização em metanol que deslocou o espectro em aproximadamente 15 nm.



**Figura 2.10:** Espectros de absorção óptica em solução dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d).

O solvente tem um papel muito importante na formação de filmes, pois ele pode induzir distorções no comprimento médio da conjugação e alterar sua morfologia quando depositados sobre um substrato. Filmes *spin-coating* dos sistemas sintetizados foram produzidos e os espectros de absorção medidos à temperatura ambiente, estão apresentados na Figura 2.11.



**Figura 2.11:** Espectros de absorção óptica em filme dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d).

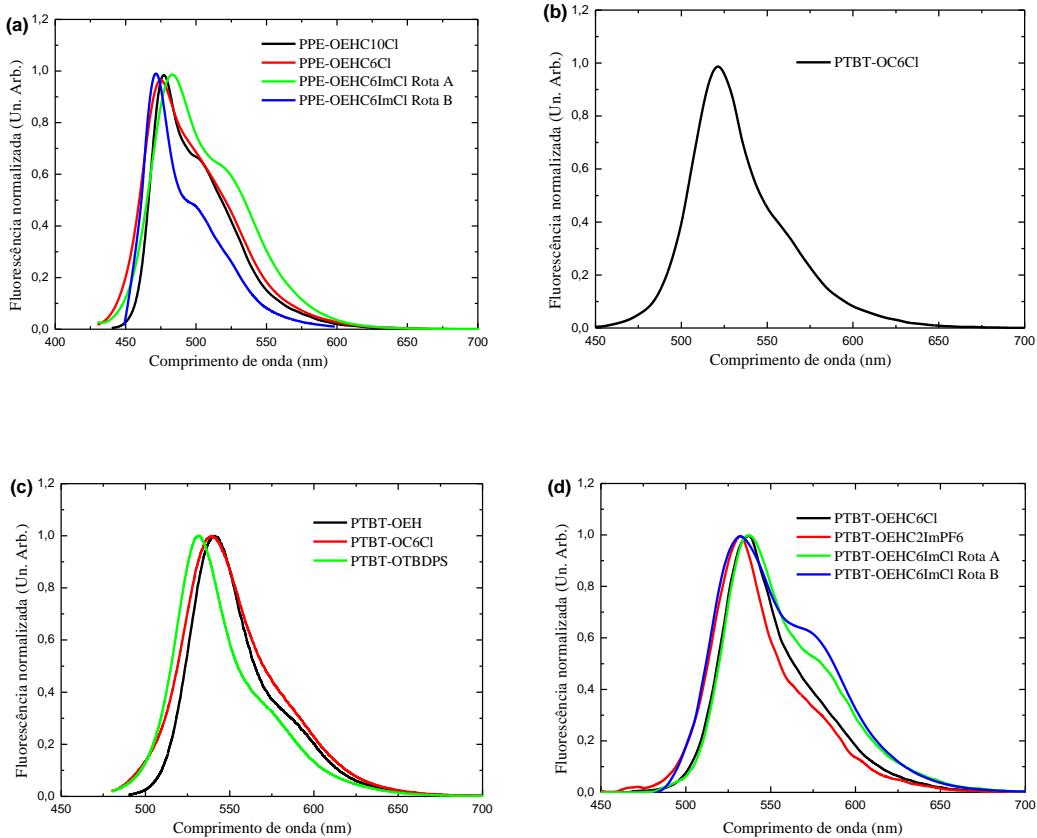
Todos os espectros são deslocados para o vermelho quando se compara solução e filme e isso se deve ao empacotamento sofrido pelas cadeias poliméricas quando em estado sólido. Os sistemas PPEs apresentam máximos centrados em aproximadamente 450 nm, o PTB em 480 nm e os polímeros PTBTs de uma unidade em 485 e 500 nm, para os polímeros PTBT-OEH e PTBT-OC6Cl respectivamente, com uma diferença de 15 nm entre os dois máximos. Embora a forma de linha seja a mesma, esse pequeno deslocamento pode ser atribuído ao tipo de processamento na produção dos filmes. Em razão de uma solubilização não satisfatória, as cadeias lineares do C6Cl, por exemplo, têm tendência a se agregar e induzir uma rugosidade maior no filme. Do ponto de vista de qualidade visual do filme formado, o filme do PTBT-OEH é brilhante e homogêneo, já o PTBT-OC6Cl apresenta uma cor mais fosca. O filme do polímero PTBT-OTBDPS ainda não pôde ser obtido.

#### 4.2- Fluorescência

A Figura 2.12 mostra os espectros de fluorescência, em solução dos sistemas estudados. Observam-se bandas com um máximo de emissão e bandas de menor intensidade. Estas bandas menos intensas são explicadas pelo processo de emissão do fluoróforo, partindo do fato de que o elétron, depois de excitado para a banda de condução pode atingir um nível vibracional que é acoplado a um nível eletrônico. Este elétron pode sofrer decaimentos não-radiativos, através do relaxamento até o fundo da banda de condução, por perda de energia na forma de calor, vibração, etc. Se a emissão acontece a partir desta configuração, o elétron experimenta uma transição vertical, conhecida como transição radiativa puramente eletrônica, ou transição 0-0 e é representada no espectro pelo comprimento de onda máximo de absorção. Da mesma forma, o primeiro estado vibrônico é chamado de transição 0-1.

Os espectros de fluorescência em solução possuem formas de linha mais estreitas e mais bem definidas. Os PPEs apresentam espectros de intensa banda com um máximo localizado em aproximadamente 475 nm, representados pela Figura 2.12 (a). Já o PTB da Figura 2.12 (b) é um pouco deslocado e tem um máximo em 520 nm.

Nos espectros de PTBTs de uma ou duas unidades, representados na Figura 2.12 (c) e Figura 2.12 (d) respectivamente, são observadas duas bandas de emissão que correspondem à transição 0-0 em um comprimento de onda de aproximadamente 535 nm e uma réplica de fônon em 570 nm. Esta réplica de fônon é mais evidente para os polímeros PTBT-OEHC6ImCl (rotas A e B), ou seja, a relação das intensidades entre a banda puramente eletrônica 0-0 e a primeira réplica 0-1 ( $I_{0-0}/I_{0-1}$ ), para estes polímeros é menor que para os polímeros PTBT-OEHC6Cl e PTBT-OEHC2ImPF6. Essa relação entre as intensidades mostra a relação entre as probabilidades de transição entre os níveis vibrônicos e a probabilidade de criação do fônon com a transição eletrônica. Como consequência, este resultado indica um aumento da interação vibrônica dos correspondentes PTBT-OEHC6ImCl e sugere que este tipo de interação nestes polímeros pode ter sido causado pelo solvente, uma vez que a solvatação é diferente para cada tipo e que a emissão tem uma grande dependência com a mudança sistemática das propriedades dielétricas do meio. Embora as soluções sejam diluídas, os pequenos deslocamentos apresentados se devem à interação entre polímero e solvente.



**Figura 2.12:** Espectros de fluorescência em solução dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d).

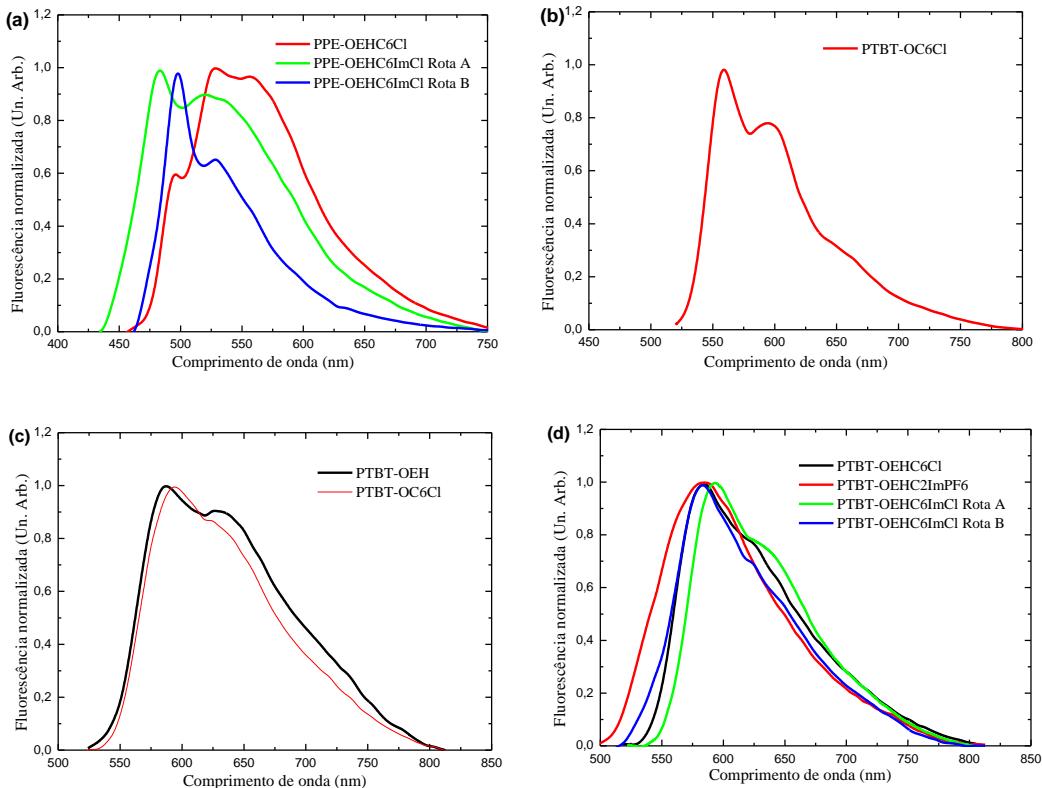
A Figura 2.13 reúne os espectros de fluorescência dos sistemas em estado sólido. Tanto os espectros de absorção quanto os de emissão são deslocados para o vermelho quando se compara solução e filme e isso se deve ao empacotamento sofrido pelas cadeias poliméricas assim que depositadas sobre um substrato.

Quando a molécula é fluorescente no estado sólido, o espectro de fluorescência é em geral, similar ao da molécula em solução ou diferente, o que traduz um forte acoplamento no estado sólido. No primeiro caso, trata-se da fluorescência do monômero, e no segundo trata-se da fluorescência de um agregado, que compreende o mínimo de duas moléculas. A adição de substituintes adequados ou substituintes que impeçam a agregação pode permitir controlar também a sua fluorescência. Em geral, os processos intercadeias causam um deslocamento espectral de emissão para regiões de comprimento de onda de menor energia e decorre da agregação e formação de excímeros, que são estruturas formadas por duas moléculas ligadas, uma no estado fundamental e outra no estado excitado.

Na Figura 2.13 (a), contrariamente aos espectros em solução, os sistemas fenileno-ethinilenos são caracterizados por perfis largos e desestruturados de emissão na forma de filmes como consequência do fenômeno forte de agregação destes materiais. Como mencionado anteriormente, a estrutura planar é rígida favorecendo o empacotamento e consequentemente a formação de agregados, que provoca um deslocamento tanto no espectro de absorção quanto no espectro de emissão, deslocando para regiões de comprimentos de onda maiores. A forma de linha dos espectros é diferente para todos os polímeros mostrados e dessa forma é notório que a maneira como os filmes são preparados influencia fortemente suas propriedades luminescentes. As diferentes técnicas de preparação de filmes também alteram a conformação do polímero, alterando fatores como o rendimento quântico da emissão através da promoção dos processos intercadeias ou alterando o comprimento da conjugação.<sup>[17]</sup>

O espectro de fluorescência do PTB mostra um máximo em aproximadamente 559 nm e uma réplica de fônon em 595 nm bastante pronunciada, devido ao acoplamento entre as transições de níveis eletrônicos e as transições de níveis vibracionais, chamado de acoplamento vibrônico. Esse processo se dá com perda de energia, e por isso os picos de menor intensidade se dão em menores energias, ou maiores comprimentos de onda. Essas características são encontradas para ambos os espectros, solução e filme, mas é mais bem pronunciado no espectro em filme devido ao fato do acoplamento ser maior no estado sólido, quando as moléculas se encontram mais próximas uma da outra, numa geometria mais rígida, favorecendo o seu empacotamento por  $\pi$ -stacking e aumentando consequentemente o seu acoplamento vibrônico.

Os sistemas PTBTs de uma ou duas unidades, representados na Figura 2.13 (d), apresentam espectros similares, com mesma intensidade de bandas centradas em aproximadamente 600 nm. A natureza das cadeias sejam elas longas, lineares ou ramificadas, não tem um papel majoritário sobre os espectros de absorção ou emissão, porque os espectros apresentados para os PTBTs modificando apenas a cadeia lateral, apresentaram espectros similares. Isto porque não há modificação na cadeia principal, ou seja, é mantida a posição alcóxi em 2,5. O único parâmetro analisado é em função da solubilidade que estas cadeias laterais diferentes podem fornecer.



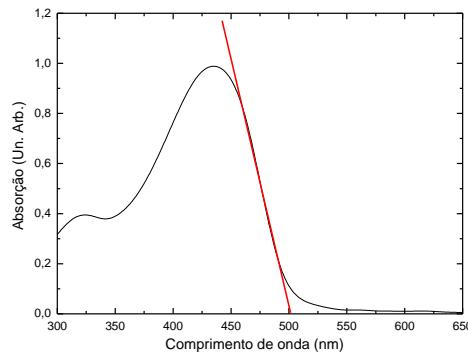
**Figura 2.13:** Espectros de fluorescência em filme dos sistemas PPEs em (a), PTB em (b), PTBTs em (c) e PTBTs de duas unidades em (d).

### 4.3- Resumo dos parâmetros obtidos

Através do espectro de absorção pode-se obter o valor do gap óptico do material analisado, tanto em solução quanto em filme. Esse parâmetro é de extrema importância quando se deseja aplicar o polímero conjugado em dispositivos optoeletrônicos, pois o desempenho destes materiais neste sentido é muito grande no que diz respeito às interessantes propriedades luminescentes das cadeias constituintes. <sup>[6]</sup>

O *gap* óptico de moléculas orgânicas  $\pi$  conjugadas é determinado por diversos parâmetros, entre o qual está a energia de transição eletrônica de cadeias planares não substituídas que contribuem para a fotoexcitação. Entretanto, os polímeros sintetizados são substituídos e outros parâmetros também têm um significante impacto sobre o *gap* óptico, com contribuições que diferem em até 1 eV sobre o valor absoluto do *gap*. <sup>[37]</sup> Dentre esses parâmetros estão a geometria, distorção da cadeia e efeitos dos diferentes substituintes da cadeia principal.

Para materiais poliméricos, é grande a polêmica quando o assunto é cálculo do *gap*, pois todos os métodos utilizados relatados na literatura são aproximações, tendo em vista que em geral eles são calculados através dos espectros em temperatura ambiente e estes por sua vez estão embutidos vários processos não-radiativos. Nesse intuito, para este trabalho de tese, o mesmo método será utilizado para todos os materiais de forma a permitir comparações entre os polímeros sintetizados. O método utilizado emprega a reta tangente ao espectro de absorção, como mostrado na Figura 2.14, uma vez que esta extração trata tanto o máximo de absorção, representado pela média no valor de distribuição de segmentos conjugados, quanto o máximo de emissão onde é governado por propriedades dos maiores segmentos de conjugação que são acessados por transferência de uma distribuição de segmentos menores, representando assim uma concordância com os dois processos.



**Figura 2. 14:** Determinação gráfica do *gap* óptico.

Diante da importância que o *gap* tem para polímeros  $\pi$ -conjugados, o valor para todos os sistemas está sintetizado na Tabela 2.5. Num espectro, a diferença de energia mostrada pelo máximo de absorção em comparação com o máximo de emissão é chamada de deslocamento de Stokes. Isto se deve ao fato da energia do fóton emitido como resultado de uma combinação radiativa ser menor em relação àquele absorvido. <sup>[22]</sup> Materiais do tipo PPEs têm uma estrutura química mais rígida, e consequentemente um acoplamento vibrônico de estado excitado menor. Devido a este fato, esses polímeros exibem relativamente menor deslocamento de Stokes quando comparamos com os outros sistemas conjugados. Os outros sistemas mostram um acoplamento de estado excitado mais pronunciado aumentando o deslocamento de Stokes.

Os polímeros apresentados nesta seção apresentam um grande recobrimento espectral com a luz solar, visualizados pelo largo espectro, e apresentam *gap* óptico em torno de 2,0 eV, apresentando apenas algumas variações. Por absorverem e emitirem

## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

praticamente na mesma região espectral, o valor da energia de *gap* é próximo para todos os sistemas apresentados, oferecendo uma maior discrepância apenas para o PTBT-OEHC2ImPF6. Este polímero em solução, solubilizado em THF devido ao ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, foi o que apresentou maior dificuldade de solubilização podendo ter tido efeito sobre a forma de linha do espectro, que ficou mais desestruturado em comparação aos outros e isto influenciou na maior variação da energia de *gap*.

Um resumo de todos os parâmetros observados, com os valores dos máximos de absorção e emissão para os espectros em solução e em filme, deslocamento de Stokes e *gap* são apresentados na Tabela 2.5. Apenas o filme de PPE-OEHC10Cl e PTBT-OTBDPS não foram apresentados, uma vez que não puderam ser obtidos.

**Tabela 2. 5:** Propriedades ópticas dos PPEs, PTB e PTBTs.

Polímero	Absorção $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$ Solução/Filme	Emissão $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$ Solução/Filme	Stokes <i>shift</i> $\Delta\lambda$ (nm) Solução/Filme	Gap óptico (eV) Solução/Filme
<b>PPE-OEHC10Cl</b>	435 / -	477 / -	42 / -	2,57 / -
<b>PPE-OEHC6Cl</b>	425 / 454	475 / 528	50 / 48	2,57 / 2,43
<b>PPE-OEHC6ImCl Rota A</b>	427 / 435	483 / 483	56 / 48	2,53 / 2,47
<b>PPE-OEHC6ImCl Rota B</b>	444 / 464	471 / 498	27 / 34	2,51 / 2,43
<b>PTB-OEHC6Cl</b>	458 / 482	521 / 559	63 / 77	2,36 / 2,22
<b>PTBT-OEH</b>	478 / 485	540 / 586	62 / 101	2,27 / 2,14
<b>PTBT-OC6Cl</b>	472 / 500	539 / 594	67 / 94	2,24 / 2,11
<b>PTBT-OTBDPS</b>	468 / -	532 / -	64 / -	2,31 / -
<b>PTBT-OEHC6Cl</b>	481 / 510	537 / 584	56 / 74	2,26 / 2,12
<b>PTBT-OEHC2ImPF6</b>	491 / 527	537 / 593	46 / 66	2,30 / 2,05
<b>PTBT-OEHC6ImCl Rota A</b>	508 / 527	532 / 584	24 / 57	2,14 / 2,05
<b>PTBT-OEHC6ImCl Rota B</b>	467 / 475	532 / 585	65 / 110	2,13 / 2,08

## 5- Caracterização estrutural

### 5.1- Infravermelho e Raman

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar os grupos funcionais constituintes dos materiais sintetizados. Para que uma vibração apareça no espectro infravermelho, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar<sup>4</sup> durante essa vibração, como consequência do seu movimento vibracional ou rotacional. Desta forma, o campo elétrico da radiação incidente interage com a molécula originando os espectros, ou em outras palavras, a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais. A espectroscopia de infravermelho então é uma espectroscopia vibracional, que mede os diferentes tipos de modos normais de vibração entre átomos de acordo com suas ligações interatômicas. <sup>[38]</sup>

Em uma molécula, os átomos jamais estão parados, ou seja, se em um sistema, há  $N$  átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá  $3N$  graus de liberdade. Para o caso de uma molécula, com os átomos ligados entre si, continuarão existindo os  $3N$  graus de liberdade, sendo que vistos sobre um mesmo eixo molecular, dois dos movimentos, em moléculas lineares, ou três dos movimentos, em moléculas não lineares de todos os átomos correspondem a movimentos de translação do centro de massa da molécula como se toda ela movesse no espaço, ou seja, os átomos da molécula não se movem um em relação ao outro. Isto resulta em  $3N-5$ , para moléculas lineares ou  $3N-6$ , para moléculas não-lineares, combinações de movimentos dos átomos dentro da molécula.

Esses graus de liberdade para moléculas lineares ou não lineares correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Mas na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Além das frequências associadas às vibrações normais, outros tipos de frequências podem aparecer no espectro como bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros ou combinações lineares daquelas das

---

<sup>4</sup> O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga.

vibrações normais. E a sua existência também deve obedecer às regras de seleção específicas.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético se estende de aproximadamente 0,75  $\mu\text{m}$  até quase 1 mm. O segmento mais frequentemente utilizado está situado entre 2,5 e 25  $\mu\text{m}$  ou 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , conhecido como infravermelho médio, região esta utilizada para caracterizar as amostras dessa tese. A região de mais baixa frequência, 600 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência, 4000  $\text{cm}^{-1}$  até a região do visível, como infravermelho próximo.

Em geral, para medir um espectro de infravermelho, usa-se a técnica de análise por transformada de Fourier (FTIR) a fim de obtê-lo mais rapidamente. Esta análise consiste em coletar os dados guiando a luz infravermelha através de um interferômetro ao invés de variar a frequência da luz infravermelha monocromática. O sinal é medido por um interferograma que realiza uma transformada de Fourier, fornecendo um espectro idêntico ao da espectroscopia convencional. Este por sua vez, pode ser obtido através do modo de reflexão, transmissão e refletância total atenuada (ATR). Os espectros de infravermelho dessa tese foram obtidos pelo modo ATR, também chamado de reflexão interna, o qual se baseia num feixe de radiação passando de um meio mais denso, cristal de diamante, para um meio menos denso, amostra, ocorrendo assim a reflexão.

Uma técnica complementar à absorção no infravermelho, muito utilizada no estudo da estrutura de sistemas moleculares é a espectroscopia Raman. Em nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, e este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fôtons pela matéria é chamado de espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, é chamado de espalhamento Raman.<sup>[39]</sup> No espalhamento inelástico de luz, a componente de campo elétrico do fôton incidido perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser entendido como um processo de excitação do sistema para um nível “virtual” de energia.<sup>[40]</sup>

No espalhamento Raman, a radiação geralmente na região do visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho. Embora os mesmos valores de frequências

vibracionais sejam obtidos através dos espectros Raman ou infravermelho, o fato de diferentes mecanismos estarem envolvidos implica em diferentes regras de seleção, pois para que uma transição seja ativa no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante a vibração. A atividade Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado, é o induzido pela radiação eletromagnética incidente, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. <sup>[41]</sup>

Os espectros de micro-Raman dos polímeros sintetizados foram obtidos em um mesmo comprimento de onda de excitação de 632,8 nm usando um laser de argônio. Essa linha de laser foi escolhida como ideal tendo em vista a grande fluorescência polimérica quando se excita em 514 nm. As medidas foram realizadas em amostras sólidas, livres de solvente. Os espectros resultantes de infravermelho foram apresentados juntos com os de Raman a fim de estabelecer a complementação que as duas técnicas oferecem.

Para se analisar um espectro de infravermelho ou de Raman, é preciso identificar a estrutura molecular do composto e reconhecer no espectro a presença das bandas de absorção e/ou espalhamento, provenientes de vibrações dos grupos funcionais característicos da molécula a ser analisada. Não é possível, desta forma, desenvolver uma técnica de interpretação completa dos espectros, principalmente no que diz respeito à identificação de oligômeros e polímeros conjugados. É importante salientar que apenas o espectro de infravermelho não fornece a estrutura molecular de um composto desconhecido, por exemplo, ele apenas complementa parte das informações. No caso desta tese, a principal técnica de identificação estrutural dos polímeros sintetizados é a ressonância magnética nuclear de próton e carbono, e a absorção no infravermelho, juntamente com o espalhamento Raman fornecem detalhes como uma caracterização vibracional, representada pelos modos de vibração.

Para isso, a Tabela 2.6 mostra os principais modos vibracionais ativos no infravermelho das ligações entre os átomos existentes nos polímeros sintetizados. A posição das bandas dentro do espectro infravermelho se apresenta na unidade de número de onda ( $\bar{v}$ ), unidade esta proporcional à energia de vibração e que se apresenta usualmente em número de onda, dado em  $\text{cm}^{-1}$  (inverso de centímetro). Os números de onda são frequentemente chamados de frequências, o que é incorreto, pois a frequência  $v$  ( $v = c/\lambda$ ) relaciona a velocidade da luz  $c$  com o comprimento de onda  $\lambda$ , o que

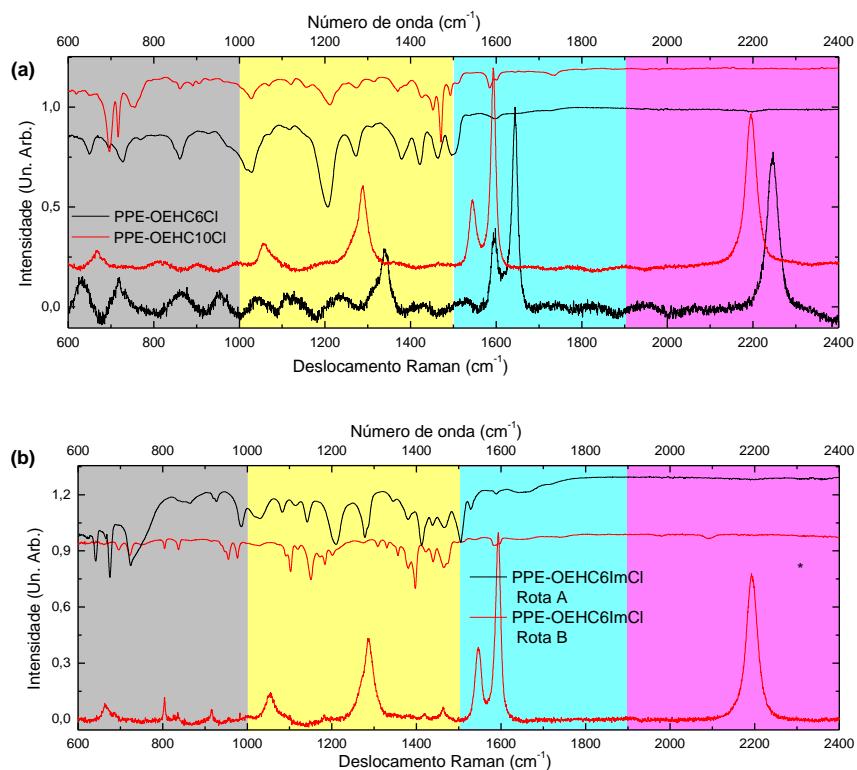
## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

proporciona valores correspondentes diferentes. Como uma forma de visualização mais clara, ela está marcada por cores nas principais regiões analisadas dos espectros. A região representada pela cor magenta de 2300 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ , é associada às vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas. A absorção na região de cor azul ciano ou azul é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações e deformações angulares de N-H e -NH<sub>2</sub>. Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes. A cor amarela na tabela representa a região de deformação angular de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- e vibração do modo alquil-oxigênio dos grupos alcóxi presentes em todos os polímeros sintetizados. A última região representada pela cor cinza representa principalmente o modo C-Cl. Para aqueles polímeros que foram trocados o átomo de cloro, ou seja, que contêm imidazol no lugar do cloro, este modo desaparece e dá lugar aos modos do anel imidazólico em aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 2. 6:** Atribuição das bandas dos espectros na região do infravermelho para os principais modos vibracionais. <sup>[42]</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Comentários
<b>2300 - 1900 cm<sup>-1</sup></b>		
2280 - 2000	C ≡ C	Estiramento da tripla ligação. Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
<b>1900 - 1500 cm<sup>-1</sup></b>		
1675 - 1645	C=C	Intensidade usualmente de fraca a média. As bandas estão ausentes em alquenos simétricos. A presença de uma ou duas bandas adicionais de 1650-1600 ocorre em alquenos conjugados.
1600, 1580, 1500 e 1450	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1580 é intensa quando o grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres. A banda de 1450 geralmente é obscurecida e a banda de 1500 é normalmente mais forte.
1600 - 1430	N≡C	Banda de elongação do ciclo C=C e C≡N.
<b>1500-1000 cm<sup>-1</sup></b>		
1470 - 1430	CH <sub>2</sub>	Deformação angular simétrica de -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 (deformação angular de cadeia).
1390 - 1370	CH <sub>3</sub>	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal, a banda aparecerá como um duploto.
1275 - 1020	C-O de éteres	Éteres C-O-C estiramento simétrico 1046 cm <sup>-1</sup> e assimétrico 1254 cm <sup>-1</sup> .
1340 – 1250	C-N de aromáticos	Estiramento da ligação simples.
1300-1150	CH <sub>2</sub> - X	X= Cl, Br ou I. Intensa banda.
<b>1000 - 600 cm<sup>-1</sup></b>		
~ 720	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - (para n > 3)	Deformação angular assimétrica de cadeia ("rocking").

Com base nos dados da Tabela 2.6, representando por cores os principais modos de vibração, os espectros de infravermelho e Raman dos PPEs são apresentados na Figura 2.15 num intervalo de 600 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  evidenciando os principais modos descritos, na Figura 2.15 (a) para os PPEs com cloro terminal na cadeia lateral e na Figura 2.15 (b) para aqueles com o grupo imidazol. As intensidades das bandas de infravermelho são expressas em transmitância em função do número de onda e os de Raman em intensidade arbitrária, também em função de uma escala com o inverso do comprimento, comumente chamado de deslocamento Raman. Como pode ser observado, o espectro de Raman é mais seletivo apresentando menos picos que os de infravermelho, porém um pouco deslocados, isto representativo das regras de seleção.

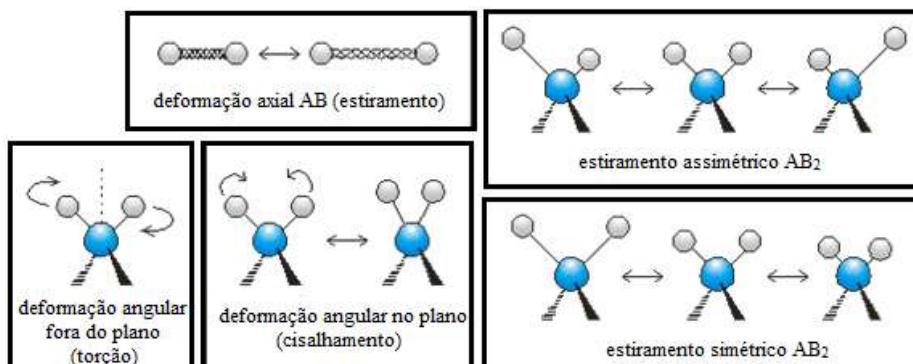


**Figura 2. 15:** Espectros Raman e infravermelho para os PPEs num intervalo de 600 a 2600  $\text{cm}^{-1}$ . Em (a) dos PPEs com átomo de cloro terminal e em (b) dos PPEs com imidazol.

Os espectros de infravermelho dos PPEs apresentados na Figura 2.15 (a) e (b) mostram bandas similares na mesma região espectral associadas aos principais grupos característicos que se encontram em aproximadamente 1020  $\text{cm}^{-1}$  (para uma mistura de

C – C estiramento e C – H deformação no plano), de  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2 - \text{Cl}$ ) e de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (C – C estiramento do fenil).

A Figura 2.16 ilustra como são os tipos de modos de vibração. O modo de estiramento é devido à elongação da molécula ao longo das ligações. Desta forma, as ligações múltiplas, mais energéticas que as simples, terão uma constante de força mais elevada e consequentemente uma frequência de vibração mais elevada que àquelas ligações simples entre átomos idênticos. Isto demonstra o porquê da ligação C-C absorver em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$ , a C=C em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e a tripla C≡C em  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, as ligações X-H, onde o X é um átomo como (C, N, O ...) terão uma frequência de estiramento mais elevada que a ligação C-X, uma vez que a massa reduzida  $\mu$  é menor. Quando os ângulos entre as ligações variam, tem-se uma flexão ou deformação. Estas deformações podem ocorrer no plano, geralmente denotado por  $\delta$  ou fora do plano, representada por  $\gamma$ . Existem também as deformações simétricas e antissimétricas.



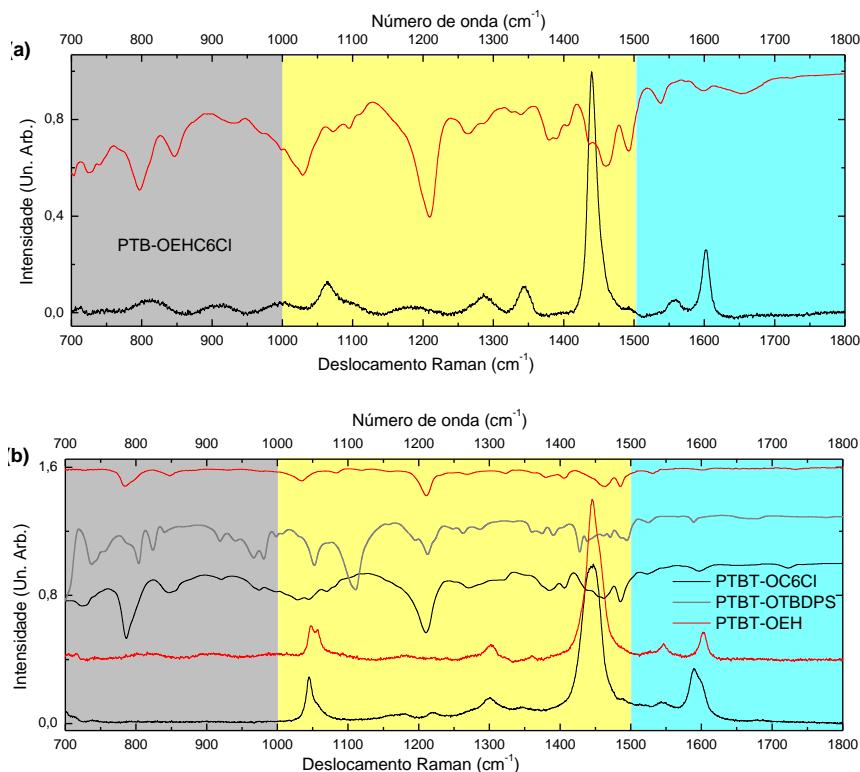
**Figura 2. 16:** Exemplificação dos modos mais característicos de vibração.

Em contrapartida, o espectro de Raman do PPE-OEHC6Cl em comparação ao PPE-OEHC10Cl apresenta um deslocamento de aproximadamente  $50\text{ cm}^{-1}$ . Como esse deslocamento é presente em todo o espectro, ou seja, em todos os picos, isto se deve a algum problema de calibração do equipamento ao fazer a medida. Esta conclusão é baseada no espectro da Figura 2.15 (b), que mantém a mesma posição dos picos, mesmo quando passou por outra etapa de reação (troca do cloro por imidazol).

Os polímeros conjugados, de uma maneira geral, apresentam grande número de picos nos espectros de infravermelho, alguns em maior ou menor intensidade que depende da concentração da amostra. Vale ressaltar que todas as medidas de

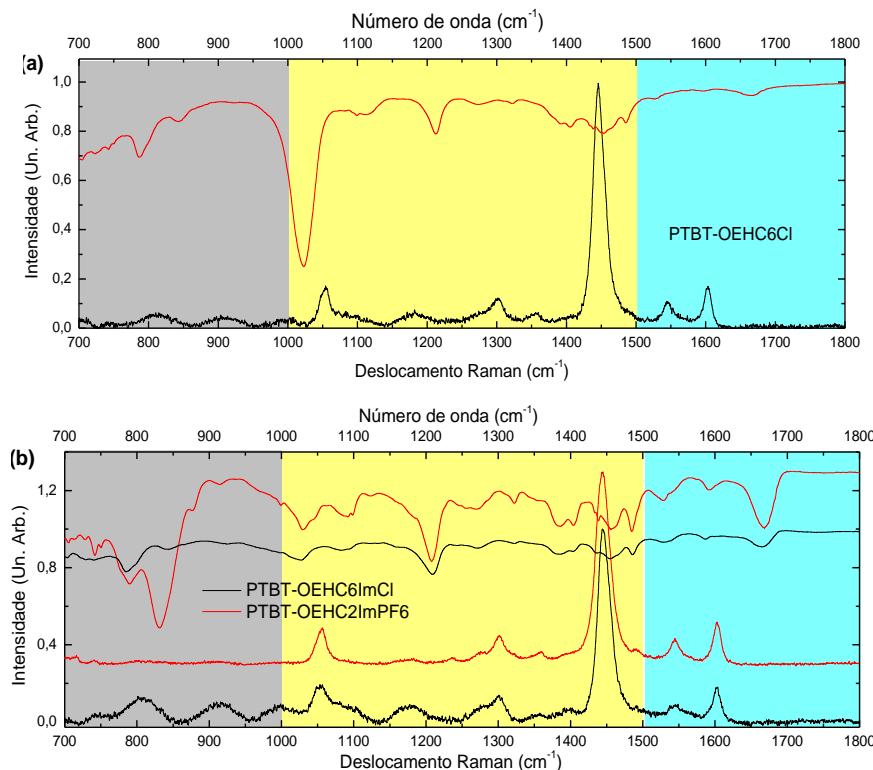
infravermelho foram realizadas de modo qualitativo do polímero sólido, não levando em consideração a concentração. Em virtude disso todos os espectros são apresentados em escala de intensidade com unidade arbitrária.

Os espectros de Raman e infravermelho dos PTBs são apresentados na Figura 2.17 (a) e dos PTBTs de uma unidade na Figura 2.17 (b). Os espectros são predominantemente similares com exceção do pico intenso centrado em  $1112\text{ cm}^{-1}$  para o polímero PTBT-OTBDPS, pico este responsável pelo modo vibracional do silano.



**Figura 2.17:** Espectros Raman e infravermelho para o PTB em (a) e PTBTs de uma unidade em (b) num intervalo de  $700$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 2.18 mostra os espectros de Raman e infravermelho para os polímeros PTBTs com duas unidades. Assim como para os PTBTs de uma unidade, os espectros têm formas similares. Para os espectros dos polímeros com imidazol, a banda no infravermelho por volta de  $1600\text{ cm}^{-1}$  tem uma maior intensidade, ou seja, é mais pronunciada, devido ao modo associado do  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$ .



**Figura 2. 18:** Espectros Raman e infravermelho para os PTBTs de duas unidades com cloro terminal em (a) e com imidazol em (b) num intervalo de 700 a 1800 cm<sup>-1</sup>.

O espectro Raman permite também inferir sobre o modo de vibração determinante na primeira réplica de fônon do espectro de emissão. Através das medidas de fluorescência verificou-se que a emissão correspondente ao pico de zero-fônon 0-0, para os filmes está centrada em 498nm (2,49 eV), para os PPEs, em 560 nm (2,21 eV) para os PTBs e 585 nm (2,12 eV) para os PTBTs e as primeiras primeiras réplicas 0-1, se encontram em 530nm (2,34 eV), 595 (2,08 eV) e 635 nm (1,95 eV), respectivamente. As diferenças de energia entre a transição puramente eletrônica e a primeira réplica para os mesmos polímeros, conferidas pelos espectros de fluorescência, é de 150 meV, 126 meV e 167 meV. Baseado nesta diferença de energia pela emissão e pelos valores de energia do modo vibracional do espectro Raman podemos assim então determinar qual o modo de vibração predominante nas transições ópticas dos polímeros relatados. Isto porque as bandas vibracionais nos espectros de infravermelho e Raman indicam o deslocamento em cm<sup>-1</sup> proporcional à energia de vibração.

Foram encontrados valores correspondentes em cm<sup>-1</sup> de aproximadamente 1210, 1020 e 1340 para os sistemas PPEs, PTBs e PTBTs, respectivamente. Assim, os valores

da diferença em energia obtidos pela fluorescência foram comparados com os modos ativos apresentados na Tabela 2.6. Em relação aos PPEs, podem-se assinalar tais energias de fluorescência respectivamente aos modos vibracionais de estiramento assimétrico da ligação C-O-C, mas como os espectros de emissão para estes materiais foram diversificados e desestruturados, esta é apenas uma aproximação. Para os polieletrolitos de PTBTs sintetizados, as energias referem-se às ligações simples C-N dos anéis aromáticos imidazólicos, presente na estrutura destes polímeros. Por último se destaca os PTBs, que apresentam uma intensa banda no infravermelho próximo a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , responsável pelo modo vibracional de estiramento dos átomos de carbono ligados ao átomo de cloro, presente na estrutura da cadeia alquílica.

Pode-se afirmar neste caso, portanto, que o acoplamento elétron-fônon presente na estrutura dos polímeros estudados é devido a diferentes modos normais de vibração apresentados para cada tipo de sistema estudado.

## **6- Caracterização eletroquímica**

### **6.1- Voltametria cíclica**

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que apresenta grande importância no estudo de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho. Para esta parte do trabalho, a voltametria cíclica consistirá de uma importante técnica para o conhecimento e posicionamento dos níveis energéticos dos polímeros sintetizados.

Esta técnica se baseia na aplicação de uma variação de potencial linear tendo como resultado uma corrente em função do potencial. Para isso, deve-se tomar o cuidado de trabalhar numa faixa onde os e o eletrólito não sejam eletroativos, e onde o solvente seja estável.

Para isso, nos estudos eletroquímicos para o cálculo dos potenciais de oxidação (HOMO) e redução (LUMO) dos polímeros sintetizados, empregou-se: 0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  de hexafluorofosfato de tetrabutilâmônio- $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  em acetonitrila- $\text{CH}_3\text{CN}$  anidra, como solução eletrolítica. Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, como mostrado na Figura 2.19, à esquerda, contendo um fio de platina como eletrodo de trabalho e outro fio de platina como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo. Como eletrodo de referência, utilizou-se um fio de prata, também chamado de pseudo-referência ou

quasi-referência (QRE). O ferroceno é, após a medida, utilizado como referência interna para converter os resultados obtidos com o eletrodo de prata de referência, em comparação ao eletrodo de calomelano saturado universal (SCE).

O polímero é depositado sobre o eletrodo de trabalho, como mostrado na Figura 2.19, à direita, a partir de uma solução em clorofórmio. As varreduras foram realizadas entre 0,0 e 1,5 V com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .



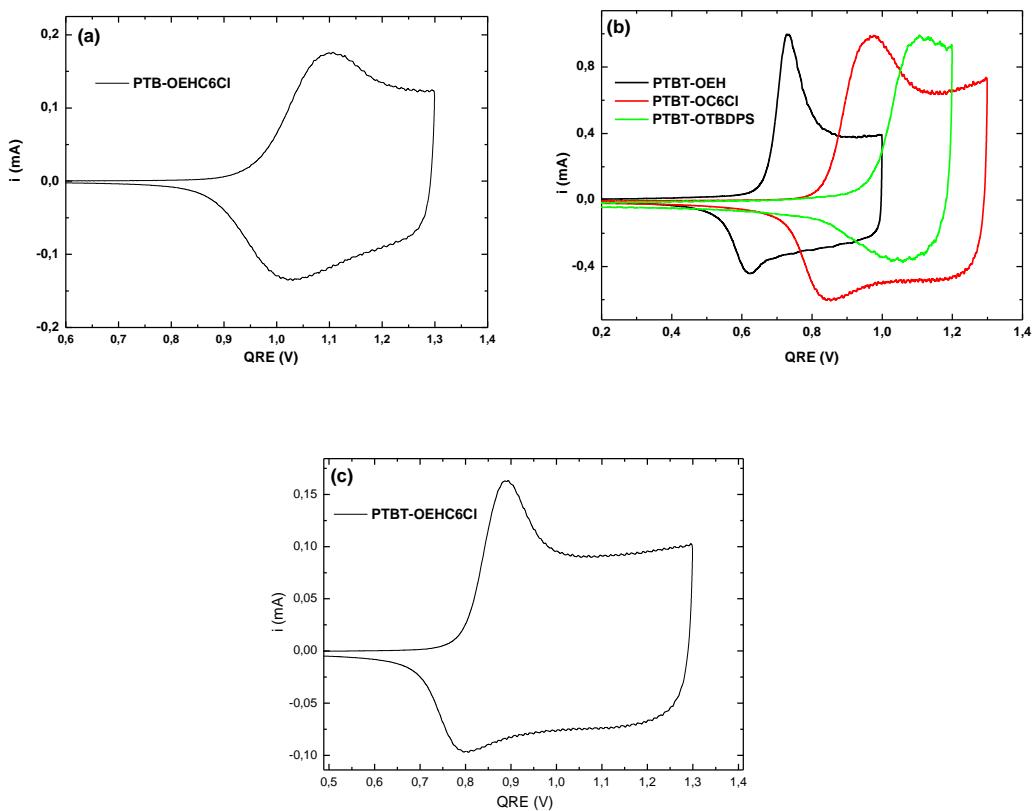
**Figura 2. 19:** Imagem representativa da célula eletroquímica com configuração de três eletrodos à esquerda, e à direita a deposição do polímero no eletrodo de trabalho.

Todas as medidas foram realizadas em uma *glove box*, a fim de manipular em atmosfera inerte, livre de oxigênio, sob argônio. O material a ser analisado foi depositado sobre o eletrodo de trabalho de platina e então colocado dentro da célula eletroquímica.

Os picos observados nas curvas de voltametria correspondem à corrente e potencial máximo envolvido na reação eletroquímica que ocorre no interior da célula eletrolítica. Este fenômeno consiste na aplicação de um potencial gradativo, coletando corrente. No início não existe troca de elétrons entre o eletrodo e a espécie analisada, mas com o aumento do potencial, começa a ser registrado uma corrente, que indica que a espécie eletroativa (polímero) é mantida constante, através do deslocamento por difusão na solução. Em um dado momento, a troca de elétrons é tão rápida, devido ao aumento do potencial, que a velocidade de deslocamento por difusão das espécies na solução já não é suficiente para que a concentração do polímero no eletrodo seja constante, ocorrendo assim uma diminuição da quantidade de espécie eletroativa nesta região e consequentemente uma diminuição de corrente, resultando no aparecimento do pico anódico. O mesmo fenômeno acontece para a formação do pico catódico, ou seja, com a varredura inversa.

Apenas os polímeros sem grupos laterais catiônicos foram analisados por voltametria cíclica. Isto porque os polímeros que contêm imidazol apresentam também o ânion cloreto, o que impossibilita obter a curva de voltametria no tipo de solução eletrolítica analisada, exigindo então a troca do eletrólito. Os polímeros PTBT-OEHC6Cl e PTBT-OEHC6ImCl apresentam o mesmo tipo de cadeia principal e mesmo comprimento da cadeia lateral, inclusive este último foi obtido a partir do correspondente com o cloro terminal.

As curvas da parte de oxidação obtidas para os sistemas PTB e PTBTs de uma e duas unidades, encontram-se na Figura 2.20 (a), (b) e (c), respectivamente.



**Figura 2. 20:** Curvas de voltametria cíclica para os sistemas PTB em (a), PTBT de uma unidade em (b) e PTBT de duas unidades em (c).

As curvas da Figura 2.20 apresentam formas similares, com um pico catódico e outro anódico, demonstrando um sistema quase-reversível para a parte da oxidação. A evolução das propriedades eletrônicas dos polímeros analisados é diferente uma vez que o potencial de oxidação, ou a posição do pico catódico muda claramente. Os efeitos estéricos dos diferentes substituintes podem provocar uma torção entre os ciclos da

## Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados

cadeia polimérica que contrabalanceiam os efeitos eletrônicos e provocam mudanças nos potenciais de oxidação.<sup>[43]</sup> Szkurlat e colaboradores compararam os potenciais de oxidação de diversos politiofenos e mostraram que estes são diretamente correlacionados com o comprimento da cadeia alquílica dos grupamentos alcóxi.<sup>[44]</sup> Por exemplo, a passagem de uma cadeia octil para uma propil é seguida de uma diminuição do potencial de oxidação.

Os parâmetros obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica estão representados na Tabela 2.7. Os valores do potencial de oxidação e redução são medidos pela reta tangente que passa pelos picos correspondentes, nomeados de  $E_{onset}$ . O valor do HOMO e LUMO são estimados pelas seguintes relações empíricas<sup>[45]</sup>:

$$E_{HOMO} = \left[ (E_{OX} - E_{(\frac{1}{2}Fc/Fc^+)} ) + 4,44 \right] \text{ eV} \quad (2.10)$$

$$E_{LUMO} = \left[ (E_{RED} - E_{(\frac{1}{2}Fc/Fc^+)} ) + 4,44 \right] \text{ eV} \quad (2.11)$$

Nestas equações a energia do ferroceno,  $E_{(\frac{1}{2}Fc/Fc^+)}$ , é usada como referência interna, por possuir um comportamento eletroquímico estável e reversível. Este material é usado para converter os resultados em virtude do uso do eletrodo de referência de prata. Ao final de cada medida, o eletrodo é limpo e colocado ferroceno na solução eletrolítica. O valor obtido da curva do ferroceno é também apresentado na Tabela 2.7.

A partir destes resultados, além de saber o valor do HOMO e LUMO do material é possível conhecer o *gap* eletrônico através da diferença entre esses valores.

**Tabela 2. 7:** Parâmetros obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica.

Copolímero	Oxidação $E_{onset}$ (V vs. QRE)	Redução $E_{onset}$ (V vs. QRE)	$E_{1/2Fc/Fc^+}$ (V)	HOMO	LUMO	Gap eletrônico (eV)
<b>PTB-OEHC6Cl</b>	0,96	-1,47	0,73	-4,67	-2,24	2,43
<b>PTBT-OEH</b>	0,67	-1,66	0,65	-4,46	-2,13	2,33
<b>PTBT-OC6Cl</b>	0,83	-1,38	0,67	-4,60	-2,39	2,21
<b>PTBT-OTBDPS</b>	0,97	-1,44	0,67	-4,74	-2,33	2,41
<b>PTBT-OEHC6Cl</b>	0,79	-1,48	0,73	-4,50	-2,23	2,27

A Tabela 2.7 ainda mostra em resumo, a tendência com os valores dos potenciais de oxidação e redução, assim como o *gap* eletrônico de cada polímero analisado. O polímero que apresentou maior diferença nos parâmetros eletroquímicos foi o PTBT-OTBDPS. O grupamento etilhexil diminuindo o bloqueio estérico em relação ao TBDPS limita a desordem rotacional e melhora consideravelmente as propriedades eletrônicas, diminuindo este potencial de oxidação. Este comportamento também é confirmado com o poli (3,4-etenodioxitifeno) (PEDOT) que apresenta um potencial de oxidação menor, em comparação com os politiofenos. <sup>[44]</sup>

Observa-se uma discrepância quando se compara o valor do *gap* obtido por voltametria cíclica e absorção óptica, e esta diferença advém das diferentes técnicas utilizadas para o cálculo. A proposta é que todas as formas apresentadas neste trabalho são aproximações e o que é plausível de se fazer, é sempre manter um parâmetro de cálculo da energia de *gap* para poder comparar. Em geral, todas as energias de *gap* eletrônico serão deslocadas para maiores valores, em relação à energia de *gap* óptico, uma vez que se deve comparar com os resultados obtidos na forma de filmes.

## **7- Conclusão**

A utilização de polímeros conjugados como materiais componentes da camada ativa em dispositivos optoeletrônicos orgânicos vem constituindo uma área de intensa atividade interdisciplinar de pesquisa básica e aplicada. Apesar do enorme progresso obtido no entendimento dos processos fundamentais envolvidos nos fenômenos de conversão de energia elétrica em luminosa (e vice-versa) em polímeros ou oligômeros conjugados, vários problemas ainda constituem entrave a uma ampla utilização dos mesmos. Algumas das soluções desses problemas passam pela adequação de parâmetros físico-químicos de polímeros e desenvolvimento de processos no preparo dos filmes poliméricos.

Sendo assim, pôde ser colocada em evidência neste capítulo a relação entre as estruturas químicas e propriedades optoeletrônicas dos sistemas conjugados sintetizados para este trabalho. Sistemas estes, compostos de oligômeros e polímeros fluorescentes que cobrem a região visível do espectro eletromagnético, como mostrado na Figura 2.21.

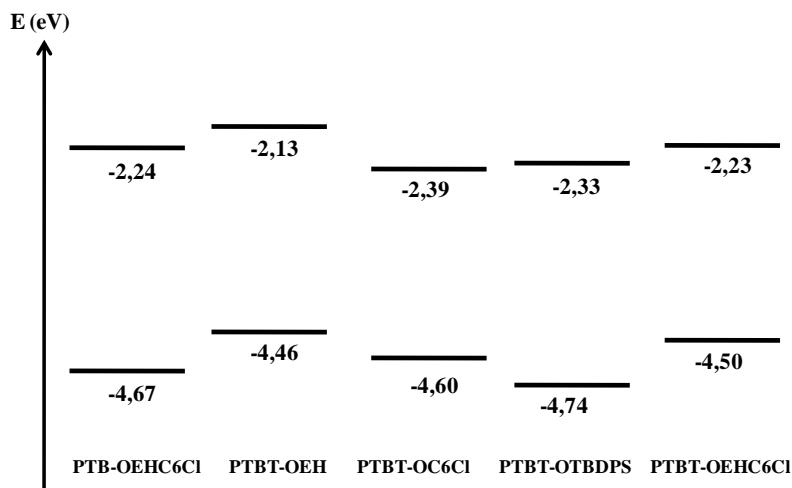


**Figura 2. 21:** Foto das soluções diluídas dos polímeros sintetizados para este trabalho de tese. O azul, oligômero de três ciclos, os amarelos, copolímeros à base de PPEs e alaranjados um PTB e PTBTs.

A principal motivação deste estudo inicial foi obter, organizar de forma preliminar e elucidar as propriedades destes materiais, visando a futuras possíveis aplicações. Análises complementares e estudos mais aprofundados podem ser conduzidos posteriormente.

As soluções destes materiais foram analisadas, juntamente com os filmes de *spin-coating* preparados a partir das mesmas. As caracterizações ópticas foram obtidas através da absorção óptica e fotoluminescência, que nos permitiram obter informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais. A natureza e o tipo das cadeias alquílicas laterais tiveram um forte impacto sobre as propriedades optoeletrônicas e os oligômeros serviram de modelos para confirmar relações entre estrutura/propriedades observadas nos polímeros. O aumento do comprimento de conjugação influencia de maneira linear sobre o *gap* óptico ou sobre os níveis energéticos dos materiais. Baseado nos experimentos preliminares de absorção e emissão dos materiais propostos pela tese pode-se tirar algumas conclusões a respeito da proposta de confecção de dispositivos fotovoltaicos. Variando a estrutura da cadeia lateral do copolímero percebe-se que os sistemas apresentam bandas vibrônicas nos seus espectros de absorção e fluorescência diferentes. Nota-se também que os PPEs possuem um Stokes *shift* ligeiramente maior que os copolímeros baseados em PTBTs; indicando que estes têm uma maior organização molecular.

Neste sentido, o diagrama energético de todos os polímeros caracterizados por voltametria cíclica foi resumido na Figura 2.22.



**Figura 2. 22:** Diagrama energético dos copolímeros à base de PTB e PTBT caracterizados por voltametria cíclica.

Os resultados revelam que os copolímeros à base de TBT apresentam variações significativas dos níveis energéticos segundo a natureza da cadeia alquílica, sendo aquele que mais sofreu modificações o PTBT-OTBDPS. Estas mudanças podem estar relacionadas com sua conformação e isto pode influenciar fortemente sobre as propriedades de automontagem do material no estado sólido para uma possível aplicação em dispositivos.

## Referências

- [1] HIEMENZ, Paul C. Livro, *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*. Ed. Inc. New York: Marcel Dekker (1984).
- [2] Marletta, Alexandre. “PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE POLÍMEROS EMISSORES DE LUZ”. Universidade de São Paulo (2001).
- [3] Shirakawa, H, E J Louis, A G MacDiarmid, C K Chiang, and A J Heeger. “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>.” *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* 16 (16): 578–580 (1977).
- [4] L. Alcacer. Seção de livro, “Introdução à Física Dos Polímeros Conjugados.” In , 1–29 (2009).
- [5] Biniek, Laure. Tese “Polymères Semi-conducteurs à Faible Largeur De Bande Interdite: De La Synthèse Au Dispositif Photovoltaïque Organique.” l’Université de Strasbourg (2010).
- [6] Roncali, Jean. “Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear pi-Conjugated Systems.” *Chemical Reviews* 97 (1) (February 5): 173–206 (1997).
- [7] Tian, B, G Zerbi, K Miillen, Dipartimento Chimica Industriale, and L Da Vinci. “Electronic and Structural Properties from the Vibrational Spectra of Polyparaphenylenevinylene” 95 (September): 3198–3207 (1991).
- [8] Kline, R. J., and M. D. McGehee. “Morphology and Charge Transport in Conjugated Polymers.” *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 46 (1) (January): 27–45 (2006).
- [9] Collini, Elisabetta, and Gregory D Scholes. “Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature.” *Science (New York, N.Y.)* 323 (5912) (January 16): 369–73 (2009).
- [10] Brédas, Jean-Luc, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu, and Jérôme Cornil. “Charge-transfer and Energy-transfer Processes in Pi-conjugated Oligomers and Polymers: a Molecular Picture.” *Chemical Reviews* 104 (11) (November): 4971–5004 (2004).
- [11] Puschnig, Peter, and Claudia Ambrosch-Draxl. “Excitons in Organic Semiconductors.” *Comptes Rendus Physique* 10 (6) (July): 504–513 (2009).
- [12] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. Física do Estado Sólido, Editora: CENGAGE LEARNING, 870 (2011).
- [13] Bernard Valeur. Livro *Molecular Fluorescence Principles and Applications*( WILEY-VCH Verlag GmbH, 69469 Weinheim (Federal Republic of Germany) (2001).

- [14] Nickel, B. “Pioneers in Photophysics: From the Perrin Diagram to the Jablonski Diagram. Part II.” *EPA Newsletter* (1997).
- [15] Abramowitz, Mortimer, Brian O Flynn, Matthew J Parry-Hill, and Michael W Davidson. “Jablonski Energy Diagram.” *Olympus Microscopy Resource Center*. Olympus America, Inc. <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/lightandcolor/> (2006).
- [16] Soos, Zoltn G, Douglas S Galvo, and Shahab Etemad. “Fluorescence and Excited-state Structure of Conjugated Polymers.” *Advanced Materials* 6 (4): 280–287 (1994).
- [17] Seixas de Melo, J., H. D. Burrows, M. Svensson, M. R. Andersson, and a. P. Monkman. “Photophysics of Thiophene Based Polymers in Solution: The Role of Nonradiative Decay Processes.” *The Journal of Chemical Physics* 118 (3): 1550 (2003).
- [18] Beenken, Wichard J. D. “Excitons in Conjugated Polymers: Do We Need a Paradigma Change?” *Physica Status Solidi (a)* 2756 (12) (August 24): (2009).
- [19] Huser, T, M Yan, and L J Rothberg. “Single Chain Spectroscopy of Conformational Dependence of Conjugated Polymer Photophysics.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97 (21) (October 10): 11187–91 (2000).
- [20] O’Neill, Luke, Patrick Lynch, Mary McNamara, and Hugh J Byrne. “Correlation of Vibrational Intensity with Fluorescence Lifetimes in  $\pi$  Conjugated Polymers.” *Polymer* 49 (19): 4109–4114 (2008).
- [21] Lin, Sheng Hsien. “Spectral Band Shape of Absorption and Emission of Molecules in Dense Media.” *Theoretical Chemistry Accounts Theory Computation and Modeling Theoretica Chimica Acta* 10 (4): 301–310 (1968).
- [22] Bassler, H, V Brand, M Deussen, E O Gobel, R Kersting, and H Kurz. “Excitation Dynamics in Conjugated Polymers” 67 (3): 377–385 (1995).
- [23] Thess, A, R Lee, P Nikolaev, H Dai, P Petit, J Robert, C Xu, et al. “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes.” *Science* 273 (5274): 483–487 (1996).
- [24] Journet, C, W K Maser, P Bernier, and A Loiseau. “Large-scale Production of Single-walled Carbon Nanotubes by the Electric-arc Technique.” *Nature* 388 (August): 20–22 (1997).
- [25] Girifalco, L A, Miroslav Hodak, and Roland S Lee. “Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential.” *Physical Review B* 62 (19): 104–110 (2000).
- [26] Martel, R, T Schmidt, H R Shea, T Hertel, and Ph Avouris. “Single- and Multi-wall Carbon Nanotube Field-effect Transistors” 73 (17): 2447–2449 (1998).
- [27] Charlier, J, P Lambin, and Tw Ebbesen. “Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Polygonized Cross Sections.” *Physical Review B Condensed Matter* 54 (12): R8377–R8380 (1996).

- [28] Furtado, C. A.; Nogueira, A. F. ; Lomba, B. S. ; Soto-Oviedo, M. A. ; Correia, C. R. D. ; Corio, P. ; Hummelgen, I. A. “Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups”. *Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 111, 18431-18438 (2007).
- [29] Silva, Raigna A, Mohammed Bouachrine, Jean-pierre Le, and J E Moreau. “Synthesis and Characterization of Thienylene – Phenylene Copolymers with Oligo ( Ethylene Oxide ) Side Chains {”}: 3043–3050 (2004).
- [30] Silva, R.a., L.a. Cury, a. Marletta, P.S.S. Guimarães, M. Bouachrine, J.-P. Lère-Porte, J.E. Moreau, and F. Serein-Spirau. “Absorption and Photoluminescence of a New Thienylene–phenylene Copolymer.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (32-35) (September): 3685–3688 (2006).
- [31] Cheminet, Nathalie, Thibaut Jarrosson, Jean-Pierre Lère-Porte, Françoise Serein-Spirau, Luiz Cury, Joel Moreau, Lydie Viau, and André Vioux. “One Pot Synthesis of Fluorescent  $\Pi$ -conjugated Materials: Immobilization of Phenylene–ethynylene Polyelectrolytes in Silica Confined Ionogels.” *Journal of Materials Chemistry* 21 (35): 13588 (2011).
- [32] Sandrine Lois, Jean-Charles Florès, Jean-Pierre Lère-Porte, Françoise Serein-Spirau, Joël J. E. Moreau, Karinne Miqueu, Jean-Marc Sotiropoulos, Patrick Baylère, Monique Tillard, and Claude Belin. “How to Build Fully  $\pi$ -Conjugated Architectures with Thienylene and Phenylene Fragments”. *Eur. J. Org. Chem.* 4019–4031 (2007).
- [33] Wantz, G., O. Dautel, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, L. Hirsch, J.J.E. Moreau, and J.P. Parneix. “Polymer Light-emitting Diodes with a Phenyleneethynylene Derivative as a Novel Hole Blocking Layer for Efficiency Enhancements.” *Synthetic Metals* 156 (9-10) (May): 690–694 (2006).
- [34] Nmr, H. “Efficient Photoluminescence and Electroluminescence from a Soluble Polyfluorene” 7863 (11): 7416–7417 (1996).
- [35] Dane, Eric L, Sarah B King, and Timothy M Swager. “Conjugated Polymers That Respond to Oxidation with Increased Emission.” *Journal of the American Chemical Society* 132 (22) (June 9): 7758–68 (2010).
- [36] Duarte, Aidee, Kan-Yi Pu, Bin Liu, and Guillermo C Bazan. “Recent Advances in Conjugated Polyelectrolytes for Emerging Optoelectronic Applications.” *Chemistry of Materials* 23 (3): 501–515 (2011).
- [37] Gierschner, J., J. Cornil, and H.-J. Egelhaaf. “Optical Bandgaps of  $\pi$ -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory.” *Advanced Materials* 19 (2) (January 20): 173–191 (2007).
- [38] Osvaldo Sala. *Fundamentos Da Espectroscopia Raman e No Infravermelho* (1996).
- [39] Chandrasekhara Venkata Raman. “A new type of Secondary Radiation.” *Nature* 121: 501 (1928).
- [40] Jr, Petrus Alcantara. “Espectroscopia Molecular.” (2002)

**Capítulo 2 – Síntese e Caracterização dos Sistemas Conjugados**

- [41] Ricardo P. Millen, Dalva Lúcia A. de Faria e Marcia L.A. Temperini. “Modelos Para Dispersão Raman em Polímeros Conjugados”. *Quim. Nova*, 28, 2, 289-295 (2005).
- [42] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster and David J. Kiemle. Livro “Identification Spectrométrique de Composés Organiques. 2<sup>a</sup> Ed. (2007).
- [43] Sotzing, Gregory A, John R Reynolds, and Peter J Steel. “Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis ( 2- ( 3 , 4-ethylenedioxy ) Thienyl ) Monomers” (11): 882–889 (1996).
- [44] Szkurlat, Artur, Barbara Palys, and Magdalena Skompska. “Electrosynthesis and Spectroelectrochemical Characterization Of” 48: 3665–3676 (2003).
- [45] Ruiz, Jaime, and Didier Astruc. “Permethylated Electron-reservoir Sandwich Complexes as References for the Determination of Redox Potentials. Suggestion of a New Redox Scale.” *Comptes Rendus De l'Académie Des Sciences - Series IIC - Chemistry* 1 (1) (January): 21–27 (1998).

## Sumário

<b>1 - Contexto histórico e científico .....</b>	<b>89</b>
<b>2- Nanotubos de Carbono .....</b>	<b>90</b>
2.1- Estrutura cristalina dos NTCs .....	90
2.2- Geometria dos NTCs .....	93
2.3- Estrutura eletrônica dos NTCs .....	94
2.3.1- Primeira Zona de Brillouin.....	95
2.3.2-Densidades de estados eletrônicos- DOS e singularidades de Van Hove .....	98
2.4- Caráter metálico ou semicondutor dos NTCs .....	99
2.5- Propriedades ópticas dos NTCs .....	101
2.5.1- Transições ópticas .....	101
2.5.2-Gráfico de Kataura .....	101
2.6- Propriedades vibracionais dos NTCs .....	103
2.7- Dispersão de NTCs .....	105
<b>3 - Parte experimental.....</b>	<b>108</b>
3.1- Materiais de partida e condições de medida .....	108
3.2 - Preparação das amostras .....	109
<b>4 - Resultados e discussão .....</b>	<b>110</b>
4.1- Caracterização por espectroscopia no UV-VIS-NIR .....	110
<i>Dependência no tempo de sonicação .....</i>	111
<i>Dependência na concentração do oligômero.....</i>	115
<i>Dependência na concentração do nanotubo .....</i>	116
<i>Comparação com o surfactante NaDDBS.....</i>	117
Polímeros .....	119
4.2- Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência .....	122

**Capítulo 3 – Dispersão de Nanotubos de Carbono em oligômero e polímeros funcionalizados por grupo imidazol.**

4.3- Caracterização por espectroscopia Raman .....	125
4.4- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão.....	126
<b>5- Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....</b>	<b>131</b>
<b>6- Conclusões.....</b>	<b>134</b>

## **Lista de Figuras**

<b>Figura 3. 1:</b> Rede hexagonal do grafeno no espaço real. Célula unitária representada pela região cinza da figura, delimitada pelos vetores de rede $a1$ e $a2$ .....	91
<b>Figura 3. 2:</b> Um nanotubo desenrolado projetado no plano de grafeno. O vetor quiral $Ch = 5a1 + 3a2$ representa um possível enrolamento da folha de grafeno em forma tubular. A direção perpendicular ao vetor $Ch$ é o eixo do tubo representado pelo vetor $T$ de translação. O ângulo quiral $\theta$ é definido pelo ângulo formado entre $Ch$ e $a1$ . Como exemplo, um nanotubo (5, 3) é construído, apresentado à direita. Adaptado de Charlier e colaboradores <sup>[13]</sup> .....	92
<b>Figura 3. 3:</b> Geometrias dos nanotubos de carbono zig-zag, $\theta=0^\circ$ (15, 0); <i>armchair</i> , $\theta=30^\circ$ (9, 9) e quiral, $\theta=19^\circ$ (12, 6). Adaptado de Gomes e colaboradores <sup>[15]</sup> .....	94
<b>Figura 3. 4:</b> Primeira Zona de Brillouin do grafeno representada pelo hexágono cinza e os vetores da rede recíproca $b1$ e $b2$ . Os pontos de alta simetria $\Gamma$ , K e M também são indicados. O eixo $K_x$ e $K_y$ define os vetores no espaço recíproco. Adaptado de Dresselhaus e colaboradores <sup>[16]</sup> .....	95
<b>Figura 3. 5:</b> Linhas de corte na rede recíproca, mostrando os vetores $k1$ e $k2$ para um nanotubo (6, 3). As linhas pontilhadas representam as direções do vetor $k1$ para os nanotubos <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> . Os vetores $k1$ e $k2$ e as linhas de corte para um nanotubo (3, 3) e (4, 0) também estão representados <sup>[18]</sup> ....	97
<b>Figura 3. 6:</b> Estrutura de bandas, à esquerda, e densidade de estados, à direita, para um nanotubo metálico na vizinhança do ponto K, interceptado por uma linha de corte no nível de Fermi. Adaptado de <sup>[20]</sup> .....	98
<b>Figura 3. 7:</b> Estrutura hexagonal das bandas de valência e condução no grafeno. O eixo $K_x$ e $K_y$ define os vetores no espaço recíproco.....	99
<b>Figura 3. 8:</b> Três diferentes configurações possíveis das linhas de corte na vizinhança do ponto K. A primeira configuração mod $(2n+m, 3) = 0$ corresponde aos nanotubos metálicos M0, e as duas outras, mod $(2n+m, 3) = 1$ e mod $(2n+m, 3) = 2$ , correspondem aos nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2, respectivamente. Adaptado de Barros e colaboradores <sup>[21]</sup> .....	100
<b>Figura 3. 9:</b> Gráfico teórico obtido pelo método <i>tight-binding</i> de primeiros vizinhos e parametrizado a partir de medidas de absorção óptica e espalhamento Raman. As energias de transição $E_{ii}$ em função dos diâmetros $d_t$ são plotadas. Círculos não-preenchidos representam nanotubos semicondutores, os preenchidos os nanotubos metálicos, e para os semi-preenchidos os nanotubos <i>armchair</i> . <sup>[24]</sup> .....	102
<b>Figura 3. 10:</b> Espectro Raman de um SWNT. Representando em (a) e (b) o movimento dos átomos para a banda RBM e banda G, respectivamente. Em (c) é demonstrada a banda G para o grafeno e SWNT semicondutor e metálico, respectivamente. Retirado de <sup>[32]</sup> .....	104
<b>Figura 3. 11:</b> Foto de um <i>Buck gel</i> formado a partir da dispersão de NTCs de parede simples e um líquido iônico. Adaptado de Fukushima e colaboradores <sup>[49]</sup> .....	107
<b>Figura 3. 12:</b> Espectro de absorção óptica do oligômero OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl.....	111

<b>Figura 3. 13:</b> Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl variando o tempo de sonicação, com o tempo fixo de centrifugação a 20000g de 60 minutos em (a) e comportamento da intensidade das principais bandas ressonantes E <sub>11</sub> e E <sub>22</sub> , em função do tempo de sonicação em (b). .....	113
<b>Figura 3. 14:</b> Fotografia do sistema OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl/ NTCs, antes (a) e depois (b) de submetida à sonicação. ....	113
<b>Figura 3. 15:</b> Estimativa do método de banda ressonante em (a) e largura normalizada em (b). Banda ressonante = área da banda ressonante/área do <i>background</i> não-ressonante. Largura normalizada = largura à meia altura da banda ressonante/altura da banda ressonante. Adaptado de <sup>[45]</sup> .....	114
<b>Figura 3. 16:</b> Métodos da razão de ressonância e largura normalizada combinados dos espectros de absorção óptica, para a optimização do tempo de sonicação. O tempo mais efetivo apresenta valores baixos da largura normalizada e altos valores da razão de ressonância.....	115
<b>Figura 3. 17:</b> Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl variando a concentração de oligômero, mantendo-se fixos o tempo de sonicação e centrifugação a 20000g em 60 minutos em (a) e comportamento da principal banda ressonante E <sub>11</sub> , em função da razão de ressonância, em (b). .....	116
<b>Figura 3. 18:</b> Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl variando a concentração de NTCs, mantendo-se fixos o tempo de sonicação e centrifugação a 20000g em 60 minutos, bem como a concentração de oligômero, em (a) e comportamento da principal banda ressonante E <sub>11</sub> , em função da razão de ressonância em (b). .....	117
<b>Figura 3. 19:</b> Espectro de absorção óptica de dispersões de NTCs em OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl e em NaDDBS. ....	118
<b>Figura 3. 20:</b> Foto da solução dos polímeros puros PTBT-P2 em (a) e PTBT-P1 em (c), e da resultante dispersão submetida à sonicação NTCs/PTBT-P2 em (b) e NTCs/PTBT-P1 em (d).....	120
<b>Figura 3. 21:</b> Espectro de absorção óptica de dispersões de NTCs nos polímeros PTBT-P1 e PTBT-P2 e no surfactante NaDDBS 1 % em massa para comparação. ....	121
<b>Figura 3. 22:</b> Espectro de fotoluminescência em solução de D <sub>2</sub> O do oligômero OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl em (a) e foto representativa da sua fluorescência em (b).....	122
<b>Figura 3. 23:</b> Espectros de PL na região do NIR, com excitação em 647 nm em (a) e 785 nm em (b) das dispersões dos NTCs em solução aquosa deuterada do oligômero OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl e dos polímeros PTBT-P1 e PTBT-P2 em comparação com o surfactante NaDDBS. ....	124
<b>Figura 3. 24:</b> Espectros Raman para o comprimento de onda de excitação de 785nm = 1,58 eV, para as amostras de NTC bruto e dispersões NTCs/NaDDBS, NTCs/ OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl e NTCs/PTBT-P1 e NTCs/PTBT-P2, mostrando os modos vibracionais RBM em (a), D e G em (b). A intensa banda próxima a 1450 cm <sup>-1</sup> corresponde ao modo de deformação angular simétrica das ligações C-H alifáticas; a banda a ~1600 cm <sup>-1</sup> está associada à vibração C=C nos anéis aromáticos das moléculas conjugadas. ....	126
<b>Figura 3. 25:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa (a) e alta (b) resolução da amostra bruta de NTCs CoMoCAT® .....	127
<b>Figura 3. 26:</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução das dispersões NTCs/OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl avaliadas em diferentes tempos de sonicação: 60 minutos em (a) e (b), 120 minutos em (c) e (d) e 240 minutos em (e) e (f). ....	129

**Capítulo 3** – Dispersão de Nanotubos de Carbono em oligômero e polímeros funcionalizados por grupo imidazol.

- Figura 3. 27:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de dispersões NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl de concentração optimizada de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl 3,0 mg.mL<sup>-1</sup> e NTCs 0,5 mg.mL<sup>-1</sup> em baixa resolução em (a) e em alta resolução em (b), (c) e (d)..... 130
- Figura 3. 28:** Atribuições dos prótons na estrutura química do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl..... 131
- Figura 3. 29:** Espectros de <sup>1</sup>H RMN e atribuições dos prótons do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (a) e da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (b)..... 132
- Figura 3. 30:** Espectros de <sup>1</sup>H RMN da parte aromática e atribuições dos prótons do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (a) e da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (b)..... 133

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 3. 1:</b> Posição, intensidades e intensidades relativas das bandas ressonantes presentes nos espectros de absorção óptica para as dispersões de NTC em NaDDBS e OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl. ....	119
<b>Tabela 3. 2:</b> $\lambda_{\text{máx}}$ de PL e identificação dos NTCs <sup>[61]</sup> para as dispersões de NTCs em NaDDBS, OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl, PTBT-P1 e PTBT-P2 em duas linhas de excitação, 785 e 647 nm .....	124
<b>Tabela 3. 3:</b> Intensidades relativas dos sinais dos prótons presentes na estrutura do OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl em solução de D <sub>2</sub> O, na ausência e presença de NTCs.....	134

## 1 - Contexto histórico e científico

Desde o século passado, tornou-se possível investigar materiais em escalas cada vez menores. Baseado na invenção do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico em 1981 por Gerd Binning e Heinrich Roher, tornou-se possível não só ver, mas medir e manipular átomos ou moléculas <sup>[1]</sup>. As palavras nanociência e nanotecnologia derivam de *nano*, prefixo usado em notação científica para designar um bilionésimo. Desta forma, a nanociência e a nanotecnologia visam, respectivamente, a compreensão e a manipulação da matéria em escala nanométrica.

O avanço da nanociência e da nanotecnologia permitiu não somente descobrir novos materiais como desvendar novas formas alotrópicas do átomo de carbono. Até 1985, o diamante e o grafite eram as únicas duas fases cristalinas conhecidas de carbono sólido. A partir desta data, os fulerenos<sup>1</sup> foram observados como sendo um novo grupo de compostos de carbono baseados em estruturas fechadas e de dimensões nanométricas. Devido às suas características particulares de estrutura eletrônica, os fulerenos apresentam características únicas quanto à reatividade química e propriedades físicas, exploradas, por exemplo, na área biomédica.

Outra forma alotrópica, anteriormente conhecida como grafite bidimensional é o grafeno, que é constituído por uma única camada de átomos de carbono organizados em um padrão hexagonal plano. Embora observado em filmes de poucas camadas em 1962, foi apenas em 2004 que monocamadas foram mecanicamente isoladas e várias de suas propriedades físicas despertaram atenção da comunidade científica e puderam ser cientificamente experimentadas. <sup>[2]</sup> Os trabalhos revolucionários sobre o grafeno valeram o Prêmio Nobel de Física de 2010 aos pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim.

Os nanotubos de carbono são outra forma alotrópica do carbono, cuja geometria se assemelha a uma ou mais folhas de grafeno enroladas. A descoberta de nanotubos de carbono corresponde ao momento do desenvolvimento da nanotecnologia, com o alcance da resolução sub-nanométrica em virtude da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e das microscopias de varredura por sonda. Em 1991, Iijima

---

<sup>1</sup> Fulerenos são moléculas de carbono dispostas como numa espécie de gaiola, compostos de 20 anéis de carbono hexagonais e 12 pentagonais, fornecendo uma estrutura semelhante a uma bola de futebol. <sup>[3]</sup>

observou por MET estruturas de carbono concentricamente aninhados, enquanto estudava a fuligem obtida a partir de uma descarga em arco entre dois eletrodos de grafite.<sup>[4]</sup> Ele chamou as estruturas encontradas de nanotubos de carbono de multicamadas, do inglês *multi-walled carbon nanotubes* (MWNTs).

Inspirados na pesquisa de fulereno, grupos teóricos de pesquisadores consideraram uma hipotética estrutura de carbono de somente uma folha de grafite enrolada em forma de tubo que se parecia com um fulereno esticado, nesse caso o nanotubo de carbono de parede simples, do inglês *single-walled carbon nanotubes* (SWNTs). Dentro desse contexto, algumas propriedades foram previstas para os SWNTs, como por exemplo, seu comportamento como condutores unidimensionais e a possibilidade de serem semicondutores ou metálicos. SWNTs foram sintetizados um curto tempo depois, em 1993 com Sumio Iijima e Toshinari Ichihashi.<sup>[5]</sup>

A área de nanociências, com seus compromissos com nanotecnologias surpreendentes, é hoje um dos campos mais desafiadores, multidisciplinares, competitivos e com alto investimento financeiro. Apesar desses desenvolvimentos ainda serem recentes, as possibilidades já parecem quase sem limites e a nanotecnologia promete ser uma grande revolução tecnológica. Prova disso é a evidência do grande aumento, nos últimos anos, no número de dispositivos eletrônicos usando NTCs. Suas aplicações vão desde diodos e transistores às células fotovoltaicas, fazendo destes materiais promissores na eletrônica de dispositivos em nanoescala.<sup>[6-12]</sup>

## **2– Nanotubos de Carbono**

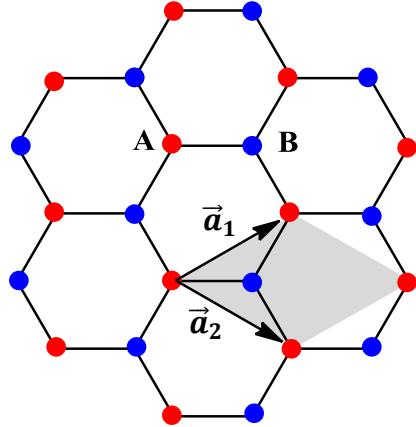
Nesta tese será dado enfoque aos nanotubos de carbono de parede única e serão designados como nanotubos de carbono, usando a abreviação NTCs, ou simplesmente nanotubos, exceto quando se fizer necessária uma definição diferente.

### **2.1- Estrutura cristalina dos NTCs**

Teoricamente, os nanotubos de carbono podem ser considerados como um grafeno enrolado, produzindo cilindros perfeitos e ocos, onde seus extremos ficam

fechados por estruturas fulerênicas. A partir deste modelo geométrico, a estrutura cristalina dos nanotubos de carbono pode ser entendida a partir do grafeno.

A estrutura cristalina do grafeno é constituída de uma rede hexagonal onde cada vértice é ocupado por um átomo de carbono, como mostrado na Figura 3.1. Cada par de átomos A e B constituem uma célula unitária na forma de um losango, delimitado pelos vetores de rede do espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .



**Figura 3. 1:** Rede hexagonal do grafeno no espaço real. Célula unitária representada pela região cinza da figura, delimitada pelos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

No sistema de coordenadas x, y, estes vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal podem ser expressos como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad (3.1)$$

$$\vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (3.2)$$

onde a constante  $a$  é o parâmetro de rede do grafeno.

O enrolamento da rede hexagonal produz um nanotubo cuja circunferência é definida a partir do vetor quiral  $\vec{C}_h$  <sup>[13]</sup>, como representado na Figura 3.2. Esta estrutura pode ser especificada ou mesmo indexada por este vetor circunferencial  $\vec{C}_h$  pela combinação dos vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede do grafeno que conecta dois pontos cristalográficamente equivalentes da rede hexagonal, sendo definido como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n, m) \quad (3.3)$$

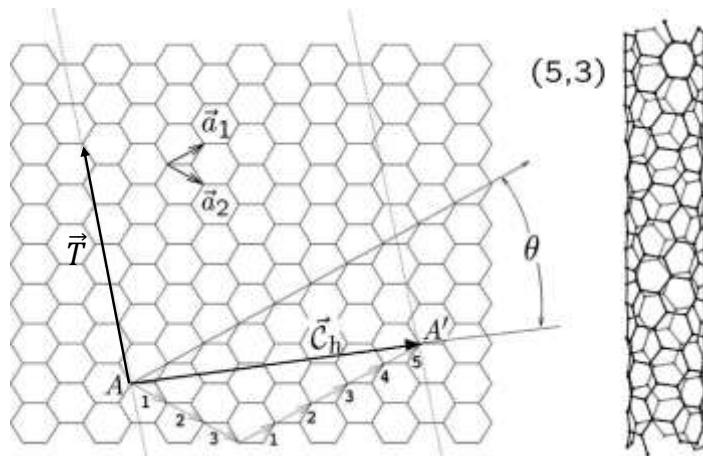
onde  $n$  e  $m$  são inteiros, utilizados como um par ordenado  $(n, m)$  e chamados de índices de Hamada<sup>[14]</sup>. Desta forma, a geometria de um particular nanotubo é completamente especificada por este par ordenado. Os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  citados acima possuem módulos iguais sendo:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c} = 1,42\sqrt{3} = 2,46\text{\AA} \quad (3.4)$$

onde  $a_{c-c}$  é a distância da ligação carbono-carbono.

O vetor perpendicular ao  $\vec{C}_h$  é chamado vetor de translação  $\vec{T}$  e une um par de átomos da rede ao longo de uma linha que é paralela ao eixo do nanotubo, sendo definido por:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (3.5)$$



**Figura 3.2:** Um nanotubo desenrolado projetado no plano de grafeno. O vetor quiral  $\vec{C}_h = 5\vec{a}_1 + 3\vec{a}_2$  representa um possível enrolamento da folha de grafeno em forma tubular. A direção perpendicular ao vetor  $\vec{C}_h$  é o eixo do tubo representado pelo vetor  $\vec{T}$  de translação. O ângulo quiral  $\theta$  é definido pelo ângulo formado entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ . Como exemplo, um nanotubo (5, 3) é construído, apresentado à direita. Adaptado de Charlier e colaboradores<sup>[13]</sup>.

A Figura 3.2 representa a célula unitária do grafeno que, a partir do enrolamento na direção do vetor quiral  $\vec{C}_h$ , fornece um nanotubo correspondente (5, 3). A estrutura repete-se na direção do vetor  $\vec{T}$ , paralelamente ao eixo do tubo. Desprezando os efeitos de curvatura no comprimento das ligações  $a_{c-c}$ , o diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral  $\vec{C}_h$ . O comprimento da circunferência do

nanotubo é  $|\vec{C}_h| = \pi d_t$ . Assim, o módulo de  $\vec{C}_h$  é facilmente determinado em termos de  $a$  e dos índices  $n$  e  $m$ :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi} \quad (3.6)$$

O diâmetro de um nanotubo é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrômetros. É importante salientar que o cálculo do diâmetro do nanotubo a partir da equação não considera os efeitos da curvatura no comprimento das ligações C-C e só é válido para nanotubos com diâmetros maiores que 1,0 nm. Para os nanotubos com diâmetro menor, portanto, o cálculo de  $d_t$  usando esta equação não é uma boa aproximação. <sup>[15]</sup>

O ângulo formado entre os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{C}_h$  é chamado de ângulo quiral e pode ser calculado a partir dos índices  $n$  e  $m$ , como mostrado na Equação 3.7.

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{n+m/2}{\sqrt{m^2+nm+n^2}} \right) \quad (3.7)$$

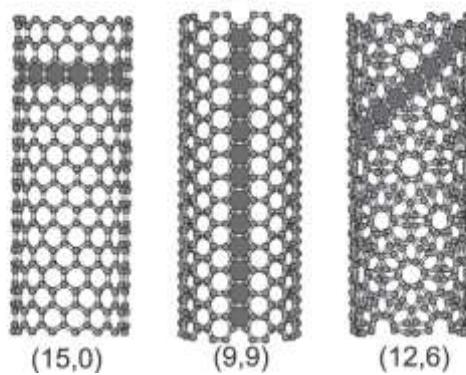
Devido à simetria hexagonal da rede do grafeno, o valor de  $\theta$  se encontra num intervalo de  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$  e significa a inclinação dos hexágonos em relação à direção do eixo dos nanotubos. <sup>[13]</sup>

Assim, para especificar unicamente um nanotubo é preciso que se conheça o vetor quiral ( $n, m$ ) ou o diâmetro  $d_t$  e o ângulo  $\theta$  simultaneamente.

## 2.2- Geometria dos NTCs

Particularmente, os nanotubos de carbono representam um campo de estudo de extrema importância devido à dependência das suas propriedades com a sua geometria. As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro e da sua quiralidade, que por sua vez está diretamente ligada aos parâmetros estruturais  $n$  e  $m$  ( $n, m$ ) e ao ângulo quiral. Os nanotubos apresentam três configurações geométricas distintas, como representado na Figura 3.3.

Nanotubos do tipo  $(n, 0)$  com  $\theta=0^\circ$  são chamados de tubos *zig-zag* e têm este nome por apresentarem padrão *zig-zag* ao longo da circunferência, possuindo ligações carbono-carbono paralelas ao eixo do tubo, com o enrolamento na mesma direção do vetor  $\vec{a}_1$ . No caso onde  $m=n$ , ou seja,  $(n, n)$  com  $\theta=30^\circ$ , os nanotubos são denominados *armchair* por apresentarem geometria semelhante aos braços de uma cadeira na direção de  $\vec{C}_h$ , possuindo ligações carbono-carbono perpendiculares ao eixo do tubo. Ambos os nanotubos *zig-zag* e *armchair* são aquirais, em contraste aos nanotubos quirais que possuem  $(n, m \neq n \neq 0)$  e ângulo  $\theta$  entre  $0$  e  $30^\circ$ .



**Figura 3. 3:** Geometrias dos nanotubos de carbono *zig-zag*,  $\theta=0^\circ$   $(15, 0)$ ; *armchair*,  $\theta=30^\circ$   $(9, 9)$  e quiral,  $\theta=19^\circ$   $(12, 6)$ . Adaptado de Gomes e colaboradores<sup>[15]</sup>.

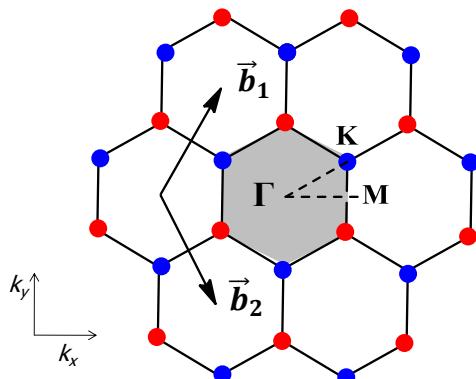
### 2.3- Estrutura eletrônica dos NTCs

Como foi mencionado anteriormente, o modelo para a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono surge do modelo do enrolamento de uma folha de grafeno e isso faz com que os nanotubos sejam materiais com propriedades bastante particulares, com as características eletrônicas da folha de grafeno combinadas com as características únicas de uma estrutura unidimensional (1D). Ou seja, a estrutura de bandas eletrônicas do nanotubo é similar à do grafeno, fazendo apenas as considerações relativas às condições cíclicas de contorno impostas ao longo do diâmetro do tubo, como os efeitos de curvatura.

### 2.3.1- Primeira Zona de Brillouin

Entre os quatro orbitais de valência do átomo de carbono ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ,  $\hat{z}$  perpendicular ao plano), os orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  combinam para formar o plano  $\sigma$  (ligante ou ocupado) e  $\sigma^*$  (antiligante ou desocupado).

As ligações  $\sigma$  são fortes ligações covalentes responsáveis pela energia de ligação e propriedades elásticas da folha de grafeno. O orbital  $p_z$  saindo do plano não se acopla com os estados  $\sigma$  e a interação lateral com os orbitais vizinhos  $p_z$  cria orbitais  $\pi$  ligantes e  $\pi^*$  antiligantes. As ligações  $\sigma$  dos nanotubos formam uma rede hexagonal que conecta os átomos de carbono fortemente na parede cilíndrica do tubo. As ligações  $\pi$  são perpendiculares à superfície do tubo e são responsáveis pela fraca interação entre nanotubos num feixe, interação fraca semelhante nas camadas de grafite.<sup>[13]</sup> Os níveis de energia associados com as ligações  $\sigma$  no plano estão longe do nível de Fermi no grafeno e, portanto, não têm um papel crucial em suas propriedades eletrônicas. Ao contrário das bandas  $\pi$  ligantes e antiligantes que cruzam o nível de Fermi em pontos de alta simetria na zona de Brillouin do grafeno. Em analogia à construção da célula primitiva no espaço real (célula de *Wigner-Seitz*), a construção no espaço recíproco é chamada de zona de Brillouin. Assim, a primeira zona de Brillouin corresponde ao hexágono preenchido, onde se identifica os pontos  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ , de maior simetria, como representado na Figura 3.4. São representados também os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ .



**Figura 3.4:** Primeira Zona de Brillouin do grafeno representada pelo hexágono cinza e os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . Os pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  também são indicados. O eixo  $K_x$  e  $K_y$  define os vetores no espaço recíproco. Adaptado de Dresselhaus e colaboradores<sup>[16]</sup>.

A partir dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede cristalina do grafeno no espaço real, podemos determinar os vetores de base no espaço recíproco, que devem satisfazer a condição de  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Assim, os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são escritos, em coordenadas cartesianas, como:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (3.8)$$

$$\vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (3.9)$$

A direção dos vetores base  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  da rede recíproca é rotacionada  $30^\circ$  em relação aos vetores da base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  no espaço real. Os vetores correspondentes a  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  na rede recíproca são  $\vec{k}_2$ , correspondente ao  $\vec{T}$  ao longo do eixo do tubo, e  $\vec{k}_1$ , correspondente ao  $\vec{C}_h$  na direção circumferencial. Devido à estrutura unidimensional do nanotubo, somente  $\vec{k}_2$  é o vetor da rede recíproca com valor contínuo e  $\vec{k}_1$  resulta em valores discretos de  $k$  na direção do  $\vec{C}_h$  devido às condições de contorno periódicas. Para se determinar os vetores de onda  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  de um nanotubo é necessário estabelecer as seguintes relações:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k}_1 = 2\pi \quad (3.10)$$

$$\vec{T} \cdot \vec{k}_1 = 0 \quad (3.11)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k}_2 = 0 \quad (3.12)$$

$$\vec{T} \cdot \vec{k}_2 = 2\pi \quad (3.13)$$

A partir disto, os vetores de onda  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$ , em coordenadas cartesianas, são escritos da forma:

$$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (3.14)$$

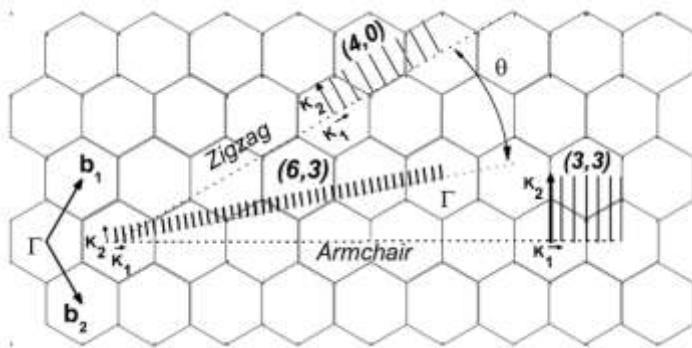
$$\vec{k}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (3.15)$$

e seus módulos são fornecidos pelas relações:

$$|\vec{k}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (3.16)$$

$$|\vec{k}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{r}|} \quad (3.17)$$

O confinamento eletrônico ao longo da circunferência, devido ao pequeno diâmetro dos nanotubos, resulta na quantização dos vetores de onda  $\vec{k}_1$ , <sup>[17]</sup> representada através de linhas de corte na rede recíproca, como mostra a Figura 3.5.



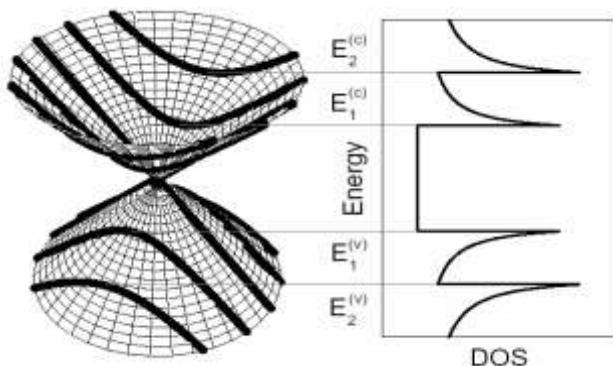
**Figura 3.5:** Linhas de corte na rede recíproca, mostrando os vetores  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  para um nanotubo (6, 3). As linhas pontilhadas representam as direções do vetor  $\vec{k}_1$  para os nanotubos *armchair* e *zig-zag*. Os vetores  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  e as linhas de corte para um nanotubo (3, 3) e (4, 0) também estão representados <sup>[18]</sup>.

A Equação 3.16 mostra que a separação entre as linhas de corte aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo, o que significa que o efeito de quantização torna-se mais evidente para nanotubos de diâmetro pequeno. O vetor de onda  $\vec{k}_2$  geralmente apresenta um conjunto contínuo de valores permitidos para nanotubos infinitamente longos, pelo fato de a razão entre o comprimento e o diâmetro, chamada razão de aspecto, ser elevada, fazendo com que o efeito de quantização da zona de Brillouin desapareça. Para nanotubos menores espera-se também uma quantização do vetor de onda ao longo do eixo do nanotubo.

### 2.3.2-Densidades de estados eletrônicos- DOS e singularidades de van Hove

Uma propriedade muito importante no estudo experimental e aplicações das propriedades eletrônicas dos nanotubos é a densidade de estados eletrônicos que corresponde ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. Um nanotubo de carbono apresenta uma densidade de estados formada por singularidades, chamadas singularidades de *van Hove*, que, em sistemas unidimensionais, são picos de alta densidade de estados eletrônicos. <sup>[18,19]</sup> A quantização dos vetores de onda em torno da circunferência dos nanotubos dá origem a estas singularidades, que são características de sistemas cristalinos de baixa dimensionalidade e que determinam diversas das propriedades destes nanomateriais.

A estrutura de bandas dos nanotubos pode ser analisada através da curvas de densidade de estados eletrônicos, como representado na Figura 3.6.



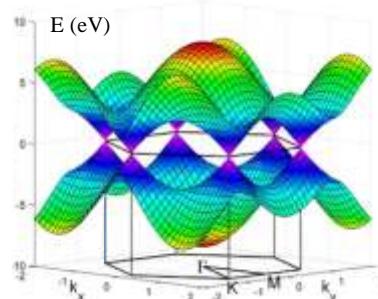
**Figura 3. 6:** Estrutura de bandas, à esquerda, e densidade de estados, à direita, para um nanotubo metálico na vizinhança do ponto K, interceptado por uma linha de corte no nível de Fermi. Adaptado de [20].

As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que os nanotubos metálicos têm uma densidade de estados constante no nível de Fermi, uma vez que a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Para nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, que corresponde à energia de transição  $E_1^S$  entre as primeiras singularidades de *van Hove*, onde o sobrescrito S ou M refere-se a transições para nanotubos semicondutores ou metálicos, respectivamente. Como já foi visto a separação entre os vetores de onda na zona de Brillouin do nanotubo

diminui com o aumento do seu diâmetro e consequentemente, a separação entre as singularidades também diminui.

#### 2.4- Caráter metálico ou semicondutor dos NTCs

No espaço recíproco, a banda de condução e as bordas da banda de valência do grafeno formam uma estrutura como mostrado na Figura 3.7, onde  $E$  denota a energia e  $k_x$  e  $k_y$  os vetores no espaço recíproco. Os pontos de Fermi, onde as bandas de valência e condução se encontram, formam uma estrutura hexagonal (pontos com  $E=0$ ). Por isso, cada banda do grafeno ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$ ) divide-se em um número de sub-bandas 1D, que são seções transversais da zona de Brillouin do grafeno. Assim, se um valor  $k$  passa através do ponto de Fermi, o nanotubo será metálico, como representa a Figura 3.7; senão, se um espaço entre as bandas é formado, com energia de *gap*  $E_g$ , o nanotubo será semicondutor.



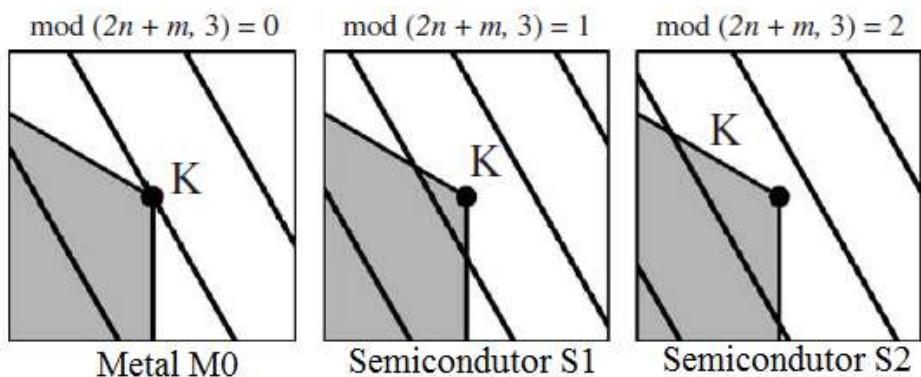
**Figura 3.7:** Estrutura hexagonal das bandas de valência e condução no grafeno. O eixo  $K_x$  e  $K_y$  define os vetores no espaço recíproco.

Os índices (n, m) de Hamada permitem, em primeira aproximação, distinguir um caráter potencialmente metálico ou semicondutor dos nanotubos através da seguinte expressão <sup>[14]</sup>:

$$MOD (2n + m, 3) = 0, 1, 2 \quad (3.18)$$

Este resultado pode ser mais bem entendido através da Figura 3.8. O resto da divisão de  $(2n+m)$  por 3 pode assumir os valores 0, 1 ou 2, causando uma dependência com a multiplicidade de 3. Quando  $mod (2n + m, 3) = 0$  tem-se uma família de nanotubos metálicos chamada de *mod0*. Analisando a Figura 3.8, as linhas de corte

neste caso interceptam o ponto K, e por cálculos de elétrons fortemente ligados, estes nanotubos são considerados metálicos.<sup>[14]</sup> No entanto, esse comportamento não corresponde a algumas observações experimentais, devido aos efeitos de curvatura que induzem o aparecimento de um pequeno *gap* de energia entre as bandas de valência e condução quando  $n \neq m$  e em baixas temperaturas.<sup>[13]</sup> À medida que a temperatura aumenta, criam-se mais estados de fônon por ativação térmica na rede cristalina, cujas energias são suficientes para excitar elétrons para a banda de condução. Assim, estes nanotubos apresentam comportamento metálico à temperatura ambiente e por isso são conhecidos como semi-metálicos. Portanto, apenas os nanotubos *armchair* são verdadeiramente metálicos.



**Figura 3.8:** Três diferentes configurações possíveis das linhas de corte na vizinhança do ponto K. A primeira configuração  $\text{mod} (2n+m, 3) = 0$  corresponde aos nanotubos metálicos M0, e as duas outras,  $\text{mod} (2n+m, 3) = 1$  e  $\text{mod} (2n+m, 3) = 2$ , correspondem aos nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2, respectivamente. Adaptado de Barros e colaboradores<sup>[21]</sup>.

Para o caso onde *mod1* ou *mod2*, os nanotubos são semicondutores e as linhas de corte não interceptam o ponto K, ou seja, não há estados de energia permitidos no nível de Fermi.

A estrutura de bandas de materiais que apresentam hibridização do carbono  $sp^2$  só pode apresentar comportamento metálico nas imediações dos pontos K e K', onde é necessário que as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  se encontrem no nível de Fermi. Para o caso dos nanotubos, é também necessário que as linhas de corte interceptem os pontos K e K', surgindo assim os estados delocalizados que são responsáveis pela condutividade dos nanotubos metálicos.<sup>[13]</sup>

## 2.5- Propriedades ópticas dos NTCs

### 2.5.1- Transições ópticas

Absorção óptica e fotoluminescência têm sido largamente utilizadas no estudo e caracterização de amostras de NTCs. A absorção óptica em NTCs apresenta características desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.<sup>[22]</sup> Para os nanotubos semicondutores, observam-se ainda a fotoluminescência quando os processos não radiativos, como os efeitos de aglomeração (*bundles*), são inexistentes ou minimizados.<sup>[22, 23]</sup> A eficiência da fotoluminescência é dependente de fatores intrínsecos como diâmetro e quiralidade do nanotubo. Entretanto, alguns fatores extrínsecos, como meio químico, estado de agregação e concentração de defeitos nos nanotubos também são relevantes.<sup>[23]</sup>

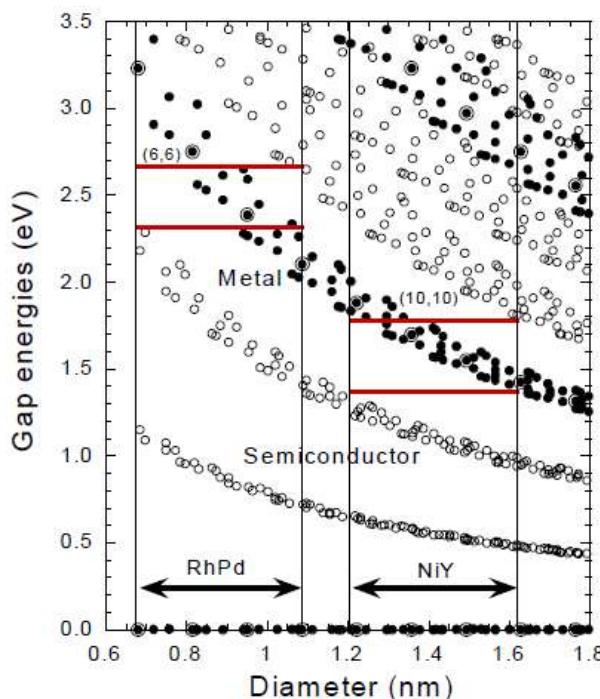
Devido à existência de singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos, é esperada uma absorção óptica quando a energia do fóton coincide com uma transição  $E_{ij}$  entre as singularidades nas bandas de valência e de condução de um determinado nanotubo, onde  $i$  refere-se à  $i$ -ésima singularidade de van Hove na banda de valência para a  $j$ -ésima singularidade na banda de condução.<sup>[22-24]</sup> Essa absorção óptica pode ocorrer tanto para nanotubos semicondutores quanto para metálicos e é chamada de transição banda-banda.<sup>[25]</sup> Desta forma, as transições que são permitidas por simetria são as transições do tipo  $E_{ii}$ , ou seja, entre sub-bandas do mesmo índice.<sup>[26]</sup> O efeito foi observado em amostras de nanotubos isolados, quando a luz incidente é polarizada ao longo do eixo do tubo. Entretanto, as regras de seleção para a absorção da luz polarizada perpendicularmente ao eixo do tubo permitem ainda a ocorrência de transições entre sub-bandas com índices diferindo por uma unidade, como por exemplo,  $E_{i2}$  e  $E_{21}$ . Mas estas são extinguidas devido ao efeito antena e são difíceis de serem observadas experimentalmente.<sup>[27]</sup>

### 2.5.2-Gráfico de Kataura

Para o estudo da estrutura de bandas dos NTCs, os elétrons  $\pi$  são os elétrons relevantes e o modelo teórico de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*)

considerando apenas os primeiros vizinhos é a aproximação mais simples e amplamente utilizada, através da qual é possível obter as principais propriedades eletrônicas dos nanotubos e a estrutura de bandas com certo índice ( $n, m$ ) pode ser facilmente calculada. Um gráfico teórico baseado nestes cálculos foi projetado em 1999 por Hiromichi Kataura <sup>[24]</sup>, parametrizado pelas medidas de absorção óptica na região do UV-Vis e por espalhamento Raman.

O gráfico de Kataura, como mostrado na Figura 3.9, relaciona as energias das transições ópticas possíveis, em função do diâmetro dos nanotubos. Estes são designados sequencialmente, em escala crescente de tamanho e energia, representados pelos símbolos já definidos  $E_{ii}^{M,S}$ . A forma oscilante de cada ramo do gráfico de Kataura reflete a forte e intrínseca dependência das propriedades dos NTCs sobre os índices ( $n, m$ ) e sobre o diâmetro. Os valores de energia são aproximadamente inversamente proporcionais ao diâmetro, conforme observado em medidas de absorção óptica realizada por Kataura e colaboradores. <sup>[24]</sup>



**Figura 3.9:** Gráfico teórico obtido pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos e parametrizado a partir de medidas de absorção óptica e espalhamento Raman. As energias de transição  $E_{ii}$  em função dos diâmetros  $d_t$  são plotadas. Círculos não-preenchidos representam nanotubos semicondutores, os preenchidos os nanotubos metálicos, e para os semi-preenchidos os nanotubos *armchair*.<sup>[24]</sup>

Os primeiro e segundo ramos do gráfico, na faixa de menor energia, associam-se às transições de nanotubos semicondutores  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$ . No terceiro ramo se encontram as primeiras transições dos nanotubos metálicos  $E_{11}^M$ , que ocorrem em torno da região do visível e ultravioleta. Nos dois ramos seguintes encontram-se  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$ , também devidas a nanotubos semicondutores e, posteriormente,  $E_{22}^M$  dos nanotubos metálicos. Todos os ramos abrem-se na direção de diâmetros menores, de modo que é mais alargado à medida que a ordem  $i$  da transição aumenta.

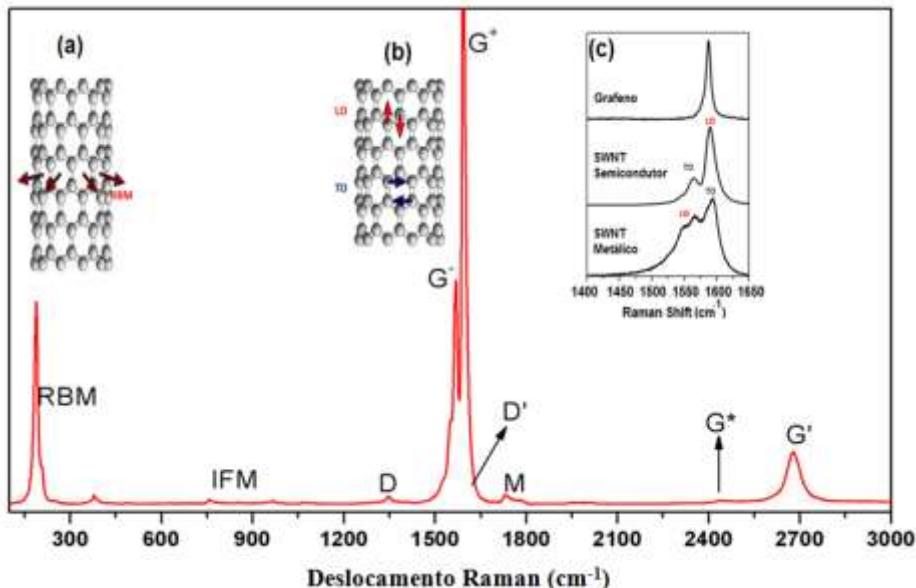
Embora tenha representado um avanço importante na construção de um guia para estudo das propriedades ópticas de NTCs, o gráfico de Kataura inicialmente mostrou resultados compatíveis apenas para os nanotubos de diâmetros maiores que 1,2 nm. Este problema foi resolvido através de cálculos teóricos pelo método *extended tight-binding* em que foram considerados os efeitos de curvatura da folha de grafeno, que são muito significativos para nanotubos com pequenos diâmetros.<sup>[28]</sup> Mais tarde em 2007, Araujo e colaboradores propuseram um novo gráfico de Kataura empírico, para uma larga faixa de diâmetros, compreendendo de 0,7 a 2,3 nm, com medidas de Raman ressonante para cerca de 200 nanotubos isolados e alinhados verticalmente.<sup>[29]</sup>

## 2.6- Propriedades vibracionais dos NTCs

Os modos vibracionais dos nanotubos e a informação sobre as transições eletrônicas podem ser obtidas através da energia dos fótons espalhados. A espectroscopia Raman é a técnica que pode desempenhar este importante papel na caracterização de NTCs, permitindo o levantamento de características importantes dos tubos, como a seleção de diâmetro com espalhamento Raman ressonante, onde somente os nanotubos (n, m) que tenham transições interbanda com a janela ressonante de excitação do laser  $E_{laser}$  exibem espectro Raman intenso o suficiente para ser observado, a distinção do caráter metálico ou semicondutor, a qualidade estrutural dos tubos, a transferência de carga entre os nanotubos e o meio. As propriedades ópticas e espectroscópicas dos NTCs se devem, em sua maioria, ao confinamento unidimensional dos estados eletrônicos e vibracionais, fornecendo as singularidades de van Hove na densidade de estados dos nanotubos. Quando os fótons incidentes estão em concordância com a energia de transição entre as bandas de valência e de condução

(sujeito às regras de seleção para transições ópticas) numa singularidade de van Hove, o processo é ressonante e o espectro Raman pode ser observado com clareza.<sup>[25, 31]</sup>

A Figura 3.10 apresenta o espectro Raman de SWNT, como exemplo, no intervalo de 50 a 3000 cm<sup>-1</sup>. Neste espectro se destacam duas bandas dominantes, que são a banda associada ao modo de respiração radial ou RBM, sigla oriunda do inglês *radial breathing mode*, e a banda de estiramento C=C tangencial à parede do tubo, chamada de banda G.<sup>[25, 30]</sup> A banda RBM geralmente é observada entre 50 e 500 cm<sup>-1</sup> e a banda G se apresenta entre 1450 e 1650 cm<sup>-1</sup>. No caso do grafeno, os modos associados a esta banda são duplamente degenerados e ela se apresenta unicamente com um pico em 1582 cm<sup>-1</sup>. Para os nanotubos, devido à quebra de simetria originada do enrolamento da folha de grafeno, a banda G se divide em até seis picos. Dois destes picos são mais intensos e chamados de banda G<sup>+</sup> e banda G<sup>-</sup>, identificados para o caso dos nanotubos semicondutores<sup>2</sup> aos modos simétricos longitudinais LO, paralelos ao eixo do nanotubo, e transversais TO, perpendiculares ao eixo do tubo, como demonstrado na Figura 3.10 (c).



**Figura 3. 10:** Espectro Raman de um SWNT. Representando em (a) e (b) o movimento dos átomos para a banda RBM e banda G, respectivamente. Em (c) é demonstrada a banda G para o grafeno e SWNT semicondutor e metálico, respectivamente. Retirado de<sup>[32]</sup>.

No intervalo de 600 a 1100 cm<sup>-1</sup> aparecem bandas muito fracas conhecidas por IFM, do inglês *intermediate frequency mode*. Estas bandas também são dependentes do

<sup>2</sup> No caso de nanotubos metálicos esta relação geralmente se inverte devido à anomalia de Kohn.<sup>[35]</sup>

diâmetro e quiralidade (n, m) do nanotubo. <sup>[33]</sup> Nas adjacências de 1350 cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda D, correspondente também ao modo de respiração do anel benzênico, mas que se torna ativo por perda de simetria translacional em regiões de defeitos nos tubos. Quando esta banda é muito intensa, é possível observar também uma pequena banda em aproximadamente 1620 cm<sup>-1</sup>, conhecida como banda D', que aparece como um pico pouco intenso à direita da banda G. As bandas D e D' surgem devido a processos de dupla ressonância. <sup>[34]</sup>

Ainda acima da banda G é possível visualizar sobretons ou combinações de fônons. O primeiro é a banda M, em torno de 1750 cm<sup>-1</sup> que pode ser decomposta em duas sub-bandas M<sup>+</sup>, em maiores frequências, e M<sup>-</sup>, em menores frequências. Nas mediações de 2700 cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda G' que é o sobreton da banda D e por isto muitas vezes chamada de banda 2D. Em contrapartida, a banda 2D não depende da desordem da rede para existir e ocorre num processo de tripla ressonância. <sup>[16]</sup>

## 2.7- Dispersão de NTCs

Como comentado anteriormente, NTCs, principalmente os de parede simples, tendem a formar fortes aglomerados, em virtude da atração de Van der Waals entre os tubos, que se estende ao longo de toda a área superficial do tubo. <sup>[22, 36, 37, 38]</sup> Dependendo da amostra, estes feixes aglomerados podem conter de dezenas a centenas de tubos cujas quiralidades e propriedades eletrônicas podem ser bastante variadas. A aplicação destes nanotubos em feixes se torna comprometida devido ao fato de propriedades físicas e/ou químicas de interesse observadas em tubos isolados serem inibidas com a aglomeração.

Uma vez que se deseja obter o melhor das propriedades destes materiais, a dispersão dos feixes na forma de tubos individualizados se torna, portanto extremamente necessária. Desta forma, é vasto na literatura o estudo acerca de métodos, materiais e/ou solventes que permitam a dispersão sem modificação química da estrutura dos nanotubos. <sup>[6,39,40,41,42,43]</sup> Dispersão é qualquer disseminação de uma substância ao longo de todo o volume de outra substância. Assim, considera-se a disseminação de nanotubos de carbono em líquidos como dispersão.

Fatores como forte agregação dos feixes, natureza apolar das ligações e geometria cilíndrica, dificultam a dispersão dos NTCs em qualquer tipo de solvente, desde a água até solventes orgânicos. Assim, torna-se necessária a funcionalização da superfície dos tubos para separá-los ao máximo.

A funcionalização não covalente é obtida pela adsorção de moléculas, oligômeros ou polímeros, geralmente anfifílicos<sup>3</sup>, capazes de interagir uma parte com as paredes do tubo e a outra parte com o solvente. As moléculas mais utilizadas, com um amplo estudo na literatura, são os surfactantes. Mesmo com a adição de surfactantes, devido à natureza hidrofóbica das superfícies dos tubos, a dispersão de NTCs necessita geralmente ainda de etapas de agitação ultrassônica. [44, 45, 46]

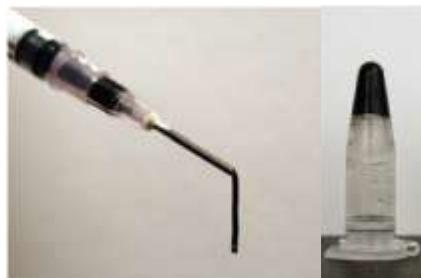
Um dos mais eficazes surfactantes para o tipo de amostra analisada nesta tese é o dodecilbenzeno sulfonato de sódio – NaDDBS, que consiste em um sal orgânico de sódio cujo ânion é constituído por uma cadeia hidrofóbica de doze átomos de carbono ligada a uma cabeça polar de benzenosulfonato. A dispersão promovida por este surfactante é baseada na interação de natureza hidrofóbica entre o sistema  $\pi$  dos grupos benzênicos do nanotubo e a cadeia alifática do surfactante, que age como espaçador dos tubos. [44, 47] A vantagem da funcionalização não covalente consiste na preservação da superfície  $\pi$ -eletrônica dos NTCs.

Interação semelhante acontece com os chamados líquidos iônicos, que são compostos parecidos com alguns surfactantes por conterem policiclos aromáticos com uma longa cadeia de hidrocarboneto. [48,49] Os líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. Os líquidos iônicos fazem parte de uma nova classe de materiais que promovem a dispersão de NTCs, proporcionando uma substância resultante gelatinosa, o *bucky gel*, como mostrado na Figura 3.11. Esta característica tem a vantagem de produzir compósitos em larga escala e com facilidade de modificação de suas propriedades físicas através da sua incorporação em matrizes sólidas ou até mesmo de certas funcionalidades. [49] Líquidos iônicos são dificilmente inflamáveis e voláteis, fazendo destes sistemas potenciais alternativas de eletrólitos orgânicos usados em eletroquímica. Em contrapartida, seu uso em dispositivos orgânicos ou como sistemas

---

<sup>3</sup> Anfifílicas são moléculas cuja estrutura possui uma parte polar hidrofílica, solúvel em água, e outra parte lipofílica apolar, solúvel em outros líquidos.

de adsorção de elementos e moléculas, por exemplo, é comprometida por não ser possível sua secagem.



**Figura 3. 11:** Foto de um *Buck gel* formado a partir da dispersão de NTCs de parede simples e um líquido iônico. Adaptado de Fukushima e colaboradores <sup>[49]</sup>

Todavia, a fim de explorar as propriedades destes líquidos iônicos como surfactantes e também como líquidos iônicos se fez necessária a projeção destes materiais em soluções aquosas. Suspensões estáveis em água contendo alta fração de NTCs e uma concentração de líquidos iônicos 20% menor àquela usada para os surfactantes habituais podem ser obtidas, possibilitando sua aplicação inclusive em materiais compósitos biológicos. <sup>[50]</sup>

Os líquidos iônicos mais usados em estudos de dispersão são os derivados do cátion imidazol. <sup>[51]</sup> Fukushima e colaboradores relatam que os íons imidazóis interagem com a superfície  $\pi$ -eletrônica dos NTCs através de interação cátion- $\pi$ . <sup>[49]</sup> Adicionalmente, as cadeias aromáticas do líquido iônico e do nanotubo interagem via interação  $\pi$ - $\pi$  stacking, fazendo com que se torne ainda mais eficiente a dispersão de NTCs nestes meios. <sup>[48]</sup>

Pensando nesta habilidade de dispersão e na possibilidade em trabalhar com engenharia molecular na construção de dispositivos optoeletrônicos, é que foram projetados para esta tese oligômeros e polímeros conjugados, funcionalizados com o mesmo tipo de cátion dos líquidos iônicos, o imidazol. O objetivo aqui é obter a mesma capacidade de dispersão, individualizando ao máximo os nanotubos, em soluções aquosas estáveis; avaliar a estabilidade das dispersões obtidas e estudar o efeito que o processo de dispersão física, como a sonicação, tem sobre as dispersões de NTCs. Ao mesmo tempo, explorar propriedades diferenciadas que possam surgir com a formação de híbridos NTC-sistemas conjugados, mais especificamente, a fluorescência destes materiais conjugados e o caráter ambipolar dos nanotubos como possíveis materiais para aplicação em camada ativa dos mais diversos dispositivos orgânicos.

## 3 - Parte experimental

### 3.1- Materiais de partida e condições de medida

Como pode ser percebido no Anexo A, diversos oligômeros e polímeros funcionalizados com o grupo catiônico imidazol, capazes de dispersar NTCs, foram sintetizados. Serão apresentados neste capítulo os resultados referentes ao estudo sistemático do oligômero nomeado OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e seus polímeros correspondentes PTBT-OEHC<sub>6</sub>ImCl, derivados das duas rotas A e B, como agentes dispersantes de NTCs em solução aquosa. As estruturas químicas destes materiais podem ser consultadas no Anexo A.

Amostras comerciais de NTCs de paredes simples, denominada CoMoCAT®, adquiridas através da *Southwest NanoTechnologies*<sup>4</sup> foram utilizados. <sup>[52]</sup> O método CoMoCAT® foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor Daniel Resasco da Universidade de Oklahoma, nos Estados Unidos. Os nanotubos são produzidos pelo método de deposição química da fase vapor, através do desproporcionamento de monóxido de carbono em presença dos catalisadores cobalto e molibdênio, suportados em matriz cerâmica. A decomposição é geralmente realizada em temperaturas entre 700-950°C e à pressão de 1-10 atm. <sup>[53]</sup> O método CoMoCAT® pode fornecer NTCs de alta qualidade e seletividade, com estrutura relativamente controlada e uma estreita distribuição de diâmetros. A amostra aqui utilizada apresenta cerca de 90% de tubos semicondutores e mais de 40% de tubos com quiralidade (6, 5). <sup>[54]</sup>

O tratamento em banho ultrassônico dos nanotubos para a produção de dispersões em solução aquosa foi realizado usando um ultrassom da marca Cole-Parmer, com potência de 100-250 W a 42 kHz. Para retirada do material agregado em suspensão, as dispersões foram submetidas à sonicação em centrífuga Eppendorf modelo 5417C,. As dispersões foram realizadas no Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN/CNEN. O sobrenadante de cada dispersão foi caracterizado por espectroscopia de absorção óptica na região entre o ultravioleta e o infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-3600,

---

<sup>4</sup> Este produto foi inicialmente obtido através da *Southwest NanoTechnologies*, mas hoje, já é possível de obtê-lo através da Aldrich pelo número CAS 308068-56-6.

em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, num intervalo de leitura de 400 a 1200 nm. Espectros de fotoluminescência e espalhamento Raman foram obtidos a partir de um monocromador T64000 da Horiba Jobin-Yvon resfriado com nitrogênio líquido. As amostras foram excitadas em três diferentes comprimentos de onda, 785, 647 e 488 nm, utilizando lasers de Ti:Sapphira e Ar:Kr. As medidas espectroscópicas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando um microscópio eletrônico modelo Tecnai G2-Spirit fabricado pela FEI TECNAI F30, operando com voltagem de aceleração de 200KV. Dispersões foram depositadas pelo método *casting* (deposição da solução no substrato na forma de gotejamento) numa grade de cobre recoberta por um filme de carbono amorfado (*holey carbon grids*) e submetida à secagem para análise. Finalmente, as dispersões foram analisadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton,  $^1\text{H}$  RMN, obtida em  $\text{D}_2\text{O}$  a 400 MHz, usando um espetrômetro Bruker AC400, com deslocamento residual a  $\delta=4,79$  ppm como padrão interno.

### **3.2 - Preparação das amostras**

Dispersões em soluções aquosas de água deuterada foram preparadas a fim de promover uma sistemática investigação acerca da dependência do tempo de sonicação, influência da concentração de oligômero e da concentração de nanotubos.

Inicialmente, 1mL de água deuterada contendo concentração fixa de 2mg/mL de oligômero e  $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$  de NTCs foram preparadas para investigar a dependência com o tempo de sonicação. Quatro volumes de 1mL cada, foram submetidos ao ultrassom de banho durante 30, 60, 120 e 240 minutos. Após sonicação, as suspensões foram centrifugadas por 60 minutos a 20000g. Estes parâmetros, tempo e força de centrifugação, foram adequados de outros trabalhos presentes na literatura. <sup>[23, 39, 45]</sup>

Estabelecido o melhor tempo de sonicação das dispersões como 60 minutos, um segundo conjunto de amostras foi preparado fixando a concentração de nanotubos em  $0,5\text{ mg.mL}^{-1}$  de NTCs e variando a concentração de oligômero num intervalo de 0,25 a 5,0  $\text{mg.mL}^{-1}$ . Neste caso, a variação foi escolhida de modo a obter uma proporção de oligômero/nanotubo de 1:2 (regime de baixa concentração) até 10:1 (regime de alta

concentração de oligômero). Todas as concentrações foram submetidas ao mesmo tempo de sonicação e centrifugação.

A partir deste segundo conjunto, estabeleceu-se a optimizada concentração de oligômero em  $3,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Desta forma, foi preparado o ultimo conjunto de dispersões mantendo fixa a concentração de oligômero em  $3,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  e variando a concentração de NTCs de 0 a  $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ . O resultado foi submetido à sonicação e centrifugação da mesma maneira que no segundo conjunto de amostras.

O NaDDBS, como um dos principais surfactantes utilizados na dispersão de NTCs, sobretudo CoMoCAT®<sup>[44]</sup>, foi utilizado para preparação de uma dispersão para comparação com o sistema estudado nesta tese. Tendo em vista estudos de optimização de dispersão de NTCs para este surfactante<sup>[33, 44]</sup>, escolheu-se o seguinte procedimento: NTCs à concentração de  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$  foram dispersos em solução aquosa deuterada contendo 1 % em massa de NaDDBS comercial, a pH=7. A dispersão foi realizada em ultrassom de ponta por 60 minutos, sob banho de gelo para evitar aquecimento e perda da concentração. Embora o ultrassom utilizado para o surfactante seja diferente, estabeleceu-se o mesmo solvente, pH e mesmo tipo e concentração de NTCs, assim como mesmo tempo e força de centrifugação.

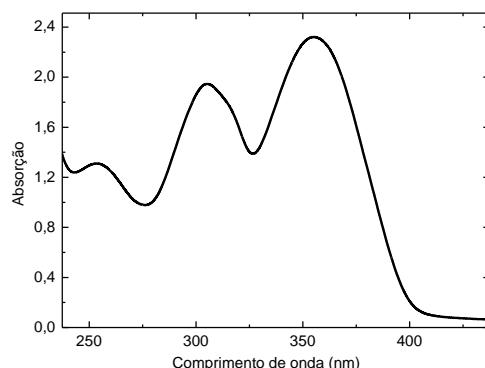
## **4 - Resultados e discussão**

### **4.1- Caracterização por espectroscopia no UV-VIS-NIR**

Como discutido no capítulo 2, os polieletrólitos conjugados (CPEs) são definidos como estruturas eletrônicas conjugadas com substituintes pendentes com funcionalidades iônicas.<sup>[55]</sup> Para este capítulo, os CPEs foram pensados como materiais estratégicos, no sentido de combinar as propriedades semicondutoras do oligômero e/ou polímero conjugado e NTCs. A espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis é utilizada como uma importante técnica de caracterização de materiais  $\pi$ -conjugados. Ao mesmo tempo, NTCs também apresentam absorção característica e contínua desde a região do infravermelho próximo até o ultravioleta. Desta forma, esta técnica permite esclarecer os mecanismos das transições ópticas, tanto dos materiais conjugados quanto dos NTCs. A técnica fornece ainda informação sobre a qualidade da dispersão, uma vez

que, quando os tubos se encontram isolados, bandas de absorção bastantes características são presentes nos espectros. Em outras palavras, a agregação, ou a má dispersão, resulta no alargamento das bandas de absorção óptica. Por outro ponto de vista, a técnica de absorção óptica ainda pode esclarecer a respeito dos processos radiativos e não-radiativos, assim como as interações entre NTCs e oligômero e/ou polímero.

O espectro de absorção óptica do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em solução diluída de D<sub>2</sub>O é mostrado na Figura 3.12. O espectro é caracterizado por três bandas, situadas em 255, 305 e 355 nm. A banda em menor energia, ou maior comprimento de onda, em 355 nm, corresponde à transição delocalizada  $\pi-\pi^*$  do respectivo cromóforo das unidades aromáticas tiofeno e fenileno. Já as bandas em 255 e 305 nm, correspondem à transição localizada do anel tiofênico e fenilênico, respectivamente. Como notado, as bandas se encontram na região do ultravioleta e a solução do oligômero é, portanto, incolor.



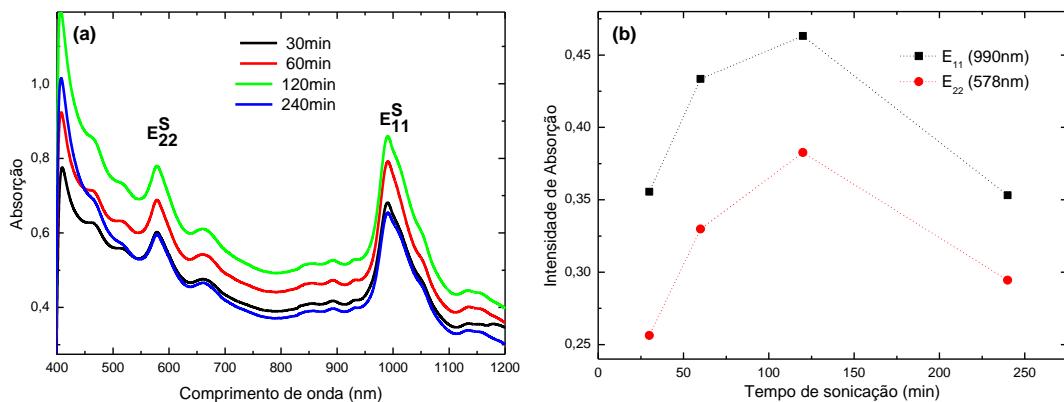
**Figura 3. 12:** Espectro de absorção óptica do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

### **Dependência no tempo de sonicação**

A Figura 3.13 (a) apresenta o espectro de absorção óptica medido num intervalo de 400 a 1200 nm, das estáveis dispersões obtidas com a variação do tempo de sonicação, a partir de soluções com concentração fixa de 2mg/mL de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e 0,5 mg·mL<sup>-1</sup> de NTCs. De acordo com Tan e colaboradores <sup>[45]</sup>, a amostra de NTCs utilizada para este estudo, o CoMoCAT®, em solução aquosa de surfactante, tem

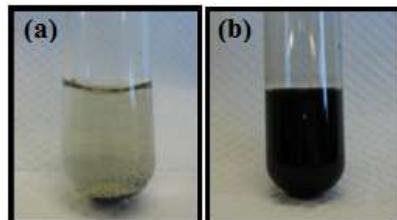
predominantemente duas bandas mais intensas de absorção em 567 e 978 nm. Estas correspondem principalmente às transições  $E_{22}$  e  $E_{11}$  para o nanotubo semicondutor (6,5), com diâmetro de aproximadamente 1 nm, de maior concentração na amostra, embora contribuições de outros nanotubos estejam presentes nesses bandos com menores intensidades.<sup>[54]</sup> NTCs dispersos em OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl apresentam as mesmas bandas, embora um pouco deslocadas para menores energias ou maiores comprimento de onda, centradas em 578 e 990 nm. Neste caso, as energias das transições são influenciadas pelo ambiente criado pelo solvente e moléculas adsorvidas. Estudos ópticos em vários solventes e surfactantes revelam que as transições de NTCs são deslocadas para menores energias com o aumento médio da constante dielétrica  $\epsilon$ .<sup>[56]</sup>

A Figura 3.13 (a) mostra aparentemente um mesmo perfil para os espectros em diferentes tempos de sonicação, com uma leve mudança na altura do *background*. Com o aumento do tempo de sonicação, nota-se ainda um leve estreitamento dessas bandas, evidenciando uma desagregação dos feixes de tubos à medida que se dispersa. Para melhor visualização, a Figura 3.13 (b) apresenta o gráfico do comportamento da intensidade das principais e mais intensas bandas  $E_{11}$  e  $E_{22}$  em função do tempo de sonicação. É claro a partir deste gráfico que há o aumento da intensidade das bandas com o aumento do tempo de agitação ultrassônica até 120 minutos e, a partir disto, observa-se uma tendência oposta, levando a crer numa destruição parcial dos tubos pelo longo tempo de dispersão. Embora comparativamente pior, esta última dispersão é estável. Este resultado é corroborado com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão eletrônica, que serão discutidas posteriormente, as quais evidenciam tubos mais aglomerados e em menores comprimentos para esta amostra. Os tempos de 60 e 120 minutos produzem praticamente a mesma qualidade de dispersão. Assim, a partir deste experimento, o tempo optimizado de sonicação foi estabelecido em 60 minutos, tendo em vista que este preserva a estrutura dos tubos e oferece boa processabilidade com tempo reduzido de sonicação.



**Figura 3. 13:** Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl variando o tempo de sonicação, com o tempo fixo de centrifugação a 20000g de 60 minutos em (a) e comportamento da intensidade das principais bandas ressonantes E<sub>11</sub> e E<sub>22</sub>, em função do tempo de sonicação em (b).

Uma fotografia das dispersões resultantes pode ser visualizada na Figura 3.14. Antes de submetida ao ultrassom de banho, a mistura NTC- OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl/D<sub>2</sub>O é mostrada na Figura 3.14 (a). Após a sonicação, Figura 3.14 (b), uma dispersão escura homogênea é observada. As dispersões mantiveram-se estáveis durante meses sem qualquer precipitação ou reagregação.



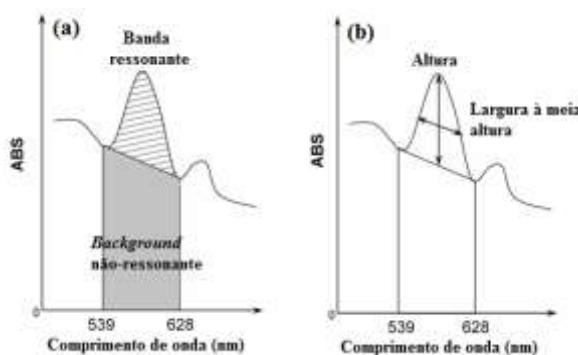
**Figura 3. 14:** Fotografia do sistema OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl/ NTCs, antes (a) e depois (b) de submetida à sonicação.

Sob as mesmas condições, a intensidade das bandas ressonantes de absorção comparadas ao *background*<sup>5</sup> pode fornecer um indicativo da fração de nanotubos suspensos na amostra.

Tendo em vista a diferente contribuição do *background* para cada tempo de sonicação, como visualizado na Figura 3.13 (a), torna-se interessante a investigação acerca da influência deste *background* sobre a análise da qualidade das dispersões. Tan

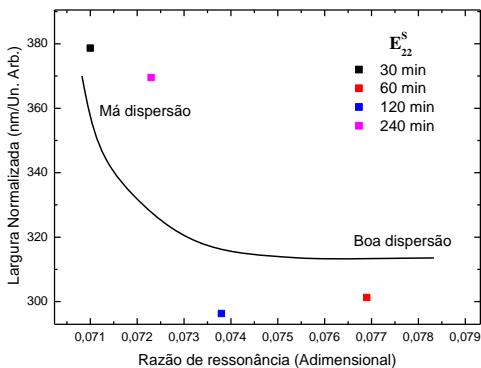
<sup>5</sup> O *background* de absorção ou espalhamento de luz está relacionado com as impurezas grafíticas, tais como carbono amorfó e catalisadores metálicos, e presença de grandes agregados suspensos na amostra.

e colaboradores [45] desenvolveram um método chamado “razão de ressonância”, usado para quantificar a dispersabilidade de amostras a partir do espectro de absorção óptica em termos do quociente da área da banda ressonante e seu *background*. Em complementação a este método, avalia-se a largura normalizada do espectro, que relaciona a altura e a largura à meia altura da banda ressonante, uma vez que quanto mais isolados os tubos em suspensão, mais intensa é a banda e mais estreita é a sua largura à meia altura. Assim, para uma mesma concentração, é possível comparar diferentes amostras de nanotubos, avaliando o procedimento de dispersão, a partir destes dois métodos, demonstrados na Figura 3.15.



**Figura 3.15:** Estimativa do método de banda ressonante em (a) e largura normalizada em (b). Banda ressonante = área da banda ressonante/área do *background* não-resonante. Largura normalizada = largura à meia altura da banda ressonante/altura da banda ressonante. Adaptado de [45].

Foram calculadas a razão de ressonância e a largura normalizada, a partir dos espectros da Figura 3.13 (a), fazendo-se uma correlação entre os dois métodos. Uma vez combinados, uma efetiva dispersão apresenta baixa largura normalizada e alta razão de ressonância. A Figura 3.16 mostra essas duas regiões distintas, para a banda ressonante E<sub>22</sub> dos NTCs em OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl/D<sub>2</sub>O, evidenciando a região de melhor dispersão.



**Figura 3. 16:** Métodos da razão de ressonância e largura normalizada combinados dos espectros de absorção óptica, para a optimização do tempo de sonicação. O tempo mais efetivo apresenta valores baixos da largura normalizada e altos valores da razão de ressonância.

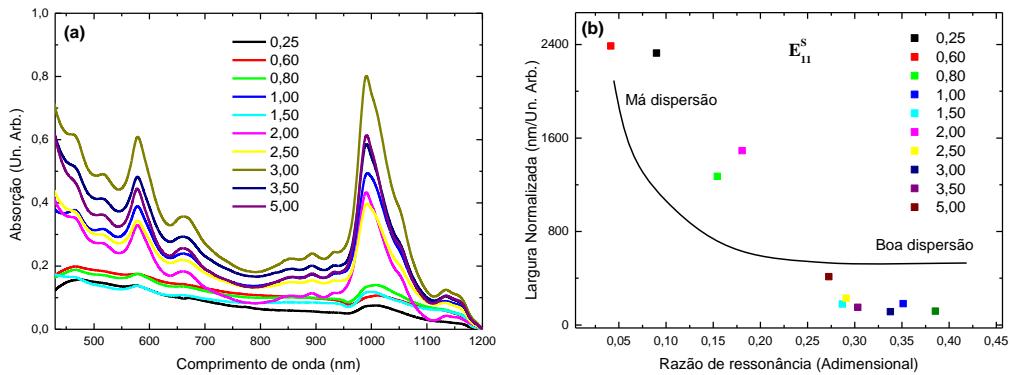
O resultado corrobora com aquele sugerido na Figura 3.13 (a). Os tempos de sonicação de 120 e principalmente 60 minutos encontram-se na região de maiores razão de ressonância e menores largura normalizada, mesmo levando em conta o efeito do *background*.

### **Dependência na concentração do oligômero**

Como já comentado anteriormente, o grau de dispersabilidade de NTCs depende do ambiente químico, ou seja, do solvente utilizado e do tipo de molécula adsorvida, bem como da sua concentração. Assim sendo, uma investigação na dependência da concentração de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl foi realizada, com o tempo de sonicação optimizado em 60 minutos. Este segundo conjunto de amostras foi preparado mantendo-se fixos a concentração de nanotubos em 0,5 mg.mL<sup>-1</sup> e o tempo de centrifugação a 20000g em 60 minutos.

A Figura 3.17 (a) apresenta o espectro de absorção óptica tendo variado a concentração de oligômeros de 0,25 a 5,00 mg.mL<sup>-1</sup>. Fica evidente no regime de baixas concentrações a ineficácia da dispersão, uma vez que a intensidade das principais bandas é claramente reduzida. Abaixo de 1,5 mg.mL<sup>-1</sup>, bandas largas pouquíssimo intensas e ligeiramente deslocadas para maiores comprimentos de onda foram observadas. Estas informações são sustentadas por trabalhos teóricos e experimentais na literatura que predizem qualitativamente inclusive sobre o estado de agregação em uma dispersão

de NTCs conhecendo-se a magnitude do deslocamento das bandas ressonantes do espectro de absorção óptica. [57]



**Figura 3.17:** Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl variando a concentração de oligômero, mantendo-se fixos o tempo de sonicação e centrifugação a 20000g em 60 minutos em (a) e comportamento da principal banda ressonante E<sub>11</sub>, em função da razão de ressonância, em (b).

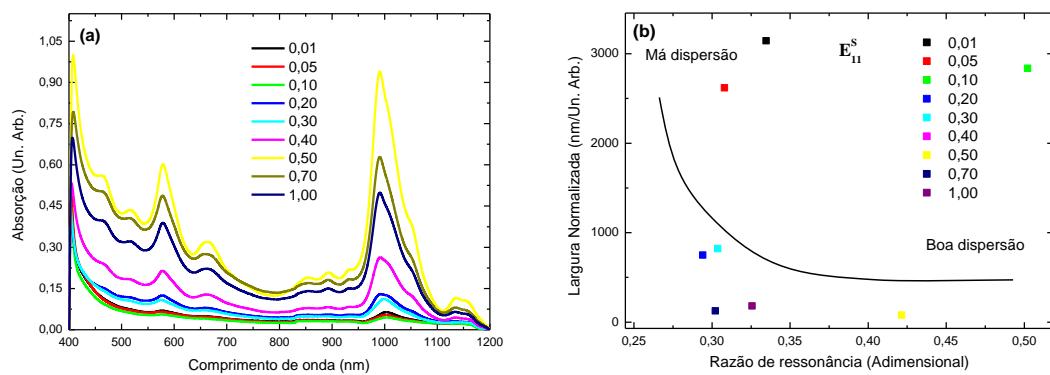
A Figura 3.17 (b) apresenta o gráfico do comportamento da banda ressonante E<sub>11</sub> em função dos parâmetros largura normalizada e razão de ressonância variando-se a concentração de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. O gráfico mostra um comportamento aproximadamente crescente com a concentração de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, apresentada pelos pontos acumulados na região da boa dispersão (maior razão de ressonância e menor largura normalizada). É possível inferir que acima da concentração de 2,0 mg.mL<sup>-1</sup> dispersões estáveis podem ser formadas. Deste modo, foi decidida a concentração de 3 mg.mL<sup>-1</sup> de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl como a ideal a ser aqui trabalhada.

### **Dependência na concentração do nanotubo**

Com os mesmos parâmetros experimentais, e mantendo-se fixa a concentração de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, foram preparadas amostras variando a concentração de nanotubos num intervalo de 0,01 a 1 mg.mL<sup>-1</sup>. Este intervalo de concentrações foi escolhido de modo a comparar com aquelas dispersões optimizadas para outros surfactantes. [23] Esta investigação visa avaliar a dependência na concentração de NTCs sobre a dispersão usando o OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

A Figura 3.18 (a) apresenta os espectros de absorção para as dispersões resultantes e em (b) o comportamento da banda E<sub>11</sub> em função da banda ressonante

variando a concentração de NTCs. Foi observado um crescente aumento na intensidade da banda com a concentração de NTCs, com uma maior intensidade para a concentração de  $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Para baixas concentrações um alargamento sobre o espectro é observado, o que sugere um maior estado de agregação dos tubos.



**Figura 3.18:** Espectro de absorção óptica da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl variando a concentração de NTCs, mantendo-se fixos o tempo de sonicação e centrifugação a 20000g em 60 minutos, bem como a concentração de oligômero, em (a) e comportamento da principal banda ressonante E<sub>11</sub>, em função da razão de ressonância em (b).

O resultado mostra que a melhor dispersão de NTCs obtida a partir do dispersante OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl foi alcançada numa proporção de 1:6 de NTCs para OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Para melhor avaliação dos resultados, faz-se necessário um estudo de comparação com um dos melhores agentes dispersantes até então relatados na literatura para os NTCs CoMoCAT<sup>®</sup>, o surfactante NaDDBS.

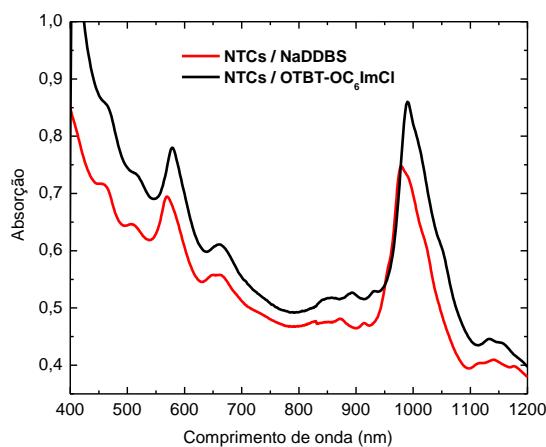
#### *Comparação com o surfactante NaDDBS*

O dodecilbenzenosulfonato de sódio NaDDBS é um sal orgânico de sódio cujo ânion é constituído por uma cadeia de doze átomos de carbono, ligada ao grupo benzenosulfonato. A parte aromática da sua estrutura química é a extremidade polar ou hidrofílica que tem afinidade pela água e a cadeia alquílica é a parte apolar ou hidrofóbica, que tem afinidade pelas substâncias não solúveis em água. Estudos experimentais e teóricos indicam que a interação entre NaDDBS e NTCs ocorre preferencialmente via cadeias alifáticas do surfactante e a superfície hidrofóbica dos

tubos, produzindo uma espécie de espaçadores, sendo este efeito independente do diâmetro do nanotubo. [44, 45, 47]

A Figura 3.19 compara os espectros de absorção óptica para as dispersões de NTCs em NaDDBS e OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. A concentração de 1% em massa de NaDDBS usada é acima de três vezes maior que a concentração usada de oligômero e, mesmo assim, uma qualidade comparável de dispersão e individualização de NTCs foi obtida usando o OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

Todas as bandas ressonantes do espectro de absorção óptica da dispersão de NTCs em OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl são também existentes na dispersão de NTCs em NaDDBS. Apenas apresentam um deslocamento para maiores comprimento de onda na dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em comparação à NTCs/NaDDBS. Na região da banda ressonante E<sub>22</sub> encontram-se bandas nas posições 461, 511, 568, 655, 829 e 875 nm para o sistema NTCs/NaDDBS, claramente deslocadas para 477, 515, 577, 662, 854 e 893 nm para NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Comportamento similar foi observado para a região da banda ressonante E<sub>11</sub> que apresentaram bandas em 976, 1106, 1151 nm para NTCs/NaDDBS deslocadas para 990, 1129, 1159 nm para NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.



**Figura 3.19:** Espectro de absorção óptica de dispersões de NTCs em OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e em NaDDBS.

Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda é resultado da interação eletrônica entre NTCs e OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, que causa o aumento da densidade eletrônica na banda de condução dos NTCs diminuindo a energia de transição e resultando no deslocamento do espectro. [59,60] Este comportamento é devido ao caráter doador de

elétrons do oligômero conjugado que se caracteriza por uma forte eletronegatividade em virtude do grupo funcional eletronegativo imidazol presente em sua estrutura.

As intensidades relativas das bandas ressonantes presentes no espectro de absorção óptica relacionam as intensidades de cada banda na amostra em relação às transições de maior intensidade  $E_{11}$  e  $E_{22}$ . São apresentadas na Tabela 3.1 as intensidades relativas de cada banda ressonante nas regiões da transição  $E_{11}$  e da transição  $E_{22}$ . Verificou-se que as intensidades relativas das dispersões de NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, em comparação com as de NTCs/NaDDBS, permanecem inalteradas. Isso demonstra que não houve nenhuma seletividade adicional de outros tubos semicondutores com a dispersão da amostra já enriquecida em nanotubos (6,5) em solução do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

**Tabela 3. 1:** Posição, intensidades e intensidades relativas das bandas ressonantes presentes nos espectros de absorção óptica para as dispersões de NTC em NaDDBS e OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

$\lambda_{\max}$ (nm)	Intensidade		Intensidade relativa	
	NaDDBS	OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl	NaDDBS	OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl
976	0.7402	0.8603	1.8584	1.9332
1106	0.3983	0.4450	0.9836	1.0204
1151	0.4049	0.4361		

$\lambda_{\max}$ (nm)	Intensidade		Intensidade relativa	
	NaDDBS	OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl	NaDDBS	OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl
461	0.7143	0.8093	1.1073	1.1036
511	0.6451	0.7333	0.9297	0.9402
568	0.6939	0.7799	1.2453	1.2769
655	0.5572	0.6108	1.1691	1.1807
829	0.4766	0.5173	0.9917	0.9818
875	0.4806	0.5269		

## Polímeros

Uma vez realizado o estudo sistemático acerca da escolha do melhor procedimento de dispersão utilizando o oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, este procedimento foi aplicado à dispersão dos nanotubos em dois polímeros derivados desse oligômero.

No capítulo 2, os polímeros foram nomeados PTBT-OEH<sub>6</sub>ImCl (rota A e rota B). Neste capítulo, para facilitar a nomenclatura, serão aqui tratados como PTBT-P1, o de menor massa molar proveniente da rota de síntese B, e PTBT-P2, o de maior massa molar proveniente da rota de síntese A. Dispersões foram produzidas a partir de 0,5 mg de NTCs adicionados em 1 mL de solução contendo 3,0 mg de polímero solubilizado em D<sub>2</sub>O. Fotos representativas dos polímeros puros e das dispersões resultantes são apresentadas na Figura 3.20.

A Figura 3.20 (a) e (c) mostra soluções dos polímeros puros PTBT-P2 e PTBT-P1, respectivamente. A diferença na cor de vermelho mais claro (PTBT-P1) para mais escuro (PTBT-P2) advém da maior massa molar para o polímero mais escuro, como já discutido no capítulo 2. As dispersões resultantes são mostradas em (b) para NTCs/PTBT-P2 e em (d) para NTCs/PTBT-P1.

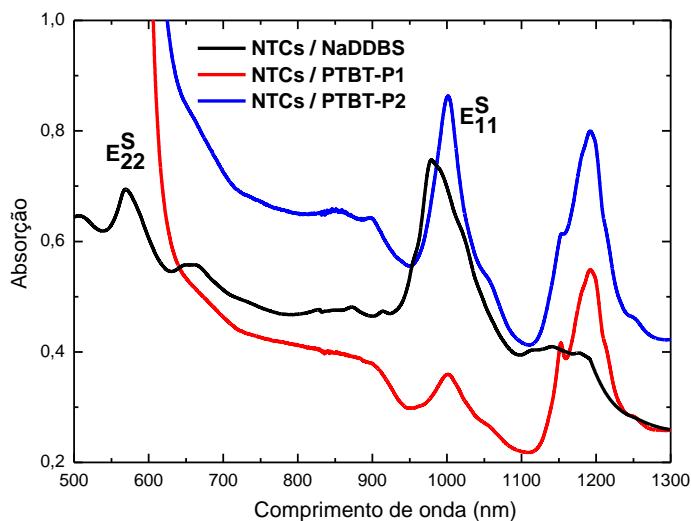


**Figura 3. 20:** Foto da solução dos polímeros puros PTBT-P2 em (a) e PTBT-P1 em (c), e da resultante dispersão submetida à sonicação NTCs/PTBT-P2 em (b) e NTCs/PTBT-P1 em (d).

A absorção óptica das dispersões poliméricas nas condições optimizadas para o oligômero foi intensa o bastante para saturar o detector na região baixo de 600 nm. Por isso, a Figura 3.21 apresenta os espectros medidos no intervalo de 500 a 1300 nm, sendo analisada apenas a região da banda ressonante E<sub>11</sub>.

O perfil da banda ressonante E<sub>11</sub> é o mesmo para os NTCs dispersos nos dois polímeros, centrado na mesma posição em 1001 nm. Em comparação com os NTCs dispersos no surfactante NaDDBS apresentam um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda de 25 nm, caracterizando um caráter doador de elétrons ainda mais acentuado para os polímeros quando comparados ao seu oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Os nanotubos aceitam estes elétrons aumentando sua densidade eletrônica, o que diminui a energia de transição. [58,59]

Devido à saturação do espectro não foi possível observar a banda larga responsável pela transição  $\pi-\pi^*$  dos polímeros na região do visível, com  $\lambda_{\text{máx}}$  em torno de 505 nm, como mostrado no capítulo 2. Observamos uma banda intensa centrada em 1192 nm, para as dispersões dos NTCs nos dois polímeros, associada à outra transição  $\pi-\pi^*$  atribuída aos bipôlarons gerados ao longo da cadeia polimérica. Estes bipôlarons advêm do aumento na densidade eletrônica da cadeia polimérica. Como o polímero tem uma cadeia bem maior que o oligômero, os elétrons são mais delocalizados e a mobilidade do ânion cloreto existente na estrutura destes dois polímeros, também em maior número, pode ter afetado significativamente a densidade eletrônica sobre os anéis tiofênicos e fenilênicos, gerando uma banda bipolarônica em menores energias.



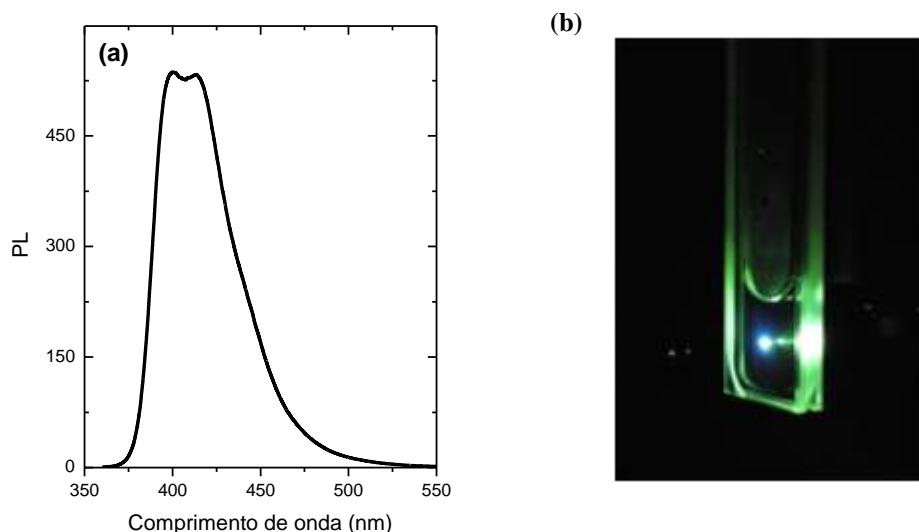
**Figura 3.21:** Espectro de absorção óptica de dispersões de NTCs nos polímeros PTBT-P1 e PTBT-P2 e no surfactante NaDDBS 1 % em massa para comparação.

Em relação à eficiência dos dois polímeros na dispersão dos NTCs, é evidente a partir dos espectros da Figura 3.21 uma banda ressonante  $E_{11}$  bem menos intensa para os NTCs dispersos no polímero de menor massa molar (PTBT-P1). A intensidade da banda  $E_{11}$  para os NTCs dispersos em PTBT-P2 é comparável à da dispersão em NaDDBS.

#### 4.2- Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência

Como já mencionado anteriormente, um alto grau de isolamento dos nanotubos em suspensão é revelado pela estrutura fina dos espectros de absorção óptica e fotoluminescência. Assim, essas técnicas têm sido amplamente exploradas para estudar e monitorar a qualidade de dispersões de NTCs, identificando e quantificando os tubos isolados numa particular dispersão. A eficiência da fotoluminescência de emissão é dependente de fatores intrínsecos, como diâmetro e quiralidade dos NTCs. Além disso, é relatado na literatura a influência de fatores extrínsecos como o ambiente químico, estado de agregação, pH do meio, distribuição de comprimento e quantidade de defeitos nos nanotubos, geralmente causados pelos processos de ultrasonicação.<sup>[23]</sup> Desta forma, como percebido pelos resultados de absorção óptica, este capítulo terá seu estudo concentrado nos fatores extrínsecos. A fotoluminescência das dispersões produzidas auxilia também no entendimento da natureza excitônica dos processos ópticos envolvidos em nanotubos, permitindo que sejam aplicados no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

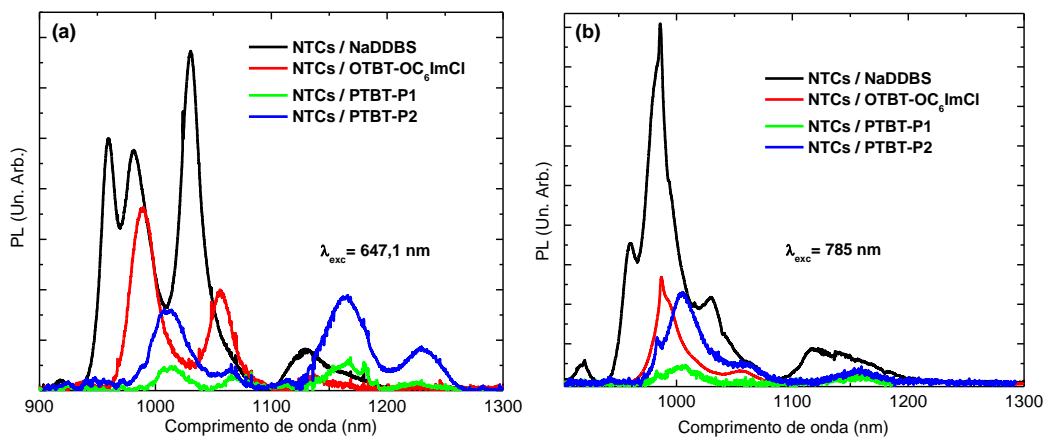
A Figura 3.22 mostra o espectro de fluorescência do agente dispersante OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl puro em D<sub>2</sub>O na região do visível do espectro, de 350 a 550 nm, evidenciando um estreito perfil de linha com  $\lambda_{\text{máx}}$  centrado em 400 nm. A análise da fluorescência dos polímeros pode ser conferida no capítulo 2.



**Figura 3. 22:** Espectro de fotoluminescência em solução de D<sub>2</sub>O do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (a) e foto representativa da sua fluorescência em (b).

A fotoluminescência dos nanotubos é visualizada na região do infravermelho próximo (NIR) e sua intensidade é dramaticamente reduzida pela agregação dos tubos ou mesmo pela perda de energia devida aos nanotubos metálicos. É mostrado na literatura que a presença de um nanotubo metálico dentro de um pequeno aglomerado diminuirá a excitação eletrônica em um tubo semicondutor adjacente, impedindo a sua luminescência [22], ou até mesmo, tornando os espectros substancialmente alargados. A amostra utilizada nesta tese tem 90% de tubos semicondutores.

Os espectros de fotoluminescência apresentados na Figura 3.23 foram obtidos a partir de dois comprimentos de onda de excitação, 785 e 647 nm, correspondendo em energia a 1,58 e 1,92 eV, respectivamente. Estas linhas foram escolhidas por corresponderem à região de ressonância da transição eletrônica dos tubos semicondutores  $E_{22}^S$ . Para efeito de comparação, espectros da dispersão dos NTCs em surfactante NaDDBS também são apresentados. Dependendo da linha de excitação do laser, monitoram-se diferentes NTCs, prova disto os espectros com perfis diferentes. Sob as mesmas condições experimentais, os  $\lambda_{\text{máx}}$  de PL para as duas linhas de excitação (785 e 647 nm) estão resumidos na Tabela 3.2, assim como as atribuições associadas à quiralidade dos NTCs. Um deslocamento energético significativo para menores energias foi observado, em relação ao espectro da dispersão dos NTCs em solução de NaDDBS. Este deslocamento é menor para as dispersões em oligômero e maior para as dispersões nos polímeros e vem reforçar o resultado obtido pela absorção óptica, de transferência eletrônica dos sistemas doadores de elétrons, OTBT-OC6ImCl e polímeros PTBT-P1 e PTBT-P2, para os NTCs.



**Figura 3.23:** Espectros de PL na região do NIR, com excitação em 647 nm em (a) e 785 nm em (b) das dispersões dos NTCs em solução aquosa deuterada do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e dos polímeros PTBT-P1 e PTBT-P2 em comparação com o surfactante NaDDBS.

Observa-se ainda um significativo *quenching* da intensidade de fluorescência para as dispersões de NTCs com os oligômeros e polímeros conjugados, principalmente na região de maior energia, devendo ser devido principalmente à transferência de carga dos materiais  $\pi$ -conjugados para os NTCs. Efeitos de agregação são também notados com a diminuição mais pronunciada de intensidade do sinal para a dispersão em PTBT-P1, que pelos resultados de absorção mostraram-se relativamente menos efetiva.

**Tabela 3.2:**  $\lambda_{máx}$  de PL e identificação dos NTCs <sup>[61]</sup> para as dispersões de NTCs em NaDDBS, OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl, PTBT-P1 e PTBT-P2 em duas linhas de excitação, 785 e 647 nm

#### Excitação em 647,1 nm

$\lambda_{máx}$ NaDDBS (nm)	$\lambda_{máx}$ OTBT- OC <sub>6</sub> ImCl (nm)	$\lambda_{máx}$ PTBT-P1 (nm)	$\lambda_{máx}$ PTBT-P2 (nm)	Nanotubo (n, m)	Diâmetro (nm)
960	-	-	-	(8, 3)	0,782
980	989	1012	1012	(6, 5)	0,757
1030	1055	1065	1065	(7, 5)	0,829
1130	1138	1166	1163	(7, 6)	0,895
-	-	1228	1230	(11, 3)	1.014

#### Excitação em 785 nm

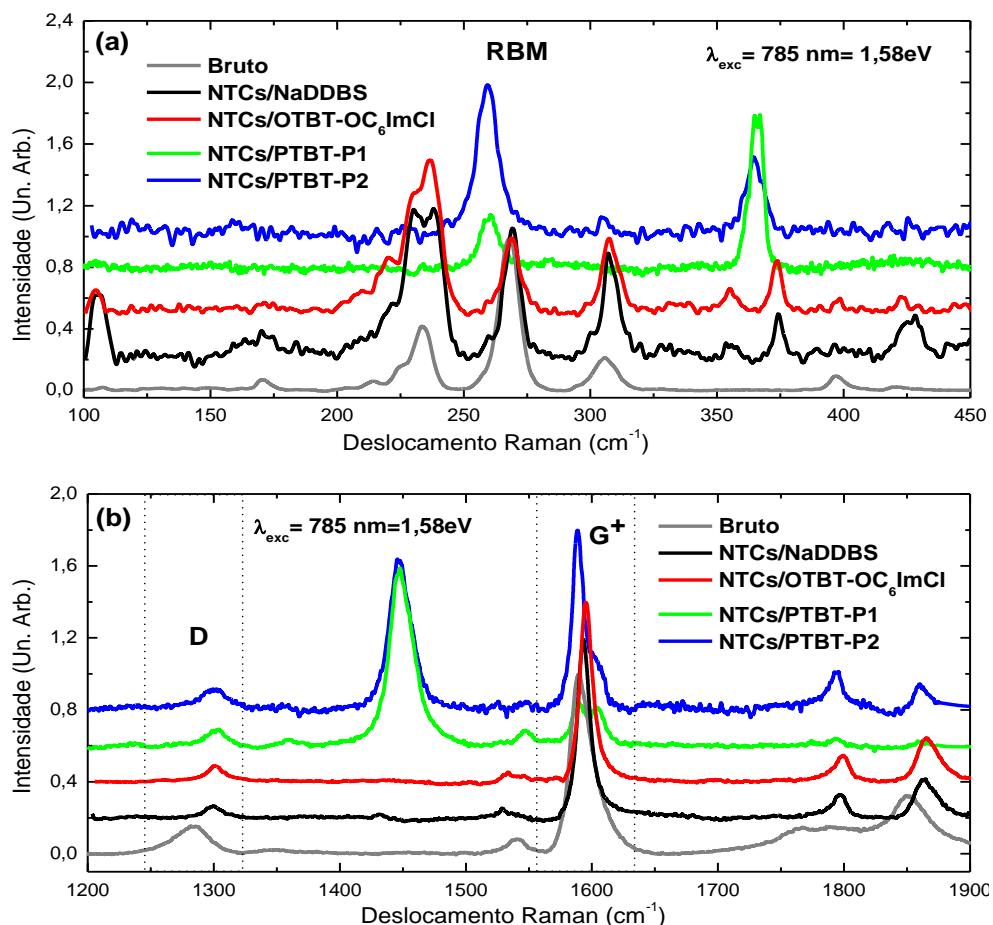
$\lambda_{máx}$ NaDDBS (nm)	$\lambda_{máx}$ OTBT- OC <sub>6</sub> ImCl (nm)	$\lambda_{máx}$ PTBT-P1 (nm)	$\lambda_{máx}$ PTBT-P2 (nm)	Nanotubo (n, m)	
919	-	-	-	(9, 1)	0.757
960	-	-	-	(8, 3)	0,782
986	986	983	982	(6, 5)	0,757
1029	-	1004	1004	(7, 5)	0,829
1063	1055	1058	1057	(10, 2)	0.884
1115	-	-	-	(9, 4)	0.916
1136	1138	-	-	(7, 6)	0.895
-	1160	1157	1156	(9, 2)	0.806

#### **4.3- Caracterização por espectroscopia Raman**

A Figura 3.24 (a) e (b) mostra os espectros Raman das amostras excitadas em 785 nm (1,58 eV), coletados em duas regiões espectrais englobando as bandas RBM (a) e D e G (b). Para esta energia de excitação, a região correspondente aos modos RBM da amostra em pó apresenta picos em 170, 214, 233, 269, 296, 205, 396 e 420  $\text{cm}^{-1}$ . As posições da banda RBM para as dispersões NTCs/NaDDBS e NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em D<sub>2</sub>O foram observadas em 168, 230, 239, 269, 308, 320, 371, 427  $\text{cm}^{-1}$  e 172, 219, 230, 236, 264, 305, 355, 337, 373, 421  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A semelhança entre os espectros das duas dispersões confirmam a boa dispersabilidade dos nanotubos na solução aquosa do oligômero. Praticamente os mesmos nanotubos dispersos pelo NaDDBS foram colocados em suspensão pelo OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Em contrapartida, as dispersões nas soluções poliméricas apresentam apenas duas bandas em 259 e 364  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à modos de estiramento dos polímeros, o que não se pode relacionar a ausência dos modos RBM nestas dispersões, a efeitos de agregação e/ou dopagem. <sup>[33]</sup>

A região espectral seguinte mostra a banda D, que se apresenta sempre muito fraca, diante das demais bandas, atestando a boa qualidade estrutural dos NTCs e a interação não covalente entre NTCs e dispersantes. Adiante, é mostrada a banda G, que traz também evidências acerca da interação eletrônica entre sistemas  $\pi$ -conjugados e NTCs. É evidente para os espectros das dispersões poliméricas um deslocamento para menores números de onda da banda G. Como exemplo, a banda G desloca de 1594 em NTCs/NaDDBS para 1588  $\text{cm}^{-1}$  em NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Isto reforça a observação de transferência de elétrons dos polímeros conjugados para os NTCs. O fato de não ter sido observado um deslocamento significativo para a dispersão na solução de oligômero, em relação à dispersão em NaDDBS, indica que as interações  $\pi$ - $\pi$  estão presentes em maior extensão nos sistemas poliméricos.

As bandas que aparecem nas dispersões poliméricas próximas a 1450 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondem respectivamente aos modos normais de deformação angular simétrica das ligações C-H alifáticas e à vibração C=C nos anéis aromáticos das moléculas conjugadas. <sup>[62]</sup>



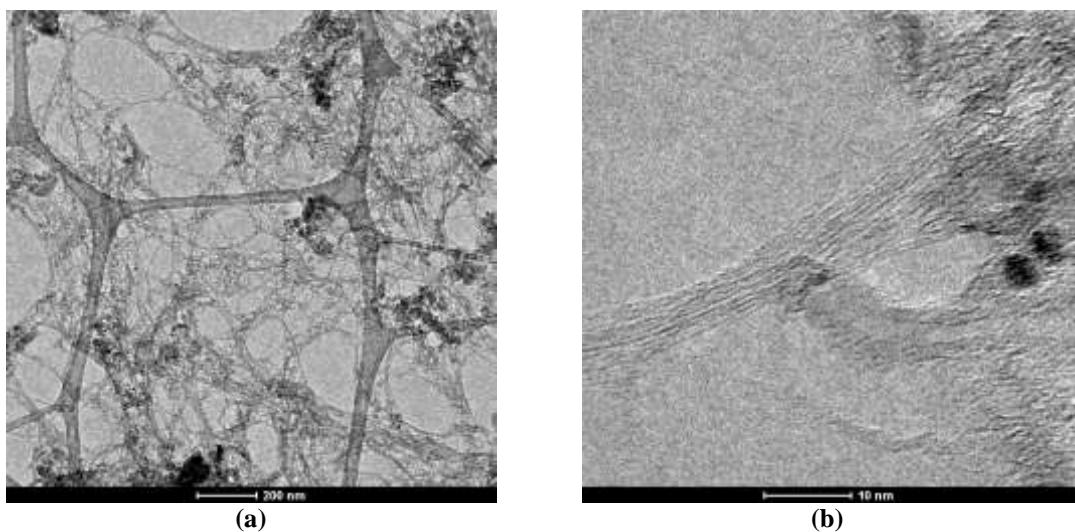
**Figura 3. 24:** Espectros Raman para o comprimento de onda de excitação de 785nm = 1,58 eV, para as amostras de NTC bruto e dispersões NTCs/NaDDBS, NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e NTCs/PTBT-P1 e NTCs/PTBT-P2, mostrando os modos vibracionais RBM em (a), D e G em (b). A intensa banda próxima a 1450 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo de deformação angular simétrica das ligações C-H alifáticas; a banda a ~1600 cm<sup>-1</sup> está associada à vibração C=C nos anéis aromáticos das moléculas conjugadas.

#### 4.4- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada neste trabalho como uma técnica complementar na caracterização do grau e qualidade de dispersão dos nanotubos na solução de oligômero, bem como e na ilustração da adsorção do dispersante na parede dos tubos. <sup>[63-65]</sup>

Primeiramente faz-se necessário analisar as imagens de nanotubos na sua forma bruta para assim poder inferir sobre as espécies presentes nas dispersões em OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. A Figura 3.25 apresenta imagens para a amostra de NTCs CoMoCAT® na sua forma bruta, antes da interação com o oligômero em estudo, sendo que a Figura 3.25 (a) apresenta imagem em baixa resolução, na escala de 200 nm, e a Figura 3.25 (b)

mostra imagem em alta resolução, na escala de 10 nm. Em uma escala maior, é mostrado o aspecto geral da amostra de nanotubos, com emaranhados de longos feixes e a presença de nanopartículas metálicas catalisadoras, em aglomerados escuros de aproximadamente 10 nm. Em ampliações maiores, detalhes das paredes dos nanotubos atestam a boa qualidade estrutural da amostra.



**Figura 3. 25:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa (a) e alta (b) resolução da amostra bruta de NTCs CoMoCAT®.

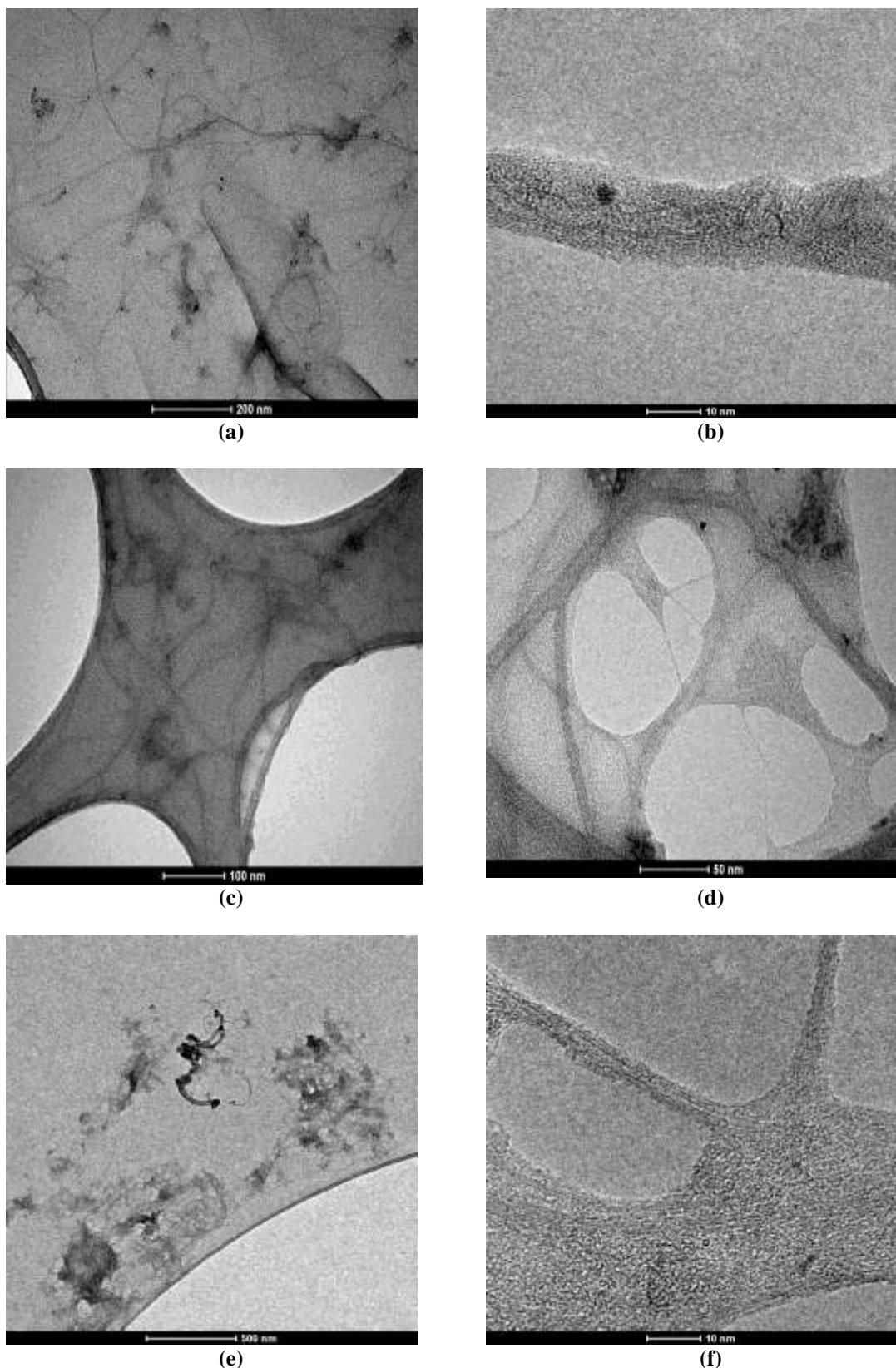
Como para a espectroscopia de absorção óptica, a análise por MET das amostras dispersas foi realizada analisando a influência do tempo de sonicação nas dispersões. Assim, a Figura 3.26 mostra as imagens para as dispersões referentes aos tempos de sonicação de 60, 120 e 240 minutos. O tempo de 30 minutos não foi analisado por esta técnica, por ter sido já demonstrado através da espectroscopia de absorção óptica ser menos eficaz na dispersão.

A Figura 3.26 (a) apresenta uma imagem em escala de 200 nm para a dispersão NTC/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl utilizando o tempo de sonicação de 60 minutos, aquela escolhida como optimizada. Esta apresenta nanotubos longos dispersos, individualizados ou em pequenos feixes, recobertos por material amorfo e apresentando alguns sítios mais escuros provenientes de partículas metálicas catalisadoras, que, mesmo com as condições de centrifugação, não foi possível sua remoção total. Esta amostra foi adquirida já purificada. Como relatado na literatura, as imagens dos NTCs CoMoCAT® antes do processo de purificação contêm vários tipos de NTCs, tanto os de parede

simples quanto os de parede múltipla, grafite, nanopartículas de cobalto, molibdênio e sílica, demonstrando total desordem e diversidade de componentes.<sup>[64]</sup> Já na Figura 3.26 (b), a imagem mostrada tem uma escala de 10 nm o que se torna possível visualizar camadas grafíticas revestidas com material amorfó/orgânico, sugerindo a interação entre os NTCs e o oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

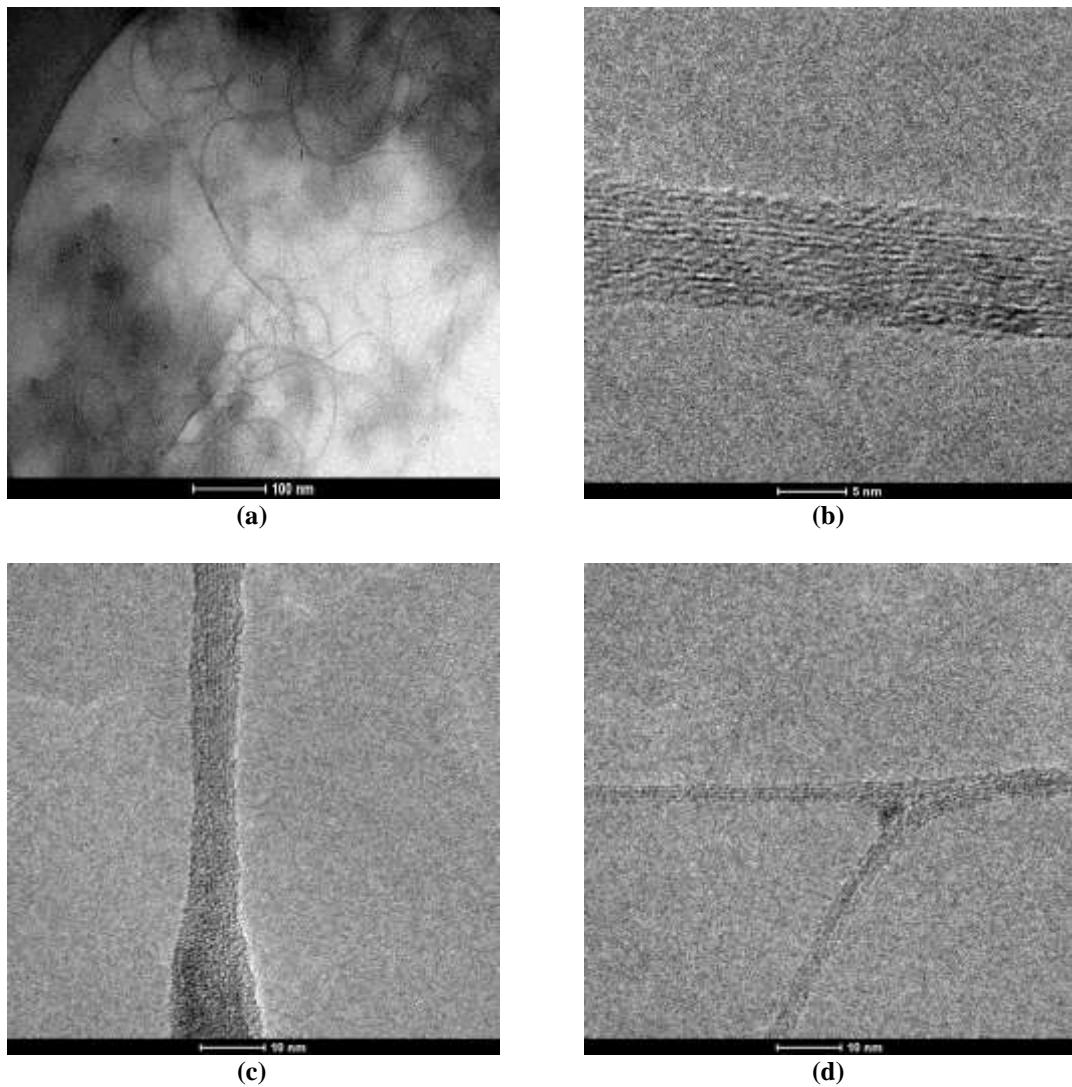
As Figuras 3.26 (c) e (d) apresentam imagens da amostra com 120 minutos de sonicação, que mostrou também estar bem dispersa. Nas imagens (a), (c) e (d), os nanotubos dispersos parecem percolar em uma malha/filme do material orgânico, o que poderia ser interessante na construção de dispositivos eletro-ópticos, que têm a real necessidade de terem filmes depositados em substratos.

Conforme mostrado anteriormente, a amostra com o maior tempo de sonicação, de 240 minutos, foi descartada por apresentar uma ineficácia no desempenho de dispersão segundo a espectroscopia de absorção óptica. As Figuras 3.26 (e) e (f) apresentam as imagens de MET desta amostra. A Figura 3.26 (e) evidencia uma região maior da amostra, mostrando aglomerados de nanotubos menores e irregulares, picados ou parcialmente destruídos por terem sido submetidos a um tempo mais longo de sonicação. A Figura 3.26 (f) mostra pequenos feixes de tubos recobertos por material amorfó.



**Figura 3. 26:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução das dispersões NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl avaliadas em diferentes tempos de sonicação: 60 minutos em (a) e (b), 120 minutos em (c) e (d) e 240 minutos em (e) e (f).

A Figura 3.27 mostra em baixa (a) e alta resolução (b), (c) e (d) imagens de MET da dispersão de concentração optimizada de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl à 3,0 mg.mL<sup>-1</sup> e NTCs à 0,5 mg.mL<sup>-1</sup>. Um grande número de tubos isolados e pequenos bandos de NTCs são espalhados pela amostra, como mostra a imagem em baixa resolução, facilmente visualizados na região de alto contraste da grade de microscopia. Novamente, as imagens em alta resolução mostram o material amorfo que reveste pequenos feixes de tubos.

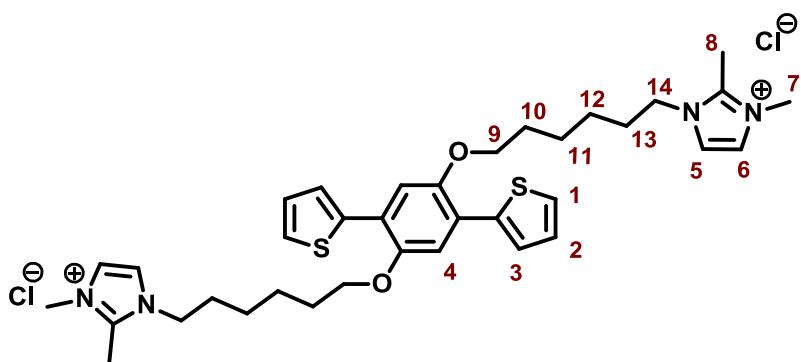


**Figura 3.27:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de dispersões NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl de concentração optimizada de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl 3,0 mg.mL<sup>-1</sup> e NTCs 0,5 mg.mL<sup>-1</sup> em baixa resolução em (a) e em alta resolução em (b), (c) e (d).

## 5- Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton  $^1\text{H}$  RMN é uma técnica com sensibilidade em nível molecular, entretanto, não é frequentemente aplicada para estudos de interações não covalentes de moléculas e/ou oligômeros com NTCs.<sup>[48,67,68]</sup> Neste trabalho RMN foi pensada como uma ferramenta complementar na caracterização das interações entre o oligômero conjugado OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl e NTCs.<sup>[69]</sup> RMN pode ser uma ferramenta poderosa na quantificação do grau de funcionalização covalente de NTCs.<sup>[69]</sup> Quanto à funcionalização não covalente, mudanças na posição dos deslocamentos químicos, assim como alargamentos dos picos de RMN, podem ser um indício de interação entre as moléculas adsorvidas e NTCs.

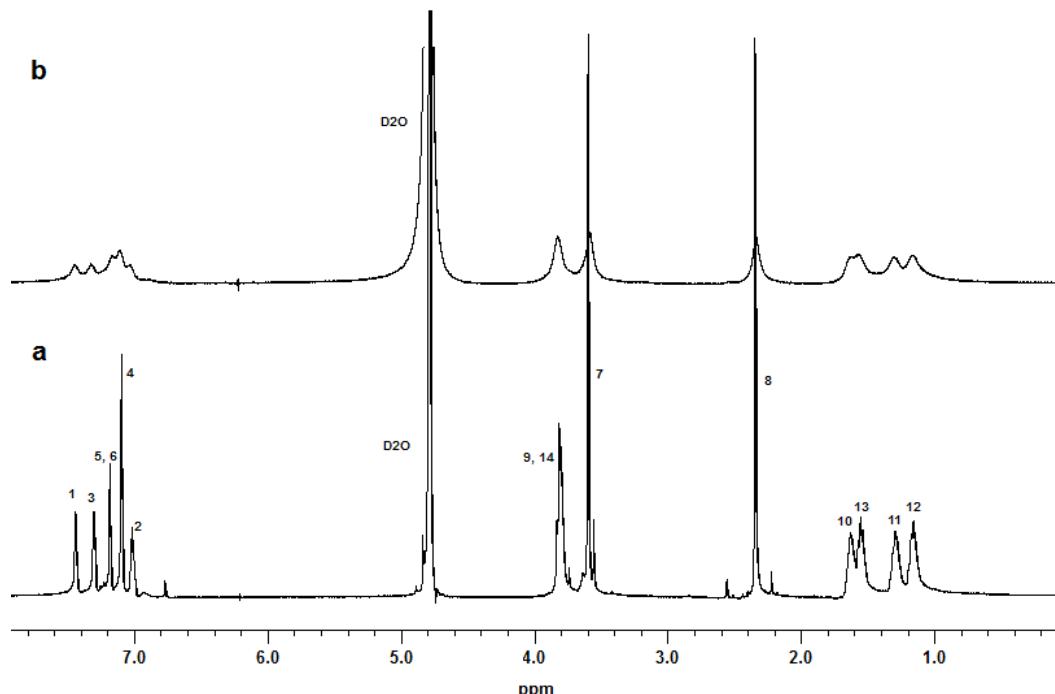
Assim, primeiramente é necessário fazer as atribuições de todos os prótons envolvidos na estrutura química do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Estas atribuições foram obtidas com base nos deslocamentos químicos dos grupos funcionais já conhecidos e presentes na estrutura, sendo marcados de acordo com a numeração apresentada no esquema da Figura 3.28. As atribuições de prótons acima de 7 ppm são devidas à parte aromática e as de 1 a 6 à cadeia alifática, cadeia hexil, e aos grupos metílicos do grupo imidazol do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.



**Figura 3. 28:** Atribuições dos prótons na estrutura química do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

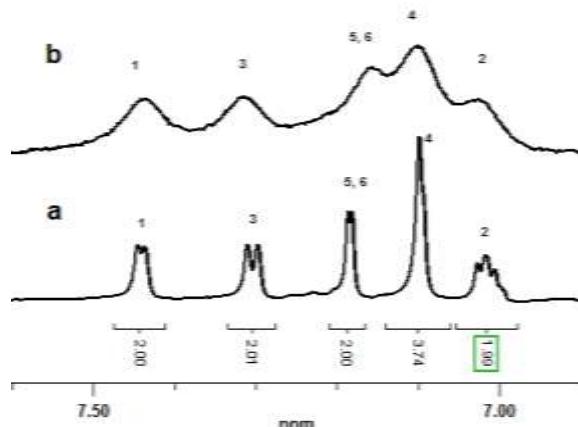
A Figura 3.29 apresenta o espetro de próton  $^1\text{H}$  RMN da solução de OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em D<sub>2</sub>O na ausência (a) e na presença de NTCs dispersos. Para o oligômero puro, o espetro de  $^1\text{H}$  RMN exibe picos com uma largura de linha estreita. Na dispersão de NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl o espetro apresenta um expressivo alargamento dos picos. Em geral, o maior impedimento para o uso da técnica de RMN para analisar NTCs tem sido o grande alargamento dos picos que provavelmente surgem a partir das

partículas metálicas paramagnéticas residuais usadas na síntese dos NTCs.<sup>[69]</sup> Por isso, o resultado da análise a partir de um espectro de RMN é altamente dependente da qualidade da amostra de NTCs utilizada no estudo.



**Figura 3.29:** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN e atribuições dos prótons do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (a) e da dispersão NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (b).

O alargamento apresentado no espectro aparece em maior grau para os prótons da parte aromática (acima de 7,0 ppm), revelando uma maior interação não covalente entre os anéis aromáticos do oligômero conjugado e os NTCs. Isto pode ser evidenciado claramente pela forma ampliada do espectro apresentado na Figura 3.30. Estudos prévios revelaram que as interações de NTCs e moléculas  $\pi$ -conjugadas são do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking<sup>[67]</sup>, que se refere à interação atrativa não covalente entre os anéis aromáticos, numa forma de empilhamento.



**Figura 3.30:** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN da parte aromática e atribuições dos prótons do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (a) e da dispersão NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em (b).

Além do alargamento, a intensidade relativa de todos os picos do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl foi reduzida na presença dos NTCs, como mostrado nos espectros das Figuras 3.29 e 3.30. A fim de esclarecer o efeito das cadeias alifáticas na dispersão, foi investigada a altura dos picos na mesma posição para todos os prótons. O resultado é apresentado na Tabela 3.3. A razão do sinal dos prótons no OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl pelo sinal em NTCs/OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl está aproximadamente em 2 - 3, com exceção para H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub>. A razão para estes prótons em específico é de 7,69 e 8,28, respectivamente, o que comparado aos outros picos, indica uma interação próxima aos prótons alifáticos do grupo imidazol com os NTCs. Além do mais, os prótons H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub> do espectro para NTCs/ OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl são deslocados cerca de 0,02 ppm para maiores números, em relação ao OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Esta observação é apoiada pela possível interação  $\pi$ -cátion entre NTCs e os íons imidazóis, uma vez que os NTCs têm a capacidade de orientar os íons imidazóis sobre suas superfícies  $\pi$ -eletrônicas.<sup>[48]</sup> Essa interação adicional, com a presença dos grupos imidazóis, faz destes oligômeros conjugados substancialmente hábeis para dispersar NTCs.

**Tabela 3. 3:** Intensidades relativas dos sinais dos prótons presentes na estrutura do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl em solução de D<sub>2</sub>O, na ausência e presença de NTCs.

Picos	Posição (ppm)	Intensidade (Contagens)		Intensidade relativa
		OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl	NTCs/ OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl	
1	7.439	39.293	13.708	2.866
2	7.028	28.080	13.744	2.043
3	7.317	40.546	14.439	2.808
4	7.100	114.151	23.209	4.918
5, 6	7.161	63.282	19.273	3.283
7	3.583	263.634	34.280	7.543
8	2.340	261.978	31.652	8.277
10, 13	1.557	38.070	20.460	1.861
11	1.298	31.857	18.908	1.685
12	1.161	36.190	20.099	1.801
14	3.824	81.930	31.953	2.564

Estudos anteriores demonstraram esse tipo de interação para explicar a esfoliação de feixes de nanotubos fortemente agregados para pequenos feixes a partir da dispersão em líquidos iônicos.<sup>[48,49,67]</sup> Este tipo de interação devido à natureza iônica envolvida no sistema resulta na eficaz dispersão em água.

Desta forma, os resultados a partir da análise dos espectros de RMN apóiam fortemente a interação entre NTCs e OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. A conjugação das interações  $\pi$ - $\pi$  stacking e cátion- $\pi$  faz deste oligômero um ideal agente dispersante para NTCs sem influenciar sua estrutura eletrônica.

## 6- Conclusões

Foram arquitetados e preparados especialmente para esta tese um oligômero conjugado funcionalizado com o grupo imidazol e dois polímeros derivados. As estruturas fluorescentes, principalmente o oligômero, mostraram-se eficazes na dispersão de NTCs em meio aquoso.

Foi demonstrada a habilidade do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl na dispersão de NTCs por meio de um estudo sistemático de optimização das condições de preparação (composição, tempo de sonicação e centrifugação) de dispersões estáveis, por

### Capítulo 3 – Dispersão de Nanotubos de Carbono em oligômero e polímeros funcionalizados por grupo imidazol.

espectroscopia de absorção óptica. Mudanças nos espectros, como modificações nas intensidades relativas, deslocamento na posição das transições de energia e alargamento das bandas de absorção, foram observadas como consequências da mudança do meio provocadas pela interação entre os dois materiais. Imagens MET ilustraram a optimização das condições de preparo das dispersões e permitiram visualizar a qualidade dessas dispersões e o recobrimento da superfície dos nanotubos pelo agente dispersante.

Uma vez optimizadas as condições de preparação, foram obtidas também dispersões dos NTCs em soluções dos polímeros conjugados derivados estruturalmente do OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl. Todas as dispersões foram caracterizadas por fotoluminescência e a espectroscopia Raman. Essas técnicas permitiram uma análise sob irradiação da luz visível das interações de transferência eletrônica, a partir dos deslocamentos nos espectros de Raman e no *quenching* de fluorescência.

A espectroscopia de RMN demonstrou a presença de interações  $\pi$ - $\pi$  *stacking* e cátion- $\pi$  entre NTCs e OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

As investigações realizadas anseiam para uma potencial aplicação destes materiais NTCs/ $\pi$ -conjugados na área de fotovoltaicos.

## Referências

- [1] Binnig, Gerd, and Heinrich Rohrer. “Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence.” Ed. H Neddermeyer. *Reviews of Modern Physics* 59 (3): 615–625(1987).
- [2] Novoselov, K S, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, Y Zhang, S V Dubonos, I V Grigorieva, and A A Firsov. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.” *Science* 306 (5696): 1–12 (2004).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, 'C60: Buckminsterfullerene', *Nature*, 318 (6042), 162-163 (1985).
- [4] Iijima, Sumio. “Helical Microtubules of Graphitic Carbon.” *Nature* 354 (6348): 56–58 (1991).
- [5] Iijima, Sumio, and Toshinari Ichihashi. “Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter.” *Nature* 363 (6430): 603–605 (1993).
- [6] Zhu, Hongwei, Jinquan Wei, Kunlin Wang, and Dehai Wu. “Applications of Carbon Materials in Photovoltaic Solar Cells.” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (9) (September): 1461–1470 (2009).
- [7] Hasan, Tawfique, Vittorio Scardaci, Pingheng Tan, Aleksey G Rozhin, William I Milne, and Andrea C Ferrari. “Stabilization and ‘ Debundling ’ of Single-Wall Carbon Nanotube Dispersions in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) by Polyvinylpyrrolidone (PVP)” : 12594–12602 (2007).
- [8] Kymakis, Emmanuel, and Gehan A J Amaratunga. “Carbon Nanotubes as electron acceptors in Polymeric Photovoltaics” 10: 300–305 (2005).
- [9] Hu, Xiaoge, and Shaojun Dong. “Metal Nanomaterials and Carbon Nanotubes—synthesis, Functionalization and Potential Applications Towards Electrochemistry.” *Journal of Materials Chemistry* 18 (12): 1279 (2008).
- [10] Barone, Paul W, Seunghyun Baik, Daniel a Heller, and Michael S Strano. “Near-infrared Optical Sensors Based on Single-walled Carbon Nanotubes.” *Nature Materials* 4 (1) (January): 86–92 (2005).
- [11] Merkoçi, Arben, Martin Pumera, Xavier Llopis, Briza Pérez, Manel del Valle, and Salvador Alegret. “New Materials for Electrochemical Sensing VI: Carbon Nanotubes.” *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24 (9) (October): 826–838 (2005).
- [12] Izard, N., S. Kazaoui, K. Hata, T. Okazaki, T. Saito, S. Iijima, and N. Minami. “Semiconductor-enriched Single Wall Carbon Nanotube Networks Applied to Field Effect Transistors.” *Applied Physics Letters* 92 (24): 243112 (2008).
- [13] Charlier, Jean-Christophe, and Stephan Roche. “Electronic and Transport Properties of Nanotubes.” *Reviews of Modern Physics* 79 (2) (May): 677–732 (2007).

- [14] Hamada, Noriaki, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. “New One-dimensional Conductors: Graphitic Microtubules.” *Physical Review Letters* 68 (10): 1579–1581 (1992).
- [15] Gomes, Antônio, Fagan, Solange. Funcionalização de Nanotubos de Carbono, 30 (6): 1–9 (2007).
- [16] Dresselhaus, M S, G Dresselhaus, R Saito, and A Jorio. “Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes” 409: 47–99 (2005).
- [17] Samsonidze, Ge G, R Saito, A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, A Grüneis, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. “The Concept of Cutting Lines in Carbon Nanotube Science.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (6): 431–458 (2003).
- [18] Saito, R, T Takeya, T Kimura, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. “Raman Intensity of Single-wall Carbon Nanotubes” 57 (7): 4145–4153 (1998).
- [19] Saito, R, M Fujita, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. “Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules.” *Applied Physics Letters* 60 (18): 2204 (1992).
- [20] Gontijo, Regis. Tese “Aplicação De Técnicas De Planejamento Experimental e Da Espectroscopia De Absorção Óptica Ao Estudo Da Dispersabilidade De Nanotubos De Carbono De Parede Única Em Solução Aquosa De Surfactantes”. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (2010).
- [21] Barros, Eduardo B, Ado Jorio, Georgii G Samsonidze, Rodrigo B Capaz, Antônio G Souza Filho, Josué Mendes Filho, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. “Review on the Symmetry-related Properties of Carbon Nanotubes.” *Physics Reports* 431 (6): 261–302 (2006).
- [22] O’Connell, Michael J, Sergei M Bachilo, Chad B Huffman, Valerie C Moore, Michael S Strano, Erik H Haroz, Kristy L Rialon, et al. “Band Gap Fluorescence from Individual Single-walled Carbon Nanotubes.” *Science (New York, N.Y.)* 297 (5581) (July 26): 593–6 (2002).
- [23] Fantini, C., J. Cassimiro, V.S.T. Peressinotto, F. Plentz, A.G. Souza Filho, C.A. Furtado, and A. P. Santos. “Investigation of the Light Emission Efficiency of Single-wall Carbon Nanotubes Wrapped with Different Surfactants.” *Chemical Physics Letters* 473 (1-3) (April): 96–101 (2009).
- [24] Kataura, H., Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. “Optical Properties of Single-wall Carbon Nanotubes.” *Synthetic Metals* 103 (1-3) (June): 2555–2558 (1999).
- [25] Dresselhaus, M S, G Dresselhaus, and P C Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. 965. Academic Press (1996).

- [26] Marinopoulos, A G, Lucia Reining, Angel Rubio, and Nathalie Vast. “Optical and Loss Spectra of Carbon Nanotubes: Depolarization Effects and Intertube Interactions.” *Physical Review Letters* 91 (4): 046402 (2003).
- [27] Ajiki, Hiroshi, and Tsuneya Ando. “Aharonov-Bohm Effect in Carbon Nanotubes.” *Physica B: Condensed Matter* 201 (July): 349–352 (1994).
- [28] Samsonidze, Ge. G., R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. “Family Behavior of the Optical Transition Energies in Single-wall Carbon Nanotubes of Smaller Diameters.” *Applied Physics Letters* 85 (23): 5703 (2004).
- [29] Araujo, P., A. Jorio, M. Dresselhaus, K. Sato, and R. Saito. “Diameter Dependence of the Dielectric Constant for the Excitonic Transition Energy of Single-Wall Carbon Nanotubes.” *Physical Review Letters* 103 (14) (September): 1–4 (2009).
- [30] Hennrich, Frank, Ralph Krupke, Sergei Lebedkin, Katharina Arnold, Regina Fischer, Daniel E Resasco, and Manfred M Kappes. “Raman Spectroscopy of Individual Single-walled Carbon Nanotubes from Various Sources.” *The Journal of Physical Chemistry. B* 109 (21) (June 2): 10567–73 (2005).
- [31] Pimenta, M A, A P Gomes, C Fantini, L G Cancado, P T Araujo, I O Maciel, A P Santos, et al. “Optical Studies of Carbon Nanotubes and Nanographites.” *Physica E LowDimensional Systems Nanostructures* 37 (1-2): 88–92 (2007).
- [32] Guimarães, Luciano de Moura. Tese “Perfis De Espalhamento Raman Ressonante Em Estruturas Unidimensionais De Carbono: Cadeias Lineares e Nanotubos Quiralmente Enriquecidos”. Universidade Federal de Minas Gerais (2011).
- [33] Fantini, C., a. Jorio, M. Souza, M. Strano, M. Dresselhaus, and M. Pimenta. “Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects.” *Physical Review Letters* 93 (14) (September): 1–4 (2004).
- [34] Saito, R, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Ed. I C P Imperial College Press. *Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 3 (1998).
- [35] Piscanec, Stefano, Michele Lazzeri, John Robertson, Andrea Carlo Ferrari, and Francesco Mauri. “Optical Phonons in Carbon Nanotubes: Kohn Anomalies, Peierls Distortions and Dynamic Effects.” *Physical Review B* 75 (3): 24 (2006).
- [36] Itkis, Mikhail E, Ferenc Borondics, Aiping Yu, and Robert C Haddon. “Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-walled Carbon Nanotube Films.” *Science* 312 (5772): 413–416 (2006).
- [37] Kong, J. “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors.” Ed. R F Albrecht, C R Reeves, and N C Steele. *Science* 287 (5453): 622–625 (2000).

- [38] Girifalco, L A, Miroslav Hodak, and Roland S Lee. “Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential.” *Physical Review B* 62 (19): 104–110 (2000).
- [39] Furtado, C a, U J Kim, H R Gutierrez, Ling Pan, E C Dickey, and Peter C Eklund. “Debundling and Dissolution of Single-walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents.” *Journal of the American Chemical Society* 126 (19) (May 19): 6095–105 (2004).
- [40] Wang, Feng, Kazunari Matsuda, A F M Mustafizur Rahman, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, and Naoki Komatsu. “Simultaneous Discrimination of Handedness and Diameter of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Chiral Diporphyrin Nanotweezers Leading to Enrichment of a Single Enantiomer of (6,5)-SWNTs.” *Journal of the American Chemical Society* 132 (31): 10876–10881 (2010).
- [41] Liu, Yi-Tao, Wei Zhao, Zhen-Yu Huang, Yan-Fang Gao, Xu-Ming Xie, Xiao-Hao Wang, and Xiong-Ying Ye. “Noncovalent Surface Modification of Carbon Nanotubes for Solubility in Organic Solvents.” *Carbon* 44 (8) (July): 1613–1616 (2006).
- [42] Gabor, Nathaniel M, Zhaohui Zhong, Ken Bosnick, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. “Extremely Efficient Multiple Electron-hole Pair Generation in Carbon Nanotube Photodiodes.” *Science* 325 (5946): 1367–1371 (2009).
- [43] Ahmad, Iftikhar, Umar Khan, and Yurii K. Gun’ko. “Graphene, Carbon Nanotube and Ionic Liquid Mixtures: Towards New Quasi-solid State Electrolytes for Dye Sensitised Solar Cells.” *Journal of Materials Chemistry* 21 (42): 16990 (2011).
- [44] Matarredona, Olga, Heather Rhoads, Zhongrui Li, Jeffrey H. Harwell, Leandro Balzano, and Daniel E. Resasco. “Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS.” *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (48) (December): 13357–13367 (2003).
- [45] Tan, Yongqiang, and Daniel E Resasco. “Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution.” *The Journal of Physical Chemistry. B* 109 (30) (August 4): 14454–60 (2005).
- [46] Bandyopadhyaya, Rajdip, Einat Nativ-roth, Oren Regev, Rachel Yerushalmi-rozen, and Beer Sheva. “Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions” (Figure 1): 15–18 (2002).
- [47] Suttipong, Manaswee, Naga Rajesh Tummala, Boonyarach Kitayanan, and Alberto Striolo. “Role of Surfactant Molecular Structure on Self-Assembly: Aqueous SDBS on Carbon Nanotubes.” *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (35) (September 8): 17286–17296 (2011).
- [48] Dong, Bin, Yijin Su, Yonghui Liu, Jie Yuan, Jingkun Xu, and Liqiang Zheng. “Dispersion of Carbon Nanotubes by Carbazole-tailed Amphiphilic Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solutions.” *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (1) (April 1): 190–5 (2011).

- [49] Fukushima, Takanori, and Takuzo Aida.. “Ionic Liquids for Soft Functional Materials with Carbon Nanotubes.” *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 13 (18) (January): 5048–58 (2007).
- [50] Di Crescenzo, Antonello, Davide Demurtas, Andrea Renzetti, Gabriella Siani, Paolo De Maria, Moreno Meneghetti, Maurizio Prato, and Antonella Fontana. “Disaggregation of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs) Promoted by the Ionic Liquid-based Surfactant 1-hexadecyl-3-vinyl-imidazolium Bromide in Aqueous Solution.” *Soft Matter* 5 (1): 62 (2009).
- [51] Kulkarni, Prashant S, Luís C Branco, João G Crespo, M Cristiana Nunes, Anabela Raymundo, and Carlos a M Afonso. “Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations.” *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 13 (30) (January): 8478–88 (2007).
- [52] <http://www.swentnano.com/>
- [53] Alvarez, W.E., B. Kitiyanan, a. Borgna, and D.E. Resasco. “Synergism of Co and Mo in the Catalytic Production of Single-wall Carbon Nanotubes by Decomposition of CO.” *Carbon* 39 (4) (April): 547–558 (2001).
- [54] Jorio, a., a. Santos, H. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. Vieira, C. Furtado, et al. “Quantifying Carbon-nanotube Species with Resonance Raman Scattering.” *Physical Review B* 72 (7) (August): 1–5 (2005).
- [55] Duarte, Aidee, Kan-Yi Pu, Bin Liu, and Guillermo C. Bazan. “Recent Advances in Conjugated Polyelectrolytes for Emerging Optoelectronic Applications †.” *Chemistry of Materials* 23 (3) (February 8): 501–515 (2011).
- [56] Choi, Jong Hyun, and Michael S. Strano. “Solvatochromism in Single-walled Carbon Nanotubes.” *Applied Physics Letters* 90 (22): 223114 (2007).
- [57] Ryabenko, A. “UV-VIS-NIR Spectroscopy Study of Sensitivity of Single-wall Carbon Nanotubes to Chemical Processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT Interaction. Verification of the SWNT Content Measurements by Absorption Spectroscopy.” *Carbon* 42 (8-9): 1523–1535 (2004).
- [58] Wang, Jinyong, Haibin Chu, and Yan Li. “Why Single-Walled Carbon Nanotubes Can Be Dispersed in Imidazolium-Based Ionic Liquids”, *ACS Nano*, 2 (12), 2540–2546 (2008).
- [59] Ehli, Christian, Christian Oelsner, Dirk M Guldin, Aurelio Mateo-Alonso, Maurizio Prato, Cordula Schmidt, Claudia Backes, Frank Hauke, and Andreas Hirsch. “Manipulating Single-wall Carbon Nanotubes by Chemical Doping and Charge Transfer with Perylene Dyes.” *Nature Chemistry* 1 (3): 243–249 (2009).
- [60] Wang, Feng, Kazunari Matsuda, A F M Mustafizur Rahman, Xiaobin Peng, Takahide Kimura, and Naoki Komatsu. “Simultaneous Discrimination of Handedness and Diameter of Single-walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Chiral Diporphyrin

Nanotweezers Leading to Enrichment of a Single Enantiomer of (6,5)-SWNTs.” *Journal of the American Chemical Society* 132 (31): 10876–10881 (2010).

[61] Bachilo, Sergei M, Leandro Balzano, Jose E Herrera, Francisco Pompeo, Daniel E Resasco, and R Bruce Weisman. “Narrow (n,m)-distribution of Single-walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst.” *Journal of the American Chemical Society* 125 (37) (September 17): 11186–7 (2003).

[62] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster and David J. Kiemle.. *Identification Spectrométrique De Composés Organiques*. 2a Ed (2007).

[63] Baskaran, Durairaj, Jimmy W Mays, and Matthew S Bratcher. “US Department of Energy US Department of Energy Publications Noncovalent and Nonspecific Molecular Interactions of Polymers with Multiwalled Carbon Nanotubes with Multiwalled Carbon Nanotubes.”

[64] Herrera, J. “Relationship Between the Structure/Composition of Co–Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation.” *Journal of Catalysis* 204 (1) (November 15): 129–145 (2001).

[65] Umek, Polona, Jin Won Seo, Klara Hernadi, Ales Mrzel, Peter Pechy, and Dragan D Mihailovic. “Addition of Carbon Radicals Generated from Organic Peroxides to Single Wall Carbon Nanotubes” (16): 4751–4755 (2003).

[66] Trigueiro, J. P. C. ; Silva, G. G. ; Lavall, R. L. ; Furtado, C. A. ; Oliveira, S. ; Ferlauto, A. S. ; Lacerda, R. G. ; Ladeira, L. O. ; Frost, R. ; George, G. . Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials By Thermogravimetric, TEM and SEM Methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 3487-3494 ( 2007).

[67] Zhou, Xiaosi, Tianbin Wu, Kunlun Ding, Baoji Hu, Minqiang Hou, and Buxing Han. “The Dispersion of Carbon Nanotubes in Water with the Aid of Very Small Amounts of Ionic Liquid.” *Chemical Communications (Cambridge, England)* (14) (April 14): 1897–9 (2009).

[68] Zou, Jianhua, Liwei Liu, Hui Chen, Saiful I Khondaker, Richard D McCullough, Qun Huo, and Lei Zhai. “Dispersion of Pristine Carbon Nanotubes Using Conjugated Block Copolymers.” *Advanced Materials* 20 (11): 2055–2060 (2008).

[69] Nelson, Donna J, Panneer Selvam Nagarajan, Christopher N Brammer, and Paramasivan T Perumal. “Effect of Single-Walled Carbon Nanotube Association Upon H NMR Spectra of Representative Organonitrogen Compounds.” *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* 114 (22) (May 14): 10140–10147 (2010).

## **Sumário**

<b>1- Contexto histórico e científico .....</b>	<b>146</b>
<b>2- Os diferentes tipos de materiais orgânicos semicondutores .....</b>	<b>147</b>
<b>3 - Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica .....</b>	<b>149</b>
3.1 - Etapas da conversão fotovoltaica .....	149
3.1.1 – Absorção de fótons e geração de excitons .....	151
3.1.2 - Difusão e dissociação de excitons .....	152
3.1.3 – Transporte dos portadores de carga sob influência do campo elétrico interno .....	153
3.1.4 – Coleta das cargas pelos eletrodos .....	154
3.2 - Natureza da interface doador/aceitador de elétrons.....	154
3.3 – Caracterização do dispositivo fotovoltaico.....	156
<b>4 - Parte experimental .....</b>	<b>159</b>
4.1 - Condições de medida.....	159
4.2 - Caracterização da camada ativa.....	160
4.3- Propriedades ópticas e eletro-ópticas .....	161
4.3.1- Eletrocromismo .....	161
4.3.2- Absorção óptica e fotoluminescência .....	163
4.3.3- Difração de raios-X .....	166
4.3.4- Voltametria cíclica.....	169
4.4- Elaboração dos dispositivos fotovoltaicos.....	170
4.4.1- Preparação dos substratos e deposição do PEDOT:PSS .....	171
4.4.2- Deposição da camada ativa.....	172
4.4.3- Deposição do cátodo.....	174
4.5- Caracterização dos dispositivos.....	175

**Capítulo 4 – Aplicação de polímeros semicondutores em dispositivos fotovoltaicos.**

4.5.1- Curvas JxV .....	175
4.5.2- Efeitos da Espessura .....	178
4.5.3- Perspectivas para melhorar a desempenho fotovoltaico.....	180
<b>5- Conclusão .....</b>	<b>181</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 4.1:</b> Exemplos de semicondutores orgânicos comumente utilizados. Modificado de Günes e colaboradores <sup>[4]</sup> .....	148
<b>Figura 4. 2:</b> Diagrama esquemático de bandas de um dispositivo bicamada em (a) e um de heterojunção em (b). Os números se referem aos processos de operação explicados no decorrer do texto. Adaptado de Blom e colaboradores <sup>[8]</sup> .....	150
<b>Figura 4. 3:</b> Fluxo de fótons em função do comprimento de onda e porcentagem do fluxo total de fótons correspondente ao máximo de corrente. Modificado de Kroon e colaboradores <sup>[12]</sup> .....	151
<b>Figura 4. 4:</b> Esquema de uma célula fotovoltaica, estrutura bicamada em (a), estrutura interpenetrante em (b) e estrutura ideal em (c).....	155
<b>Figura 4. 5:</b> Curva característica $J$ versus $V$ de um dispositivo fotovoltaico no escuro e sob iluminação, apresentando a corrente de curto circuito $J_{SC}$ e corrente máxima $J_{max}$ , tensão de circuito aberto $V_{OC}$ e tensão máxima $V_{max}$ , assim como o retângulo de potência máxima, representada pelo produto $V_{max} \times J_{max}$ .....	156
<b>Figura 4. 6:</b> Espectro de absorção óptica <i>insitu</i> de um filme fino depositado sobre ITO, com potenciais aplicados no intervalo de 0-1V, utilizando $Bu_4NPF_6$ (0,1M) em acetonitrila como solução eletrolítica. ....	162
<b>Figura 4. 7:</b> Espectros de absorção e fotoluminescência em solução (a) e no estado sólido em (b) dos polímeros PTBT-3OBu e PTB-3OBu.....	164
<b>Figura 4. 8:</b> Digratograma do PTBT-3OBu em (a) e representação da organização das cadeias poliméricas no PTB-3OBu em (b). Retirado de Silva e colaboradores <sup>[21]</sup> .....	167
<b>Figura 4. 9:</b> Espectro de fotoluminescência no estado sólido do PTB-3OBu e PTBT-3OBu, obtidos a partir de filmes finos produzidos por <i>spin-coating</i> .....	168
<b>Figura 4. 10:</b> Oxidação em (a) e redução em (b) do PTB-3OBu e do PTBT-3OBu.....	170
<b>Figura 4. 11:</b> Representação da estrutura de heterojunção de rede interpenetrada dos dispositivos fotovoltaicos produzidos. Modificado de Günes e colaboradores <sup>[4]</sup> .....	171
<b>Figura 4. 12:</b> Etapa de deposição, gravação e tratamento térmico do PEDOT:PSS. ....	172
<b>Figura 4. 13:</b> Etapa de deposição da camada ativa. ....	173
<b>Figura 4. 14:</b> Estrutura da célula fotovoltaica obtida. A deposição da camada de alumínio é mostrada à esquerda e a estrutura como um todo no substrato e suas descrições à direita. ....	174
<b>Figura 4. 15:</b> Características de corrente-tensão $J$ - $V$ de duas células, PV4S1 em (a) e PV3S4 em (b), no escuro e sob iluminação.....	175
<b>Figura 4. 16:</b> Perfil da espessura de um filme de PTBT-3OBu, apresentando espessura média de 150nm. O valor pode ser calculado a partir da diferença do sulco produzido na região verde e a parte plana representada em vermelho. ....	179
<b>Figura 4. 17:</b> Plote da eficiência de conversão energética, representada pelos contornos de linhas e cores em função do <i>bandgap</i> e posição do LUMO do polímero doador de elétrons e acordo com o modelo de Scharber e colaboradores. Linhas transversais começando em 2,7 eV e 1,8eV indicam os níveis HOMO	

**Capítulo 4** – Aplicação de polímeros semicondutores em dispositivos fotovoltaicos.

de -5,7eV e -4,8eV, respectivamente. Um diagrama esquemático do sistema doador/PCBM com energia de *bandgap* Eg e diferença de energia  $\Delta E$ . Retirado de Scharber e colaboradores<sup>[19]</sup> ..... 180

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 4. 1:</b> Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de conjugação do PTBT-3OBu e do PTB-3OBu. ....	161
<b>Tabela 4. 2:</b> Propriedades ópticas dos copolímeros PTB-3OBu e PTBT-3OBu. ....	166
<b>Tabela 4. 3:</b> Parâmetros obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica. ....	170
<b>Tabela 4. 4:</b> Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTB: C <sub>60</sub> -PCBM a uma concentração total de 40mg/mL solubilizados em <i>o</i> -DCB. ....	176
<b>Tabela 4. 5:</b> Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTB: C <sub>60</sub> -PCBM a uma concentração total de 40mg/mL solubilizados em <i>o</i> -DCB + 0,25mL de CHCl <sub>3</sub> . ....	176
<b>Tabela 4. 6:</b> Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTBT: C <sub>60</sub> -PCBM a uma concentração total de 20mg/mL solubilizados em CHCl <sub>3</sub> . ....	178
<b>Tabela 4. 7:</b> Valores da espessura de cada dispositivo produzido. ....	179

## 1- Contexto histórico e científico

Nos anos de 1950, a utilização dos materiais orgânicos era visada apenas para aplicações utilizando suas propriedades fotocondutoras<sup>1</sup>. Durante muito tempo os materiais orgânicos foram considerados como isolantes e a partir dos anos de 1970 que os químicos orientaram suas pesquisas no âmbito do controle das propriedades mecânicas, ópticas e elétricas de polímeros via modificação de sua estrutura química. A descoberta de um polímero inorgânico de polinitreto de enxofre, e a medida da sua condutividade de  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup> marca o início da intensificação da pesquisa sobre os polímeros condutores. No entanto, a condutividade do semicondutor orgânico é ainda de duas a três ordens de grandeza menor do que a dos semicondutores inorgânicos. Em 1977, Alan Heeger, Alan Graham MacDiarmid e Hideki Shirakawa apresentaram um filme de poliacetileno condutor dopado pela injeção de um redutor de iodo- I<sub>2</sub> <sup>[1]</sup> com condutividade de  $10^3$  S.cm<sup>-1</sup>; ou seja, oito ordens de grandeza maior que o poliacetileno não dopado. Esta descoberta motivou numerosos estudos sobre polímeros conjugados dopados através da sua oxi-redução e proporcionou aos autores o prêmio Nobel de Química no ano 2000. Esses polímeros conjugados quando dopados podem apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes  $10^{-8}$  S.m<sup>-1</sup> até a de metais,  $10^8$  S.m<sup>-1</sup>, passando pela de semicondutores <sup>[2]</sup>.

Um dos problemas na aplicação desses polímeros conjugados, como por exemplo o poliacetileno, é que eles se degradam rapidamente ao entrarem em contato com o ar do ambiente e por isso torna-se extremamente difícil sua utilização em escala industrial. Na tentativa de solucionar essa dificuldade, os químicos têm sintetizados polímeros mais estáveis, como os polifenileno vinílicos (PPV), politiofenos (PT) e seus derivados.

Apesar da tecnologia em fotovoltaicos hoje, ainda ser em torno do silício, correspondendo a cerca de 90% do mercado mundial, alguns problemas existem, como: os custos de produção são elevados ligados ao forte consumo de energia para fabricar o silício mono ou policristalino; as fontes limitadas de silício de boa qualidade, assim como a rigidez dos painéis, também limitam este setor. Assim, a partir dos anos 90, paralelamente ao desenvolvimento das tecnologias de silício, diversos pesquisadores

---

<sup>1</sup> Fotocondutividade é o fenômeno no qual um material tem sua condutividade elétrica aumentada devido à interação com radiação eletromagnética.

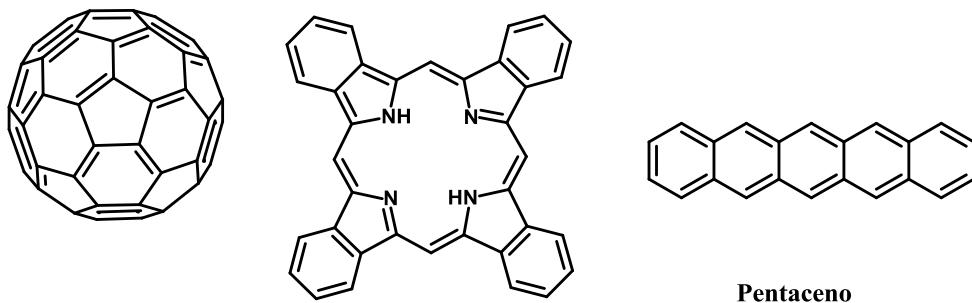
intensificaram pesquisas no campo de produção de filmes finos orgânicos para aplicações fotovoltaicas com o objetivo de diminuir os custos de produção, o que conduz a importantes quedas nos preços do kW/h; o aperfeiçoamento das técnicas de obtenção e deposição desses filmes finos, o que permite a fabricação de dispositivos flexíveis, aumentando assim, o campo de aplicação dos orgânicos na tecnologia fotovoltaica. Estes recursos vão permitir uma melhor integração com diversos campos de aplicação, como o de vestuário, embalagens, telefones e computadores portáteis.

Enfim, os materiais orgânicos também têm a vantagem de ajustar suas propriedades modificando-os quimicamente com adição de dopantes, a fim de monitorar as propriedades de condução, transporte de cargas, solubilidade, bem como diversas outras propriedades estruturais. A vasta variedade de estruturas químicas e funcionalidades dos materiais orgânicos favorecem uma ativa pesquisa fornecendo materiais alternativos competitivos para aplicação em células fotovoltaicas <sup>[3]</sup>.

## **2- Os diferentes tipos de materiais orgânicos semicondutores**

Os materiais orgânicos semicondutores se classificam em duas categorias segundo sua massa molecular: as macromoléculas e os polímeros semicondutores. Alguns exemplos são apresentados na Figura 4.1, onde são representados os polímeros condutores mais utilizados na chamada eletrônica orgânica. A particularidade dos polímeros semicondutores ou conjugados é sua solubilidade na maior parte dos solventes polares. A grande maioria dos polímeros conjugados funciona como doadores de elétrons (semicondutor do tipo p) e as macromoléculas, como por exemplo, os fulerenos funcionam como aceitadores de elétrons (semicondutor do tipo n). As propriedades ópticas e elétricas destes materiais orgânicos semicondutores são próximas; sendo que a técnica de deposição é que diferenciará as macromoléculas orgânicas dos polímeros conjugados.

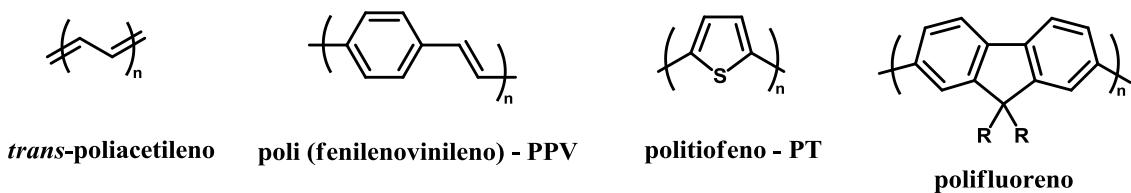
### Macromoléculas



Fulereno - C<sub>60</sub>

Ftalocianina

### Polímeros



**Figura 4.1:** Exemplos de semicondutores orgânicos comumente utilizados. Modificado de Günes e colaboradores <sup>[4]</sup>.

Um semicondutor molecular é caracterizado por uma massa molecular geralmente inferior a 1000g/mol e por uma sequência de poucas unidades conjugadas. Este tipo de material pode ser depositado sobre um substrato por evaporação a vácuo. Estas moléculas apresentam vantagem de poder se organizar mais facilmente que os polímeros, enquanto que estes apresentam propriedades de transportes de cargas mais favoráveis que as macromoléculas. O pentaceno, por exemplo, mostrado na Figura 4.1, é conhecido por sua mobilidade de buracos relativamente elevada ( $1,5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). <sup>[4]</sup>

Já os polímeros semicondutores, por serem formados de um grande número de cadeias de massas variáveis, constituídas basicamente de interações do tipo Van der Waals ou ligações de hidrogênio e cuja coesão entre estas cadeias é fraca, promove maior solubilidade ao material.

Assim, uma célula solar orgânica é composta de um material doador (D), polímero semicondutor e um aceitador (A), semicondutor molecular em contato formando uma heterojunção<sup>2</sup>. Dois tipos de arquiteturas são comumente usados para

<sup>2</sup> A heterojunção é a interface que ocorre entre duas camadas ou regiões de diferentes semicondutores, sejam eles cristalinos ou amorfos, que possuem *gaps* desiguais, em oposição a uma homojunção.

criar uma heterojunção D/A, que é a heterojunção bicamada e a heterojunção *bulk*. Este último sistema é até então o mais investigado para produzir dispositivos solares. Isto é devido principalmente à favorável combinação de uma fácil manipulação no processo de produção e uma maior eficiência de conversão obtida pela maior interface D/A. <sup>[5]</sup>

### **3 - Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica**

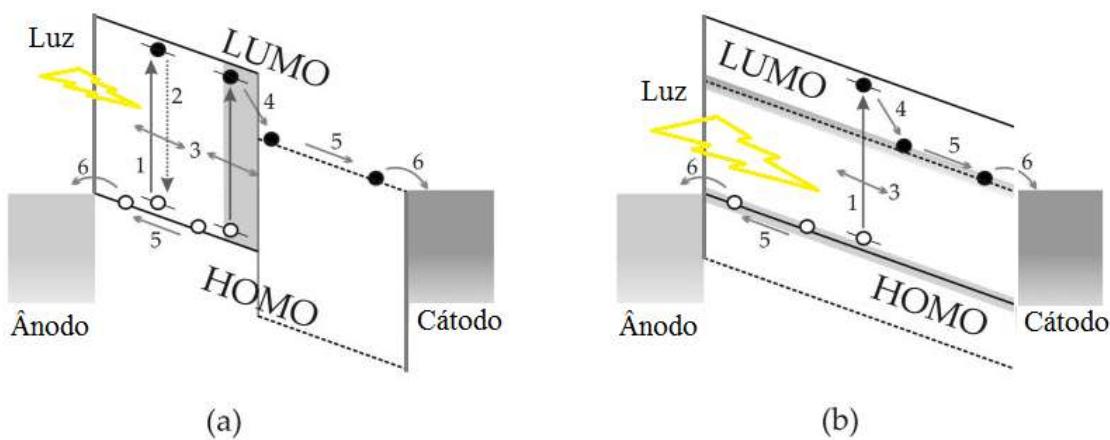
Uma célula solar é um dispositivo que converte diretamente luz do sol em eletricidade. A luz que incide sobre a célula solar produz tanto uma corrente quanto uma voltagem para gerar a energia elétrica. Este processo requer um material que a absorção de luz primeiramente promova um elétron para um estado de energia mais elevada e consequentemente, o movimento deste elétron na célula solar para o circuito externo. O elétron então dissipá esta energia no circuito externo e retorna à célula solar.

Assim, para o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico, é necessário que o material absorva fótons com energia maior ou igual ao gap do material, com isso elétrons são promovidos do nível de energia do orbital mais alto ocupado (HOMO) para o nível do orbital mais baixo desocupado (LUMO). Assim, a “falta de um elétron” (ou buraco) no nível HOMO e o elétron do nível LUMO formam um par de portadores de carga ligados pela atração de Coulomb, também chamado *éxciton*. Na formação da corrente elétrica, esses éxcitons devem ser dissociados na forma de cargas livres para serem coletadas pelos eletrodos. A dissociação do éxciton é um processo que ocorre em regiões de alto campo elétrico, que normalmente são encontradas próximo da interface polímero/metal ou na presença de moléculas de oxigênio atuando como armadilha para elétrons. <sup>[6]</sup> Após a geração de portadores de cargas, o excesso de energia dos portadores (no caso os fótons com energias maiores que a banda de gap) será dissipada por interações com a rede (fonôns). <sup>[7]</sup>

#### **3.1 - Etapas da conversão fotovoltaica**

Os processos físicos fundamentais de dois tipos de dispositivos fotovoltaicos (bicamada e heterojunção) são representados esquematicamente no diagrama energético da Figura 4.2. Nestes dispositivos estão ilustrados os níveis de energia do aceitador por

linhas pontilhadas e por linhas cheias o nível de energia do doador numa célula fotovoltaica.



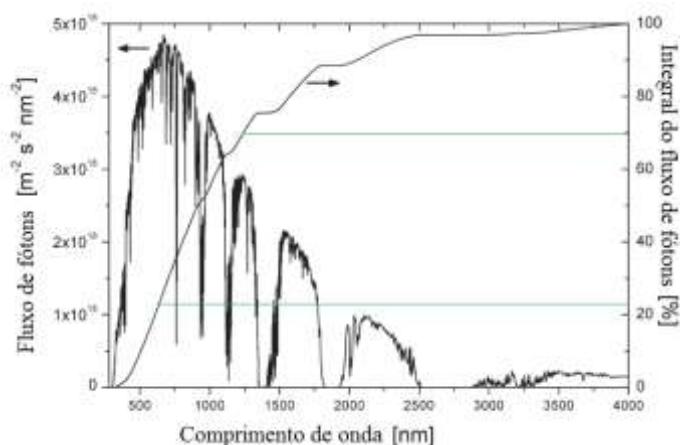
**Figura 4. 2:** Diagrama esquemático de bandas de um dispositivo bicamada em (a) e um de heterojunção em (b). Os números se referem aos processos de operação explicados no decorrer do texto. Adaptado de Blom e colaboradores.<sup>[8]</sup>

Primeiramente, fótons oriundos da luz solar que são absorvidos pelo dispositivo excitam o doador (1), criando excitons no polímero conjugado da camada ativa. Estes excitons criados começam a se difundir na fase doadora e se encontrarem a interface com o aceitador uma dissociação rápida (4) acontece o que conduz para a separação de cargas. O resultado metaestável, o par elétron-buraco através da interface doador/aceitador pode ainda ser coulombicamente ligado e um campo elétrico é necessário a fim de separar este par em cargas livres. Por isso, em condições típicas de operação a eficiência de conversão de fótons em elétrons livres não é máxima. Subsequentemente, os elétrons e buracos livres são transportados (5) com a ajuda de um campo elétrico interno causado pelo uso de eletrodos de diferentes funções trabalho, em direção ao cátodo e ânodo onde são recolhidos pelos eletrodos (6) e conduzidos para o circuito externo. No entanto os excitons podem decair (2) através da luminescência se eles forem gerados longe o suficiente da interface, ou seja, elétrons no material doador, e buracos do material aceitador são metaestáveis e existirão somente, em um tempo médio igual ao tempo mínimo de vida antes de se recombinarem. Se os transportadores recombinação, então os pares elétron-buraco da luz fotogerada são perdidos e corrente ou potência, não são geradas. Assim os excitons devem ser formados dentro do comprimento de difusão da interface a fim de obter um rendimento de conversão energética mais elevado.

### 3.1.1 – Absorção de fótons e geração de excitons

Embora os polímeros conjugados apresentem alto coeficiente de absorção ( $> 10^5$  cm $^{-1}$ ) somente uma pequena fração da luz absorvida contribui para a fotocorrente, basicamente nas regiões onde os excitons são criados e podem difundir até o eletrodo metálico. O tamanho dessa zona próxima à interface é dado pelo comprimento de difusão do exciton e é chamado de “região ativa” do dispositivo. O comprimento de difusão do exciton em polímeros conjugados é muito pequeno, da ordem de 1-10 nm<sup>[8]</sup>, sendo assim, a espessura da camada polimérica dever ser da ordem de dezenas de nanômetros. Dispositivos espessos têm sua eficiência comprometida pelo transporte de cargas, devido à alta resistência da camada e ao efeito filtro, que é a absorção de luz dentro da camada polimérica fora da região onde a maioria dos excitons é formada<sup>[8]</sup>.

Entretanto, devido à banda de absorção de polímeros conjugados ser relativamente larga comparada aos semicondutores inorgânicos, o desempenho de células solares baseadas em polímeros é fraco comparado às células inorgânicas.<sup>[9-11]</sup> Isto porque os polímeros possuem um estreito recobrimento espectral do espectro solar. Como exemplo, podemos citar o poli (3-hexiltiofeno) ou P3HT que possui uma energia de *gap* de 1,9 eV, com um máximo de absorção a 650 nm. Como mostra a Figura 4.3 do espectro solar, à 650 nm somente aproximadamente 25 % dos fótons incidentes podem ser coletados, ao passo que para uma energia de *gap* de 1,1 eV, correspondendo a 1127 nm, aproximadamente 70 % dos fótons podem ser coletados, assumindo claro completa absorção da intensidade de emissão solar pelo material.



**Figura 4. 3:** Fluxo de fótons em função do comprimento de onda e porcentagem do fluxo total de fótons correspondente ao máximo de corrente. Modificado de Kroon e colaboradores.<sup>[12]</sup>

### **3.1.2 - Difusão e dissociação de excitons**

Devido a alta energia de ligação do exciton em polímeros conjugados, apenas a energia térmica à temperatura ambiente não é suficiente para dissociar o exciton fotogerado. Contrariamente aos semicondutores inorgânicos, a dissociação do exciton em duas cargas livres é dificultada devido à fraca constante dielétrica do polímero. Como a energia de ligação é inversamente proporcional ao quadrado da constante dielétrica, ela é, neste caso, muito superior à energia térmica. <sup>[13]</sup> Assim, em células orgânicas solares, um eficiente aceitador de elétrons é usado para garantir a dissociação do exciton ligado em transportadores de cargas livres.

Gerado no material doador, o exciton, com sua mobilidade, deve se difundir para uma interface doador/aceitador a fim de ser dissociado. Frente às numerosas armadilhas e defeitos presentes nos materiais orgânicos, o exciton possui um pequeno comprimento de difusão, de aproximadamente 3 a 30 nm. Este comprimento de difusão dos excitons depende fortemente do grau de ordenamento e da natureza do material, ou seja, um maior comprimento de difusão corresponde a uma melhor probabilidade de o exciton atingir a interface D/A aumentando a produção cargas livres. <sup>[14]</sup>

O coeficiente de difusão D representa o quanto rápido o exciton pode difundir dentro do material ou quanto rápido o exciton pode saltar de um segmento a outro na cadeia polimérica, dado por  $L_D = \sqrt{D\tau}$ , onde  $L_D$  é o comprimento de difusão, D o coeficiente de difusão e  $\tau$  é o tempo de vida do exciton. Quanto maior o coeficiente de difusão, maior o tempo de vida, o que significa que o exciton pode ser dissociado antes de decair. É importante que o exciton tenha um grande comprimento de difusão  $L_D$  para que ele tenha maior chance de alcançar a interface com o aceitador no seu tempo de vida. Se este processo não ocorre, não há carga gerada e o exciton pode se recombinar e decair de volta ao estado fundamental. Este decaimento pode ser produzido através de calor, vibrações ou liberar fôtons através da fotoluminescência. E isto é o que não se deseja quando se produz uma célula solar.

Dispositivos espessos têm sua eficiência comprometida pelo transporte de cargas, devido à alta resistência da camada e à absorção de luz dentro da camada polimérica fora da região onde a maioria dos excitons é formada. Esta região próxima da interface que é dada pelo comprimento de difusão do exciton é chamada de região ativa do dispositivo. Baseado nisto, somente uma pequena fração da luz absorvida

contribui para a fotocorrente, basicamente nestas regiões onde os excitons são criados. Assim, o mecanismo de transferência de cargas na interface é uma competição direta com a recombinação dos excitons e se faz determinante para o rendimento de conversão. Sariciftci e colaboradores <sup>[15]</sup> mostraram que o processo de transferência de elétrons fotoinduzidos entre o polímero semicondutor PPV (poli-*p*-fenilenovinileno) e uma molécula de fulereno C60 foi extremamente rápido, da ordem de uma centena de femtosegundos, ou seja, três ordens de grandezas, menor que o tempo de vida do exciton. Por consequência, a eficácia da fotogeração de cargas livres pode superar a recombinação e apresentar um rendimento próximo aos 100% na fotogeração de cargas livres. <sup>[15]</sup>

### **3.1.3 – Transporte dos portadores de carga sob influência do campo elétrico interno**

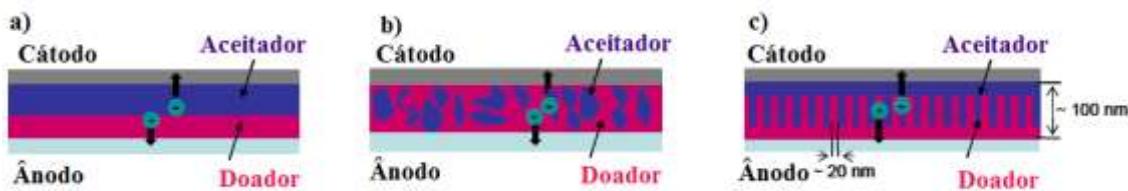
O transporte de carga deve permitir o movimento das cargas fotogeradas para evitar sua acumulação e recombinação. O transporte é então controlado pela difusão dos portadores e drenagem sob efeito do campo elétrico interno. O campo elétrico é criado pela diferença da função trabalho dos dois eletrodos e é orientado do cátodo para o ânodo. Uma vez que a função trabalho do dispositivo é dada pela diferença entre a função trabalho dos eletrodos utilizados  $\Delta\varphi_{int} = \Delta\varphi_{ânodo} - \Delta\varphi_{cátodo}$ , o campo elétrico gerado auxilia na separação das cargas. Os elétrons e buracos que não tenham sido separados irão eventualmente recombinar-se. Esta recombinação, como já comentado, faz com que ambos, elétron e buraco deixam de existir como cargas individuais. A conservação de momento e energia requer a existência de outras partículas neste processo, pois como discutido no capítulo 2, as recombinações radiativas originam a emissão de fôtons, enquanto que recombinações não-radiativas originam fôons, na forma de vibração da estrutura molecular. Assim, a razão de recombinação dos elétrons e buracos é sempre a mesma, uma vez que ambos são gerados e extinguidos aos pares.

### **3.1.4 – Coleta das cargas pelos eletrodos**

Entretanto, uma vez separadas, as cargas precisam viajar através do material no sentido dos eletrodos e se estiverem orientadas randomicamente, isto pode reduzir e muito a eficiência da célula em não fornecer mobilidade necessária para que as cargas possam ser coletadas. Neste intuito, estruturas ordenadas é a proposta para melhorar a condutividade do sistema e assim, aumentar a eficiência da célula. Mas infelizmente um real controle sobre a morfologia destes sistemas ainda não é possível, embora a manipulação de polímeros em termos de ajustar níveis de doador e aceitador de energia seja relativamente fácil. O principal obstáculo se encontra na tecnologia baseada em células solares polímero-polímero com a concepção de aceitadores poliméricos que tenham propriedades semelhantes às apresentadas pelos fulerenos.

### **3.2 - Natureza da interface doador/aceitador de elétrons**

Como comentado anteriormente, heterojunção é o contato entre dois materiais, que podem ser polímeros ou macromoléculas, com diferentes propriedades elétricas e onde o doador é mais rico em elétrons que o aceitador. Recentemente houve visíveis melhorias na eficiência de células solares orgânicas. O objetivo se encontra em estabelecer o melhor modelo que caracteriza uma melhor resposta fotovoltaica com base nas heterojunções doador/aceitador. Duas principais geometrias são consideradas e são representadas na Figura 4.4. Chin Tang e colaboradores propuseram pela primeira vez uma célula com estrutura bicamada, como representada na Figura 4.4 (a), com um doador e um aceitador, que apresentou um rendimento de conversão da ordem de 1%. A célula era composta de ftalocianina de cobre e um derivado do perileno<sup>[16]</sup>. No entanto, um problema com este tipo de sistema bicamada é que o comprimento de difusão que deve ser muito grande para que o exciton possa alcançar a interface e dissociar. É possível produzir células com uma camada mais fina de modo que a distância da interface seja mais curta, mas ao mesmo tempo, a camada de absorção será menor e menos fôtons serão absorvidos. De todo modo, no caso dos semicondutores moleculares, a optimização da espessura das camadas ativas pode conduzir a rendimentos de conversão mais altos.



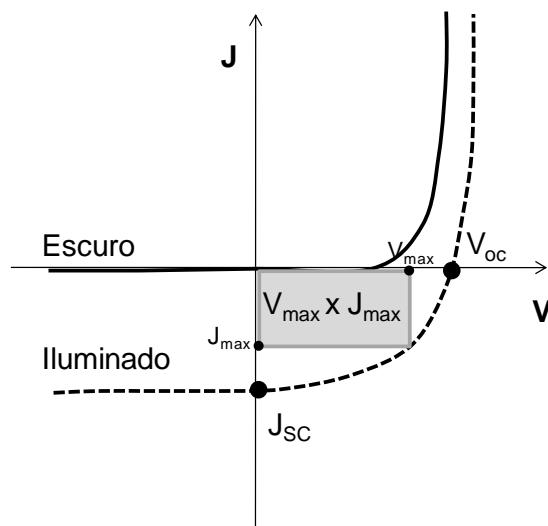
**Figura 4.4:** Esquema de uma célula fotovoltaica, estrutura bicamada em (a), estrutura interpenetrante em (b) e estrutura ideal em (c).

Outra abordagem consiste em utilizar uma distribuição em volume de dois materiais, doador e aceitador, respectivamente, representado pela Figura 4.4 (b). A idéia foi proposta por Heegger e colaboradores em meados dos anos 90, pela construção de uma estrutura de heterojunção interpenetrante.<sup>[17]</sup> Este tipo de heterojunção é feita a partir de dois componentes numa mistura, formando uma blenda. Desta forma, com o doador interpenetrando no aceitador, o exciton não será medido a partir da interface. Em contrapartida a área interfacial será maior e mais irregular e o comprimento de difusão dos excitons será menor. Isto coloca muitas restrições sobre a forma de produzir a rede interpenetrante, e é devido ao fato que uma vez que a dissociação aconteça em algum lugar, o elétron e o buraco precisam ter um caminho certo para chegarem ao cátodo e ao ânodo, respectivamente. Se a morfologia é de tal forma que o caminho do transportador se fecha em algum lugar ao longo do percurso, ambos, o elétron e o buraco serão perdidos. É claro que nesse sentido, mesmo utilizando uma técnica de deposição de filmes homogêneos, as moléculas se encontrarão geralmente menos organizadas dentro da área D/A, o que pode comprometer a eficácia do transporte e a coleta de cargas.

Um terceiro tipo de estrutura que é tema de numerosos trabalhos de pesquisa consiste em optimizar a morfologia da camada ativa de uma célula solar orgânica com o objetivo de se aproximar de uma estrutura dita ideal, representada na Figura 4.4 (c). Esta estrutura se apresenta na forma de uma rede interdigitada de dois compostos D/A, dispostos de forma organizada e com dimensões equivalentes. Desta forma, toda a camada ativa é disposta a uma distância menor que o comprimento de difusão do exciton. Se cada domínio tiver 20 nm de espessura, por exemplo, como apresentado na Figura 4.4 (c), exciton formado terá um caminho livre e certo para serem coletados. As monocamadas próximas dos eletrodos servem para evitar a coleta de cargas pelo eletrodo oposto, como buracos no ânodo e elétrons no cátodo.

### 3.3 – Caracterização do dispositivo fotovoltaico

A fim de extrair e comparar o desempenho fotovoltaico de um dispositivo, alguns parâmetros são importantes de coletar. A partir da medida de densidade de corrente em função da tensão aplicada (características J-V) sob escuro e iluminado, algumas quantidades podem ser obtidas diretamente da curva, como representado na Figura 4.5. Entre elas estão: tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  (OC do inglês *open circuit*), densidade de corrente de curto circuito  $J_{SC}$  (SC do inglês *short circuit*) e o fator de preenchimento FF obtidos pelo produto da tensão máxima  $V_{max}$  e  $J_{max}$ . A partir destes parâmetros obtém-se, por exemplo, o rendimento de conversão energética  $\eta$  (PCE: *Power conversion efficiency*).



**Figura 4. 5:** Curva característica  $J$  versus  $V$  de um dispositivo fotovoltaico no escuro e sob iluminação, apresentando a corrente de curto circuito  $J_{SC}$  e corrente máxima  $J_{max}$ , tensão de circuito aberto  $V_{OC}$  e tensão máxima  $V_{max}$ , assim como o retângulo de potência máxima, representada pelo produto  $V_{max} \times J_{max}$ .

No escuro a célula se comporta como um diodo com uma corrente bem pequena para tensões negativas e uma intensidade que aumenta rapidamente para as tensões positivas. Sob iluminação, uma corrente oposta à corrente do escuro é gerada e a curva é transladada para correntes negativas. A potência elétrica obtida pelo dispositivo é máxima no ponto de funcionamento onde o produto  $J \times V$  é maior, representada pelo retângulo cinza da Figura 4.5.

Diferentes polarizações nos eletrodos originam diferentes regimes de funcionamento. Elétrons e buracos são injetados em um determinado modo no

dispositivo, com uma tensão positiva ou negativa. Em uma tensão negativa, dita polarização inversa, aonde os elétrons vão do ânodo para o cátodo, dificilmente haverá qualquer corrente. Diz-se que a injeção de carga no dispositivo é limitada pelas barreiras energéticas dos materiais que o compõem. Por isso em tensões negativas a corrente é muito baixa ou negligenciável ao passo que para tensões positivas a corrente é bem alta após certo limiar. Ainda para tensões positivas onde a polarização é direta, os elétrons vão do cátodo para o ânodo e encontrarão uma barreira de injeção onde somente quando esta barreira é superada, haverá um fluxo de corrente. Para que ocorra transporte de carga, é necessário compensar o potencial interno do dispositivo, o que só acontece quando existe nivelamento dos níveis de Fermi de ambos os eletrodos. Com este aumento da polarização positiva, o transporte de carga passa a ser suportado pelo campo elétrico em que passando o potencial de arranque, a corrente aumenta exponencialmente e o comportamento elétrico iguala o da retificação de um diodo. Sob iluminação, fôtons são absorvidos, criam-se excitons e são dissociados na interface. O elétron vai para o cátodo e o buraco para o ânodo, criando assim uma corrente inversa, chamada de fotocorrente. <sup>[18]</sup>

**A corrente de curto-circuito  $i_{SC}$ :** a fotocorrente é conhecida como corrente de curto-circuito  $i_{SC}$ , porque existe uma corrente sem qualquer tensão aplicada. Ela depende da capacidade do dispositivo a absorver os fôtons incidentes e a criar cargas, de sua capacidade de transportar cargas até os eletrodos e da eficácia da coleta das cargas. Por consequência, a mobilidade dos portadores e a morfologia da camada ativa influenciam fortemente a  $i_{SC}$ . A respectiva densidade de corrente, representada por  $J$ , é obtida dividindo-se a corrente pela área, dada em  $\text{cm}^2$ .

**A tensão de circuito aberto  $V_{OC}$ :** a tensão de circuito aberto (*open circuit*)  $V_{OC}$ , corresponde à tensão medida assim que nenhuma corrente circula dentro da célula. No caso de mistura de polímero conjugado/fulereno, Sharber e colaboradores<sup>[19]</sup>, demonstraram através do estudo de 26 diferentes células fotovoltaicas de heterojunção, uma dependência linear entre o potencial de oxidação do material doador de elétrons, no caso, polímeros conjugados e a tensão de circuito aberto,  $V_{OC}$  segundo a Equação 4.1 seguinte:

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{e}\right) \times (|E^{HOMO\ d}| - |E^{LUMO\ a}|) - 0,3V \quad (4.1)$$

sendo  $e$  a carga elementar,  $E^{HOMO\ d}$ , o potencial de oxidação do polímero e  $E^{LUMO\ a}$ , o potencial de redução do aceitador, no caso o PCBM. O valor de 0,3V foi determinado empiricamente<sup>3</sup>.

**O fator de forma FF:** dispositivos fotovoltaicos geram energia para tensões entre 0V e  $V_{OC}$  o que corresponde ao quarto quadrante da curva J-V da Figura 4.5. Neste mesmo quadrante, surge o ponto de potência máxima ( $P_{máx}$ ) resultante do produto entre a corrente e a tensão. Um parâmetro que permite avaliar a qualidade de forma de um dispositivo fotovoltaico é o fator de forma (FF) obtido a partir de:

$$FF = \frac{P_{máx}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} = \frac{V_{máx} \cdot i_{máx}}{V_{OC} \cdot i_{SC}} \quad (4.2)$$

Este define a razão entre a potência máxima produzida pelo dispositivo e o limite teórico que este produziria, dado por  $i_{SC} \times V_{OC}$ . O fator de forma é ligado ao número de portadores de carga coletadas nos eletrodos no ponto de funcionamento correspondendo ao máximo da potência. Ele depende fortemente da mobilidade dos portadores e da qualidade da interface.

**O rendimento de conversão energética  $\eta$  (PCE- Power conversion efficiency):** o cálculo da eficiência do dispositivo relaciona a quantidade da potência de luz incidente ( $P_{inc}$ ) face à porcentagem que desta é convertida em potência elétrica no ponto de potência máxima ( $P_{máx}$ ).

$$\eta = \frac{P_{máx}}{P_{inc}} = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (4.3)$$

O rendimento da célula é dependente das condições de medida sob iluminação AM1.5<sup>4</sup>. No laboratório, trabalha-se com um simulador solar, obtido por uma lâmpada

---

<sup>3</sup> Este valor foi deduzido a partir de cálculos sobre os níveis LUMO de polímeros doadores num intervalo de -3 a -4 eV, assumindo que este  $\Delta E$  de 0,3 eV é a diferença entre o LUMO do doador e o LUMO do aceitador, sendo a energia mínima necessária para que ocorra uma eficiente separação de carga.

de xenônio, com um espectro próximo ao da emissão do sol e fornecendo uma potência total incidente de 100 mW/cm<sup>2</sup>, que são as condições padrão AM1.5. Esta potência luminosa corresponde à potência solar recebida através da atmosfera terrestre sob um ângulo de incidência de 48°.

## **4 - Parte experimental**

Após a etapa de síntese dos materiais, que está bem esclarecida no Anexo A, foram caracterizados do ponto de vista de estrutura, propriedades ópticas e posição dos níveis energéticos, os materiais escolhidos para produzir o dispositivo fotovoltaico, diferentemente do restante dos polímeros desta tese que foram sistematicamente caracterizados e apresentados no capítulo 2. O objetivo para tal é apresentar toda a caracterização da camada ativa, produção e caracterização do dispositivo em um só âmbito.

### **4.1 - Condições de medida**

Para os monômeros e os copolímeros, espectros de <sup>1</sup>H RMN e <sup>13</sup>C RMN, foram obtidos em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) a 400MHz usando um espectrômetro Bruker AC400. Ambos apresentam um deslocamento residual a  $\delta$ =7,26 ppm e  $\delta$ = 77,0 ppm respectivamente, como padrões internos. Depois de confirmadas as estruturas por RMN, as massas moleculares dos polímeros escolhidos foram medidas GPC usando THF como solvente e poliestireno como padrão interno num equipamento *Waters 410, Diferencial Refractometer* e uma bomba de vácuo marca *Waters* modelo 510. Voltamogramas cíclicos foram medidos em uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica a 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> em acetonitrila e usando um potenciómetro do tipo EG&G, modelo 273A. Filmes finos de polímero foram depositados sobre um eletrodo de platina a partir da solução em CHCl<sub>3</sub> à temperatura ambiente. Espectro de eletrocromismo foi obtido *insitu* a partir de um filme fino do polímero PTBT depositado por *spin-coating* sobre eletrodo de ITO, usando eletrodo de platina como contra-

---

<sup>4</sup> O termo AM significa massa de ar, que é o efeito da atmosfera sobre a luz solar que a atinge a superfície terrestre. A AM é dada pela relação entre o caminho percorrido pela luz do sol na atmosfera e o caminho mínimo quando o sol está a pino<sup>[20]</sup>.

eletrodo e prata como eletrodo de referência. Espectros de UV-Vis foram adquiridos em solução e em filmes finos a partir de um espectrofotômetro tipo *Hewlett Packard*, modelo 8453. Análises termogravimétricas, TGA foram realizadas sob aproximadamente 10 mg de massa usando um equipamento de análise térmica modelo SDT2960, com análise simultânea de DTA-TGA, feitos com fluxo de nitrogênio aquecendo 10°C por minuto num intervalo de 20-600°C. Medidas de difração de raios X foram realizadas de duas formas: um filme fino depositado sob substrato de vidro e uma massa de aproximadamente 5 mg umedecida com solvente e depositada também sobre substrato de vidro, conhecido como método do pó. O difratograma foi obtido por um difratômetro Inel CP120, usando CuK $\alpha$  como fonte de radiação. Os espectros Raman foram realizados sobre o polímero sólido depositado num substrato de vidro e obtidos por um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis IR2, com um detector CCD conectado a um módulo de refrigeração Peltier. A medida foi realizada à temperatura ambiente usando uma fonte de excitação de He-Ne em um comprimento de onda de 632,8 nm. Espectros de infravermelho foram obtidos por um Perkin-Elmer FTIR 100, usando um cristal de diamante no modo ATR.

#### **4.2 - Caracterização da camada ativa**

O material doador de elétrons da camada ativa consiste de dois copolímeros alcóxi do tipo tiofeno-feníleno constituídos de mesma cadeia lateral. Suas estruturas são mostradas na Tabela 4.1, o PTB-3OBu, poli-1,4 tienil-2,5-bis (2-butóxi-etóxi) benzeno e o PTBT-3OBu, poli- 1,4-bis tienil-2,5-bis (2-butóxi-etóxi) benzeno.

O polímero PTB-3OBu já foi previamente sintetizado <sup>[21]</sup> e exaustivamente caracterizado <sup>[21, 23]</sup>. Uma nova síntese foi realizada para esta tese a fim de explorar, analisar e comparar o desempenho fotovoltaico com o inédito PTBT-3OBu, uma vez que ambos possuem o mesmo tipo de cadeia lateral, mas com cadeias conjugadas diferentes. Para tal, foi necessário caracterizá-lo novamente desde a caracterização do tamanho médio das cadeias de cada polímero até a aplicação nos dispositivos, fazendo sempre uma comparação entre PTB-3OBu e PTBT-3OBu.

Os valores de massa molar ponderal média, numérica, bem como a polidispersividade, obtidas por GPC, utilizando THF como solvente e poliestireno como padrão, estão apresentados na Tabela 4.1. Os detalhes da obtenção destes parâmetros já

foram discutidos no capítulo 2. Os valores encontrados garantem um grau de polimerização para o PTBT-3OBu de 11 unidades conjugadas, totalizando 33 anéis subsequentes, enquanto o PTB-3OBu corresponde a um grau de conjugação de 30 unidades conjugadas e 60 anéis sequenciais. Desta forma, este primeiro apresenta cerca de metade do número de anéis, fazendo com que, estes valores sejam interessantes de analisar do ponto de vista da aplicação em dispositivos.

Pesquisadores têm demonstrado uma clara dependência da mobilidade de cargas sobre o peso molecular, em filmes de polímeros semicondutores. Kline e colaboradores demonstraram através de filmes de politofeno um aumento da mobilidade dos portadores de carga de até quatro ordens de grandeza com o aumento do peso molecular de 3200 para 36000 g.mol<sup>-1</sup>. Esta observação explica a razão dos valores de mobilidade obtidos em diferentes laboratórios variarem tanto, com relação a estes polímeros já bastante estudados e também sugere uma forma de, optimizar primeiramente, o peso molecular dos polímeros conjugados podendo assim conduzir melhoras significativas no desempenho de dispositivos fotovoltaicos. <sup>[24]</sup> Desta forma, tendo em vista os valores dos pesos moleculares dos polímeros analisados PTB-3OBu e PTBT-3OBu, o polímero mais indicado em aplicações fotovoltaicas, apresentando maior peso molecular é o PTB-3OBu.

**Tabela 4. 1:** Apresentação dos valores das massas molares, polidispersividade e grau de conjugação do PTBT-3OBu e do PTB-3OBu.

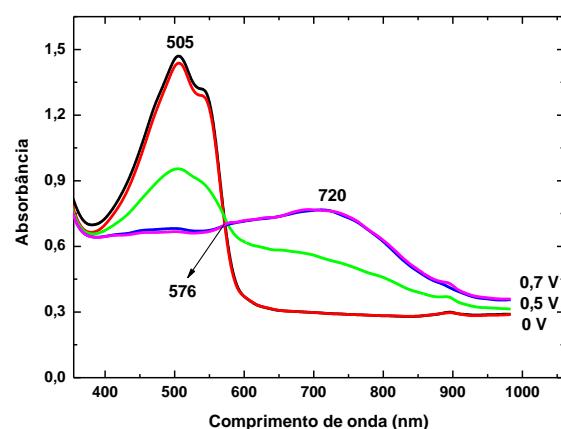
Copolímero	Estrutura	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip (Mw/Mn)	DP <sub>n</sub>
PTB-3OBu		13942	31408	2.25	30
PTBT-3OBu		5681	11252	1.98	11

### 4.3- Propriedades ópticas e eletro-ópticas

#### 4.3.1- Eletrocromismo

Eletrocromismo em polímeros conjugados ocorre através de mudanças no caráter  $\pi$ -eletrônico do polímero conjugado acompanhado pela inserção ou extração

reversível de íons através de um filme polimérico, em consequência da oxidação e redução eletroquímica. <sup>[25]</sup> Os polímeros conjugados no seu estado neutro mostram comportamento semicondutor com energia de *gap* entre o HOMO e o LUMO. Sob dopagem química ou eletroquímica, chamado de *p-doping* para oxidação e *n-doping* para redução, a estrutura de banda do polímero neutro é modificada gerando transições intrabanda de mais baixa energia e criando portadores de carga (pólarons e bipólarons), que são responsáveis pelo aumento da condutividade. Este processo de dopagem e as alterações ópticas resultantes no polímero PTBT estudado, foram ilustrados através de um experimento espectroeletroquímico. O outro polímero estudado PTB já foi analisado através do eletrocromismo e tem comportamento semelhante ao PTBT <sup>[21]</sup>. A partir de uma célula eletroquímica, constituída de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio-NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> em acetonitrila-CH<sub>3</sub>CN anidra, como solução eletrolítica, utilizou-se o esquema de três eletrodos, contendo um filme fino do polímero depositado por *spin-coating* num substrato de ITO (óxido de estanho dopado com índio) que funciona como eletrodo de trabalho, e um fio de platina como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo. Como eletrodo de referência, utilizou-se um fio de prata, também chamado de pseudo-referência ou *quasi-referência* (QRE). A célula eletrolítica é montada dentro de uma cubeta de quartzo a fim de obter as alterações ópticas *in situ* de acordo com a aplicação da tensão (processo de oxidação e redução), ligados a um potenciostato e um espectrofotômetro. Tais alterações são mostradas na Figura 4.6.



**Figura 4. 6:** Espectro de absorção óptica *insitu* de um filme fino de PTBTdepositado sobre ITO, com potenciais aplicados no intervalo de 0-1V, utilizando Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0,1M) em acetonitrila como solução eletrolítica.

O polímero analisado é vermelho no estado neutro e sob oxidação eletroquímica passa à azul escuro. O estado neutro do PTBT tem uma intensa absorção  $\pi-\pi^*$  na região do visível,  $\lambda_{\text{máx}}$  de 505 nm, correspondendo a um *gap* de 2,45 eV. Uma oxidação *p-doping* resulta numa nova banda de absorção em aproximadamente 720 nm, de *gap* reduzido a 1,72 eV, fornecendo outra transição  $\pi-\pi^*$  atribuída aos pôlarons gerados ao longo da cadeia polimérica. No intervalo de comprimento de onda analisado, é apresentado somente um ponto isosbético, em 576 nm, o que demonstra apenas duas bandas de absorção envolvidas. Cada mudança óptica e estrutural é reversível através da dopagem e dedopagem sob vários ciclos de redução/oxidação.

#### 4.3.2- Absorção óptica e fotoluminescência

Sob condições de solução diluída em THF e sob a forma de filmes finos, a Figura 4.7 (a) e (b) apresenta os espectros de absorção e fotoluminescência do copolímero contendo unidades fenílico e tiofeno em sua cadeia principal, PTB-3OBu, assim como do polímero contendo um ciclo a mais de tiofeno, PTBT-3OBu.

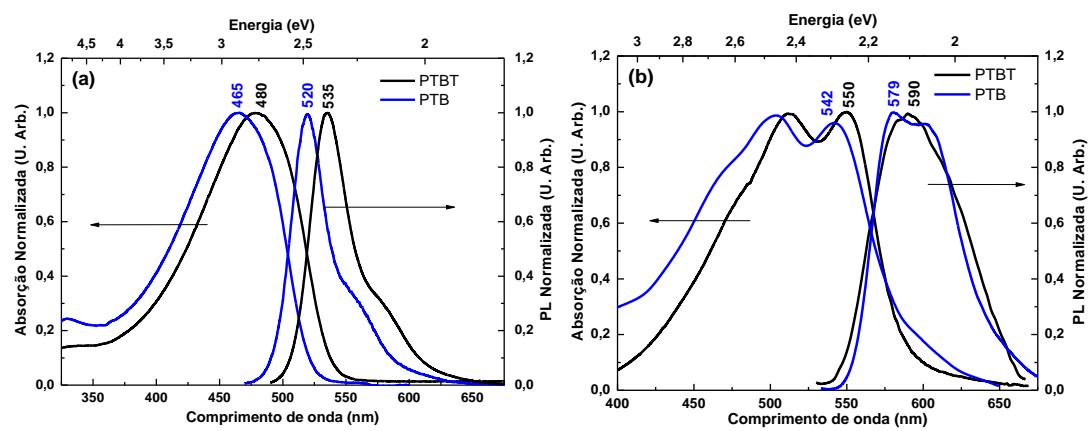
O método usado para calcular a fluorescência quântica<sup>6</sup> foi o baseado no método comparativo de Willians que envolve o uso de duas amostras padrões bem caracterizadas com  $\Phi_F$  conhecidos e mesmo intervalo de absorção e emissão da amostra de eficiência a ser calculada<sup>[26]</sup>. Essencialmente, para soluções que são excitadas em condições idênticas e com mesmo comprimento de onda de excitação, pode-se assumir que absorverão o mesmo número de fôtons. Assim, uma simples razão da intensidade de fluorescência integrada das duas soluções, padrão e amostra, em iguais condições, fornecerá a razão da eficiência quântica. Uma vez conhecido o valor da amostra padrão, se torna trivial calcular a eficiência da amostra desconhecida. A amostra padrão utilizada foi a fluoresceína solubilizada em etanol que apresenta emissão de luz no mesmo intervalo que os copolímeros, de 500 a 600 nm.

A fluorescência quântica<sup>5</sup> em solução ( $\Phi_F$ ) de THF dos dois polímeros foi calculada a partir dos seus espectros de absorção e fluorescência, apresentando 0,66 e

<sup>5</sup> O rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_F$ ) é a relação de fotons absorvidos pelos fôtons emitidos através de fluorescência. Em outras palavras, o rendimento quântico dá a probabilidade de o estado excitado ser desativado por fluorescência em vez de por um outro mecanismo, como o mecanismo não radiativo.

0,79 para PTBT e PTB, respectivamente. Analisando os espectros em solução, a diferença entre PTB-3OBu e PTBT-3OBu foi observada com um deslocamento para o vermelho (*red shift*) de 465 para 480 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a partir do espectro de absorção e um *red shift* de 520 para 535 nm a partir do espectro de fluorescência, em comparação com o copolímero PTB. Todos os espectros, tanto os de absorção quanto os de fluorescência, apresentam mesma forma de linha. Os espectros de fluorescência apresentam perfis bem definidos e semelhantes resoluções vibrônicas, uma vez que a segunda banda gerada nos espectros, transição 0-1, em aproximadamente 560 nm para o PTB e 580 nm para o PTBT, apresenta a mesma intensidade relativa à transição puramente eletrônica 0-0 ( $\lambda_{\text{max}}$ ), demonstrando desta forma, serem idênticos também os processos de acoplamento dos níveis eletrônicos com os níveis vibracionais. Como as cadeias laterais são as mesmas, equivale dizer que as mudanças ocorrentes nos espectros são estritamente devido ao aumento da conjugação da cadeia principal.

A unidade de repetição do copolímero PTBT apresenta um anel tiofênico a mais, ou seja, três anéis por unidade monomérica, o que beneficia a geometria devido à planaridade adquirida com a optimização das interações enxofre-oxigênio. Este arranjo mais planar dos anéis aromáticos na cadeia polimérica explica os menores ângulos de torção adquiridos no copolímero PTBT. Resultados teóricos do ponto de vista de arquitetura molecular destes compostos afirmam que o copolímero PTB assume uma helicoidade consideravelmente maior que as do copolímero PTBT<sup>[27]</sup>.



**Figura 4.7:** Espectros de absorção e fotoluminescência em solução (a) e no estado sólido em (b) dos polímeros PTBT-3OBu e PTB-3OBu.

Filmes dos copolímeros foram produzidos pelo processo *spin coating*, uma vez que a presença de cadeias laterais baseadas em óxido de etileno, sobre unidades fenileno dá a estes copolímeros boa habilidade para formar filmes. O comprimento de onda de absorção em filmes correspondente ao PTBT-3OBu é de 550 nm e para o PTB-3OBu de 542 nm. Estes valores interceptados oferecem 2,25 e 2,29 eV de energia de *gap*, respectivamente aos dois copolímeros. Todos os valores de comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\max}$ ) estão relatados na Tabela 4.2, assim como os valores da energia de *gap* calculada a partir da reta tangente ao espectro de absorção que intercepta a linha de base, como discutido no capítulo 2.

Espectros de absorção e fluorescência no estado sólido apresentam bandas mais largas e menos resolvidas do que aquelas em solução diluída, embora apresentem mesma forma de linha quando comparados entre o PTB-3OBu e PTBT-3OBu. Assim, devido à similaridade espectral, consistido de várias bandas ressonantes, a resolução vibrônica é semelhante, o que se torna também semelhante o acoplamento dos níveis eletrônicos com os vibracionais. O que se pode notar é uma largura de linha mais pronunciada para o PTB-3OBu no espectro de absorção em comparação ao PTBT-3OBu, o que, morfologicamente analisando, uma vez que o sistema PTB é menos planar que o PTBT, esta desordem pode induzir um alargamento no espectro de absorção, resultado este que é amparado pelo analisado na difração de raios-X, que será discutido posteriormente.

A Tabela 4.2 ainda destaca o deslocamento de Stokes (*Stokes shift*) para os espectros de PTB e PTBT. Este pode ser entendido como na absorção óptica em que um espectro óptico correspondente a todos os comprimentos de conjugação presentes no filme, absorve na região do ultravioleta visível; porém, na emissão, somente os maiores comprimentos de conjugação é que emitem nessa região estudada <sup>[28]</sup>. Dentro deste conceito, os dois polímeros PTBT e PTB apresentam valores próximos para este parâmetro, 40 e 37 nm respectivamente. Assim, para os dois copolímeros analisados apresentam os mesmos tipos de mecanismos de emissão.

**Tabela 4. 2:** Propriedades ópticas dos copolímeros PTB-3OBu e PTBT-3OBu.

<b>Copolímero</b>	<b>Absorção</b>		<b>Emissão</b>		<b>Stokes shift (nm)</b>	
	Solução em THF $\lambda_{\max}(\text{nm})$	Filme sobre vidro $\lambda_{\max}(\text{nm})$	Bandgap (eV) $\lambda_{\text{onset}}(\text{nm})$	Solução em THF $\lambda_{\max}(\text{nm})$	Filme sobre vidro $\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\Delta\lambda_{\max}(\text{nm})$
PTBT-3OBu	480	550	2,25	535	590	40
PTB-3OBu	465	542	2,29	520	579	37

Conforme já comentado, ou mesmo analisado através das estruturas dos dois polímeros PTB e PTBT, a única variação é a da cadeia principal, uma vez que eles possuem o mesmo tipo de cadeias laterais. Estudos bibliográficos mostram que para aplicações fotovoltaicas é necessário que o material sofra um maior empacotamento da cadeia principal para que ocorra um melhor rearranjo das cadeias, fornecendo uma maior e mais fácil, difusão de excitons. <sup>[29,30]</sup> Assim, isto é mais evidente para os polímeros que tenham uma maior planaridade da cadeia principal. Do ponto de vista morfológico, o polímero PTBT é o mais indicado uma vez que este possui duas interações S -- O por monômero e consequentemente rigidifica e planariza a cadeia principal em maior proporção que o PTB. Recapitulando, conclui-se que quanto mais planar a molécula, maior será a ordem morfológica e com isto mais fácil será o efeito de migração de carga.

#### 4.3.3- Difração de raios-X

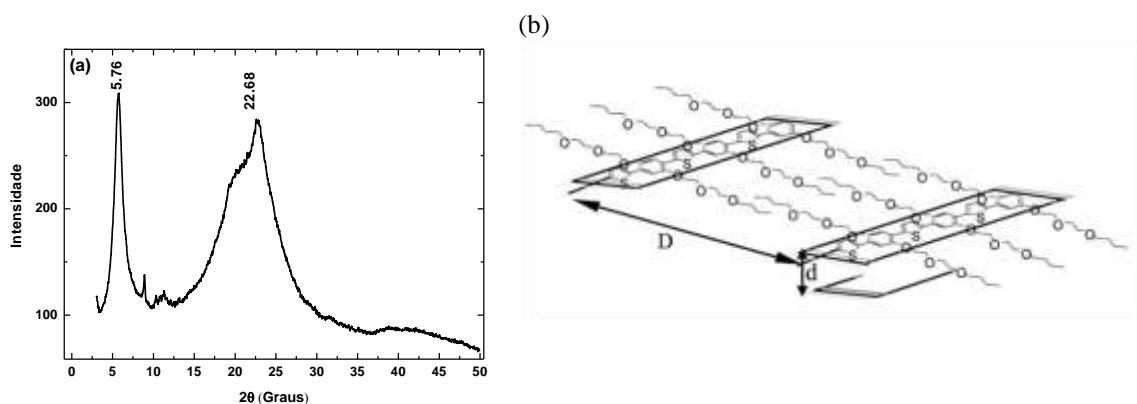
A morfologia de polímeros conjugados tem sido primeiramente analisada através de microscopia de força atômica (AFM) e a estrutura por difração de raios-X (XRD)<sup>6</sup>. Imagens de AFM fornecem dados da superfície morfológica, mas não fornece informação direta sobre o *bulk* ou da região próxima à interface, que é onde ocorre a dissociação das cargas. Além do mais, amostras de polímeros conjugados são sensíveis e maleáveis, e analisadas por AFM devem ser cuidadosamente manuseadas por um

<sup>6</sup> A difração de raios-X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, ou seja,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X.

modo onde não contamine a ponta durante a aquisição das imagens. Em contrapartida, XRD fornece informação sobre o espaçamento e orientação dos planos cristalinos.

Neste sentido, é interessante ressaltar que as propriedades físicas de polímeros conjugados são dependentes da cristalinidade destes materiais. Copolímeros do tipo estudado nesta tese, baseados em PTB, foram analisados por difração de raios-X a fim de determinar se as cadeias laterais de óxido de etileno (3OBu) podem induzir um processo de auto-organização, fornecendo assim uma policristalinidade ao material.<sup>[21]</sup> Raigna e colaboradores verificaram que copolímeros do tipo PTB-3OBu apresentam picos significativos de material amorf, mas em contrapartida, assumindo que os grupos laterais alcóxi (3OBu) são coplanares, estimaram um valor de comprimento destas cadeias de 13 Å, e assim assumiram uma interdigitalização das cadeias laterais do copolímero de aproximadamente 4 Å. Este resultado é corroborado com o encontrado para o polímero PTBT-3OBu, analisado especialmente para esta tese.

A Figura 4.8 (a) mostra um intenso pico de difração do copolímero PTBT-3OBu na região de menores ângulos,  $2\theta = 5,76^\circ$ , associado à distância  $D$  entre as cadeias, que depende do comprimento da cadeia alquílica lateral e de sua interdigitalização. Este valor equivale a uma distância espacial de 15,33 Å, calculada a partir da lei de Bragg. Outro pico, mais largo que o primeiro, surge nas proximidades da intensidade máxima em  $2\theta = 22,68^\circ$  que corresponde a uma distância  $d$  de  $\pi$ -stacking (empilhamento) de 3,8 Å entre as cadeias conjugadas. As distâncias  $D$  e  $d$  podem ser mais bem entendidas através da representação fornecida pela Figura 4.8 (b). Este comportamento, obtido pelo difratograma, similar ao encontrado por Raigna e colaboradores para o PTB-3OBu, devido à sua dispersão, também é indicativo de material amorf.

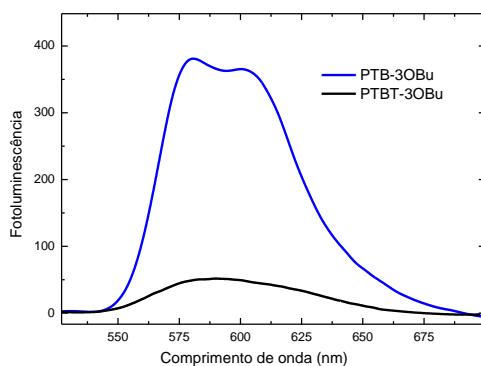


**Figura 4. 8:** Digratograma do PTBT-3OBu em (a) e representação da organização das cadeias poliméricas no PTB-3OBu em (b). Retirado de Silva e colaboradores<sup>[21]</sup>.

Uma vez que o grupo lateral analisado é o mesmo (3OBu) pode-se assumir o mesmo comprimento do grupo lateral, de 13 Å. O valor da distância  $D$  encontrado para o PTBT-3OBu foi de aproximadamente 15 Å, fazendo com que a interdigitalização deste polímero seja de 11 Å, ou seja, 7 Å maior que para o PTB-3OBu. Este resultado correlaciona dois resultados, o de absorção óptica e de fluorescência em filmes. O espectro de absorção óptica para o PTB é ligeiramente mais largo que para o PTBT, o que pode estar diretamente ligado à organização do material na forma de filmes. O PTBT uma vez mais planar, e possuindo um maior valor de interdigitalização das cadeias laterais, apresenta um maior empacotamento das cadeias e consequentemente uma maior organização na forma de filmes. Este resultado para aplicação em células fotovoltaicas é de suma importância, uma vez que a dissociação de cargas pode ser facilitada devido à organização das cadeias.

Ao mesmo tempo, pode-se evidenciar este resultado através da eficiência de emissão deste material no estado sólido. O PTBT-3OBu tem uma péssima emissão no estado sólido, uma vez que nas mesmas condições de medida e mesma espessura da amostra, este apresenta uma supressão da ordem 8 vezes em relação ao PTB-3OBu, como mostrado no espectro da Figura 4.9 onde foi apresentado o espectro sem normalização.

Bai Xu e colaboradores demonstraram a partir do estudo de fotoluminescência em filmes de P3HT que a eficiência quântica de emissão em filmes amorfos é maior do que naqueles que apresentam morfologia semicristalina. <sup>[31]</sup> A eficiência quântica aumenta quando a distância intercadeia é aumentada, ou seja, quando o movimento dos transportadores de cargas intracadeias é dificultado.



**Figura 4.9:** Espectro de fotoluminescência no estado sólido do PTB-3OBu e PTBT-3OBu, obtidos a partir de filmes finos produzidos por *spin-coating*.

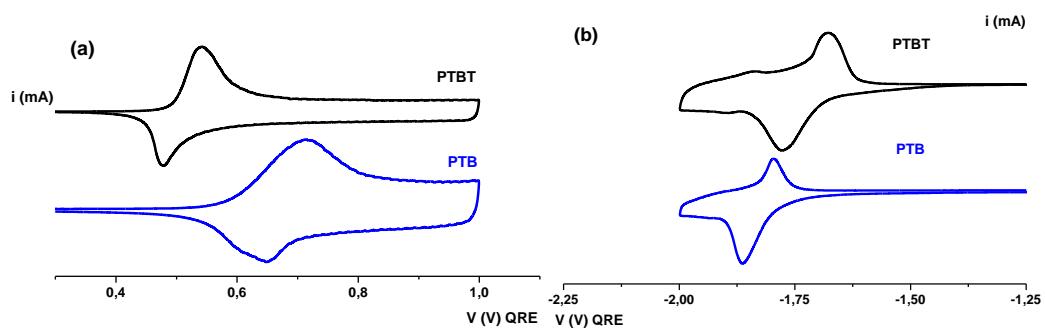
Em casos mais específicos, a fluorescência de cristais perfeitos de polímeros, como no caso do polidiacetileno, pode ser totalmente suprimida. Por este ponto de vista, o copolímero PTBT-3OBu é mais indicado para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

#### **4.3.4- Voltametria cíclica**

Outro parâmetro que pode ser modulado pela estrutura química corresponde à localização dos níveis energéticos. O conhecimento do posicionamento é essencial para a compreensão dos resultados fotovoltaicos. Os potenciais de oxidação e redução dos copolímeros estudados foram obtidos pelo método eletroquímico de voltametria cíclica. As medidas foram realizadas num potenciómetro, sob atmosfera inerte de nitrogênio e numa célula eletroquímica composta de 3 eletrodos, exatamente como apresentado para os outros polímeros do capítulo 2.

Varreduras da parte catódica foram realizadas entre 0 e 1V e da parte anódica entre 0 e -2V. Comportamentos similares para os dois copolímeros foram encontrados, evidenciando em ambas as partes, catódica e anódica, uma reversibilidade que permite determinar os parâmetros das energias de oxidação e redução sob as mesmas condições nos dois materiais. Esta reversibilidade determina a probabilidade do processo de dopagem/desdopagem, ou seja, se o material tem a capacidade de voltar ao mesmo estado físico, com as mesmas propriedades de antes de ser submetido à oxidação ou redução. Este é um ponto favorável destes polímeros de estudo porque nem sempre é possível obter curvas de oxidação e redução em polímeros conjugados e muitas vezes este processo não é reversível.

A análise das curvas indica uma boa estabilidade química, com curvas bem definidas e amostra livre de impurezas como demonstrado na Figura 4.10. Baseado nos resultados de voltametria cíclica, o PTBT-3OBu apresenta  $E_{ox}=0.49V$  e  $E_{red}=-1.67V$ . Para o PTB-3OBu a caracterização eletrônica deste copolímero já foi realizada <sup>[21]</sup>, mas como o polímero sintetizado para esta tese apresenta peso molecular diferente, fez-se necessário caracterizá-lo novamente.



**Figura 4. 10:** Oxidação em (a) e redução em (b) do PTB-3OBu e do PTBT-3OBu.

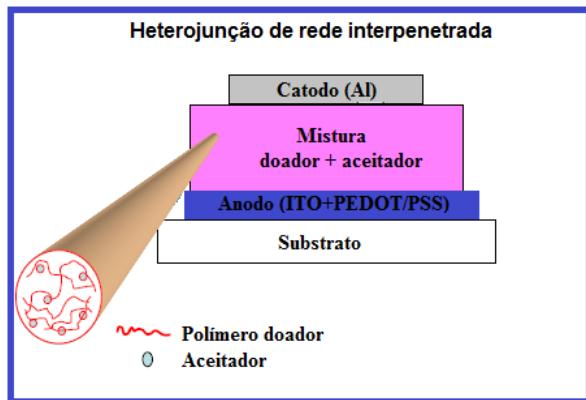
Os níveis correspondentes ao HOMO e LUMO foram calculados usando  $E_{\text{ox}}$  (*onset*) e  $E_{\text{red}}$  (*onset*), através da relação empírica  $E_{\text{HOMO}} = [(E_{\text{ox}} - E_{1/2\text{Fc/Fc}^+}) + 4.44]$  e/ou  $E_{\text{LUMO}} = [(E_{\text{red}} - E_{1/2\text{Fc/Fc}^+}) + 4.44]$ . O ferroceno foi usado como padrão interno, mostrando um pico de oxidação a 0.57V e de redução em 0.47V, o que fornece  $E_{1/2\text{Ferroocene}}$  igual a 0.50V, o qual foi utilizado na equação para  $E_{\text{HOMO}}$  e  $E_{\text{LUMO}}$ . A diferença entre estes níveis de energia pode ser usada para estimar a energia de *gap* eletrônico do material. Os valores encontrados forneceram 2,16 eV para o PTBT-3OBu e 2,37 eV para o PTB-3OBu, valores estes próximos mas diferentes em virtude da técnica utilizada, daqueles obtidos através dos espectros de absorção óptica. Um resumo de todos os valores retirados das curvas de voltametria cíclica se encontra na Tabela 4.3.

**Tabela 4. 3:** Parâmetros obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica.

	Oxidação $E_{\text{onset}}$ (V vs. QRE)	Redução $E_{\text{onset}}$ (V vs. QRE)	$E_{1/2\text{Fc/Fc}^+}$ (V)	HOMO	LUMO	Gap eletrônico (eV)
<b>PTB-3OBu</b>	0,59	-1,78	0,50	-4,52	-2,15	2,37
<b>PTBT-3OBu</b>	0,49	-1,67	0,50	-4,43	-2,27	2,16

#### 4.4- Elaboração dos dispositivos fotovoltaicos

Os dispositivos produzidos para esta tese são baseados na estrutura de heterojunção de rede interpenetrada constituída de substrato de vidro/ITO/PEDOT: PSS/Camada ativa/alumínio, como mostrado na Figura 4.11.



**Figura 4. 11:** Representação da estrutura de heterojunção de rede interpenetrada dos dispositivos fotovoltaicos produzidos. Modificado de Günes e colaboradores.<sup>[4]</sup>

O ITO (óxido de estanho dopado com índio) é utilizado como ânodo. O PEDOT:PSS (poli (3,4-etileno-dióxi-2,4-tiofeno:poli (estireno sulfonado)) é uma camada que permite aumentar a injeção de buracos e diminuir a rugosidade do ITO. A camada ativa é uma blenda ou mistura de um polímero conjugado com o material doador de elétrons, caracterizados previamente, e um aceitador de elétrons, obtida por uma deposição por *spin coating* sobre o PEDOT:PSS. Enfim, o alumínio é depositado por evaporação à vácuo e é utilizado como ânodo. Detalhes da preparação destes dispositivos são vistos adiante.

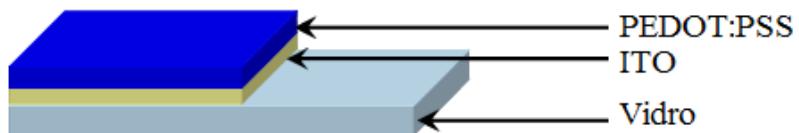
#### 4.4.1- Preparação dos substratos e deposição do PEDOT:PSS

Um substrato de vidro de espessura de 2 mm com uma superfície de 4 cm<sup>2</sup> é recoberto por uma camada transparente de ITO de 110 nm, caracterizada por uma resistência superficial inferior à 20Ω dados pelo fabricante. O ITO é gravado numa parte da superfície de 7 mm de largura e 20mm de comprimento. Este substrato depois de limpo (com álcool isopropílico no ultrassom) e seco é submetido à uma atmosfera de ozônio (O<sub>3</sub>) durante 30 minutos a fim de eliminar todo traço de contaminante orgânico e de tornar a superfície hidrofílica, melhorando a adsorção do PEDOT: PSS.

Pesquisadores discutem que este tipo de tratamento não afeta a função trabalho do ITO e PEDOT:PSS, alterando o desempenho do dispositivo. Ao contrário disto, Lee e colaboradores revelaram que a função trabalho pode alterar até 0,25 eV após irradiação por uma hora de UV ozônio. Usando também PEDOT:PSS como camada injetora de buracos, as células solares produzidas mostraram um significante aumento

na eficiência de conversão que passou de 3,05 para 3,50%. Esta importante mudança é atribuída menor resistência em série dos dispositivos. Houve também um aumento na corrente de curto circuito destes dispositivos em decorrência do aumento da função trabalho dos filmes de PEDOT:PSS, atribuindo uma maior eficiência da injeção de buracos. <sup>[32]</sup>

Antes de depositar o PEDOT:PSS, a solução é filtrada em membrana de nylon de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Com o auxílio de uma micropipeta, 0,6 $\mu\text{L}$  da solução filtrada foi depositada por *spin coating* a uma velocidade de 1500 rpm durante 3 minutos. Tempo e velocidade foram padronizados para uma camada de espessura de aproximadamente 40nm. Parte do PEDOT: PSS foi removido com uma haste flexível embebido em água da superfície do ITO gravado, como mostrado na Figura 4.12.



**Figura 4. 12:** Etapa de deposição, gravação e tratamento térmico do PEDOT:PSS.

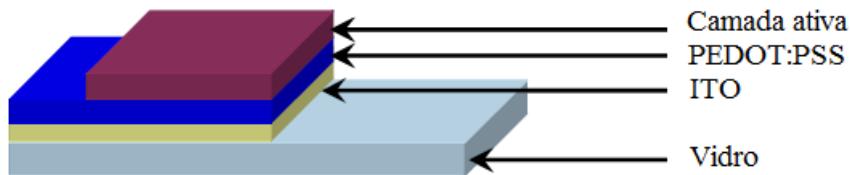
A secagem e tratamento térmico (*annealing*) foi realizado durante 30 minutos numa estufa à vácuo sob uma temperatura de 120°C. Após todo esse procedimento, os substratos foram levados ao sistema de atmosfera inerte (nitrogênio) e ambiente controlado da *glove box*. Dentro desse sistema, os substratos são resubmetidos a uma temperatura de 100°C por cinco minutos para que todo traço de vapor d'água ou solvente fosse eliminado.

#### 4.4.2- Deposição da camada ativa

A camada ativa é composta por uma mistura de dois materiais: o polímero doador de elétrons e o derivado de fulereno, o C<sub>60</sub>-PCBM (do inglês *Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester*), aceitador de elétrons, obtido comercialmente pela Aldrich. A molécula de C<sub>60</sub> é um dos materiais mais utilizados como camada aceitadora em um dispositivo formado por uma heterojunção. Essa molécula tem um alto valor de eletroafinidade, por isso a sua utilização como material aceitador de elétrons, e também possui uma condutividade, da ordem de 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Foi encontrado que a transferência de elétrons de polímeros conjugados para o C<sub>60</sub> ocorre na ordem de picosegundos,

enquanto que a recombinação radiativa é da ordem de nanosegundos. Além disso, é capaz de aceitar 6 elétrons de uma só vez. Tudo isso faz dos fulerenos ótimos componentes em dispositivos fotovoltaicos. <sup>[19]</sup>

As misturas do material aceitador com o doador foram solubilizados em *o*-DCB (orto-diclorobenzeno) e CHCl<sub>3</sub> (clorofórmio) dentro de ambiente controlado por 24 horas. Para aqueles solubilizados em *o*-DCB, adicionou-se um aquecimento de 60°C para melhor solubilização e homogeneização. As soluções foram depositadas num volume de 180μL sobre os substratos por *spin coating* em duas etapas: uma para a formação do filme numa velocidade 1250 rpm durante 2 minutos e em seguida uma secagem de aproximadamente 2000rpm. Com o auxílio de um cotonete embebido em *o*-DCB, parte da camada ativa foi retirada nos dois lados do substrato como indicado na Figura 4.13. Desta forma a deposição do cátodo foi feita sobre o vidro e sobre o ânodo de PEDOT:PSS.



**Figura 4. 13:** Etapa de deposição da camada ativa.

Tendo em vista as dificuldades encontradas para solubilização dos polímeros em *o*-DCB (tendência à agregação) foi usado também o CHCl<sub>3</sub>, sem acréscimo de temperatura, uma vez que este é um solvente volátil e poderia alterar a concentração. A concentração total da camada ativa, polímero/PCBM de polímero foi variada entre 20 e 40 mg/mL de modo a obter uma espessura de camada ativa da ordem de centenas de nanômetros. Foi variada também a proporção de polímero/PCBM, de modo a obter razões de 1:1 e 1:3, baseado no gradual aumento da mobilidade de elétrons com o aumento da concentração de fulereno. <sup>[33]</sup>

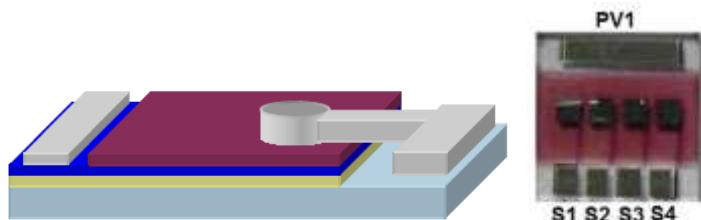
Para o caso de misturas entre doador/aceitador, a morfologia dos filmes é bastante difícil de controlar, uma vez que este parâmetro depende de diversos outros. Primeiro, devido à composição dos constituintes serem de naturezas diferentes e seu comportamento também ser independente um do outro, o que conduz a estruturas completamente aleatórias. Dentro deste contexto, assim que a camada ativa é

depositada, uma forma de se obter uma deposição mais homogênea diminuindo os efeitos de agregação de C<sub>60</sub> e rearranjo das cadeias poliméricas é submetê-lo a um processo de tratamento térmico (*thermal annealing*). Neste sentido, o tratamento térmico promove um aumento na cristalinidade de polímeros, tendo sido estudado por Berggren e colaboradores em derivados de politiofenos.<sup>[34]</sup> Nestes polímeros, este tratamento térmico torna-se imperativamente dependente já que influencia fortemente na autorganização das cadeias e em suas correspondentes propriedades ópticas e elétricas, aumentando assim o desempenho do dispositivo fotovoltaico.<sup>[35]</sup>

É importante salientar que este tratamento pode ser realizado tanto após deposição da camada ativa, pré-tratamento, quanto após a deposição do cátodo, pós-tratamento. Os dispositivos apresentados para esta tese à base de PTB e PTBT não passaram por tratamento térmico em virtude do tempo escasso de preparação.

#### 4.4.3- Deposição do cátodo

A última etapa consiste na deposição do eletrodo de alumínio. O metal é depositado por evaporação à vácuo (10<sup>-7</sup> mbar) usando uma máscara previamente elaborada. A espessura dessa camada é de 120 nm. Finalmente, foram obtidos quatro diodos de 9 mm<sup>2</sup> de superfície por substrato. A estrutura da célula obtida é mostrada na Figura 4.14.



**Figura 4. 14:** Estrutura da célula fotovoltaica obtida. A deposição da camada de alumínio é mostrada à esquerda e a estrutura como um todo no substrato e suas descrições à direita.

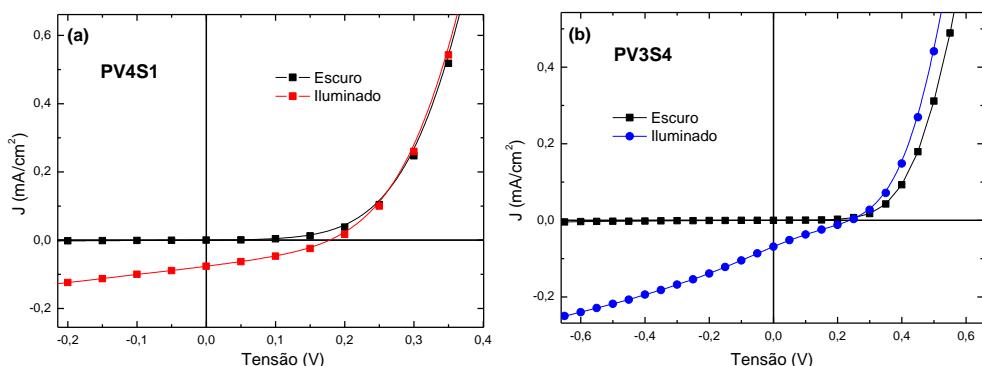
Cada célula é nomeada PV, abreviação de *photovoltaic*, com um número representando o tipo de célula preparada. Todas PVs contêm quatro superfícies representadas por S, ou seja, quatro células menores onde serão coletados os parâmetros fotovoltaicos em cada uma e posteriormente obtido uma média, representando um valor único para cada PV. O plano de manipulação com os detalhes de cada célula preparada podem ser visualizados no Anexo C.

## 4.5- Caracterização dos dispositivos

### 4.5.1- Curvas JxV

A parte de elaboração dos dispositivos; ou seja, à sua caracterização elétrica é realizada dentro da *glove box*. As características de corrente-tensão foram medidas com a ajuda de um analisador de componentes elétricos, Agilent HP-4155B, sob escuro e iluminação policromática. Para as medidas sob iluminação, foi necessário o uso de um simulador solar, Oriel 150W, equipado de uma lâmpada de xenônio com uma potência de 150W e de um filtro óptico. Este simulador, colocado de fora da *glove box*, ilumina as amostras do lado do ITO através de uma janela de quartzo. A distribuição espectral do feixe luminoso incidente é próximo do espectro solar por uma massa de ar AM1.5. A calibração da potência luminosa à 100 mW/cm<sup>2</sup> é realizada com a ajuda de um medidor de potências.

A fim de extrair o desempenho elétrico de uma célula fotovoltaica foi medida a evolução da densidade de corrente em função da tensão aplicada no escuro e sob iluminação. A Figura 4.15 (a) e (b) mostra a curva *J-V* para duas células representativas PV3S4 e PV4S1; as siglas PV e S são representadas na Figura 4.14. No escuro a célula comporta como um diodo com uma densidade de corrente próxima de zero para tensões negativas e uma intensidade que aumenta rapidamente para tensões positivas. Sob iluminação, uma densidade de corrente oposta àquela sob escuro é gerada e translada a curva para valores negativos. A potência elétrica emitida pelo dispositivo é máxima no ponto de funcionamento pelo qual o produto *JxV* é máximo.



**Figura 4. 15:** Características de corrente-tensão J-V de duas células, PV4S1 em (a) e PV3S4 em (b), no escuro e sob iluminação.

Um resumo com os parâmetros elétricos das curvas das melhores células obtidas é mostrado nas Tabelas 4.4 e 4.5 que se seguem. As características dos dispositivos produzidos são marcadas por um valor médio de  $V_{OC}$  relativamente alto de 0,52 e 0,31, para as melhores células produzidas de PTB como mostrado na Tabela 4 e Tabela 5. Estes valores são significantes quando se compara com a referência de dispositivos de P3HT: PCBM ( $V_{OC} \sim 0,6V$ ) e se correlaciona com a posição do HOMO destes polímeros corroborando a relação linear entre  $V_{OC}$  e o doador de elétrons. <sup>[19,36]</sup>

**Tabela 4. 4:** Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTB: C<sub>60</sub>-PCBM a uma concentração total de 40mg/mL solubilizados em *o*-DCB.

Referência	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PEC (%)
<b>PV7-S1</b>	0,57	1,31	42,42	0,32
<b>PV7-S2</b>	0,57	2,23	42,46	0,54
<b>PV7-S3</b>	0,35	2,14	32,55	0,24
<b>PV7-S4</b>	0,59	1,46	41,39	0,36
<b>Média</b>	<b>0,52</b>	<b>1,79</b>	<b>39,71</b>	<b>0,36</b>

**Tabela 4. 5:** Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTB: C<sub>60</sub>-PCBM a uma concentração total de 40mg/mL solubilizados em *o*-DCB + 0,25mL de CHCl<sub>3</sub>.

Referência	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PEC (%)
<b>PV8-S1</b>	0,53	1,00	42,25	0,22
<b>PV8-S2</b>	0,54	1,43	43,61	0,33
<b>PV8-S3</b>	0,45	1,31	44,27	0,26
<b>PV8-S4</b>	0,48	1,00	37,21	0,18
<b>Média</b>	<b>0,50</b>	<b>1,19</b>	<b>41,84</b>	<b>0,25</b>

A corrente de curto circuito (*short circuit*)  $I_{SC}$ , ou a densidade de corrente de curto circuito  $J_{SC}$ , parametrizado pela geometria da célula, apresentaram um baixo valor de  $J_{SC}$  como mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2, o que pode ser explicado pela morfologia e grande espessura da camada ativa (150-200nm), o que dificulta a mobilidade dos portadores. A espessura pode ser controlada pelos parâmetros do *spin-coating* ou até mesmo pela diminuição da concentração total da blenda, o que foi claramente visto na diminuição do valor de  $J_{SC}$  na célula de maior concentração (40mg/mL). Essa mesma

célula apresentou uma maior espessura o que pode levar a uma forte probabilidade de formar agregados no interior da camada ativa.

O rendimento de conversão energética de uma célula fotovoltaica, PCE (*Power conversion efficiency*) encontrados para as células apresentadas foram de 0,36 e 0,25. Esses baixos valores de rendimento já foram justificados pelos valores apresentados dos outros parâmetros.

Para o bom funcionamento de uma célula fotovoltaica, a mobilidade de portadores de carga deve ser suficientemente elevada e equilibrada dentro de cada domínio. Para uma espessura de uma centena de nanômetros, a camada ativa necessita absorver um número essencial de fôtons, uma mobilidade de carga da ordem de  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  é suficiente para um bom transporte de carga. Mas como boa parte dos polímeros são amorfos e pouco organizados, sua mobilidade é inferior a  $10^{-4}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o que limita o bom desempenho da célula.

A mobilidade em polímeros pode ser modificada pela optimização ou modificação nos parâmetros estruturais do polímero. O PTBT é modificado estruturalmente com adição de outro anel tiofênico na cadeia principal o que lhe confere uma maior planarização em relação ao PTB graças ao aumento de uma interação enxofre- oxigênio (S-O) a mais. Essa planarização pode interagir por  $\pi$ -stacking, o que causa uma grande delocalização dos elétrons  $\pi$  e reduz a energia de *gap* do polímero. De fato, o *gap* do material foi reduzido, mas ao contrário do que se pensava, esse polímero PTBT apresentou um rendimento mais baixo em relação ao PTB. Isso pode ser explicado pela perda energética causada pelo valor mais baixo, ou menos profundo, do HOMO. Em outras palavras, quanto mais próximo o HOMO do material doador estiver do HOMO do aceitador, no caso o PCBM, menor serão as perdas energéticas.

A Tabela 4.3 mostra os valores do *bandgap*, o comprimento de onda máximo de absorção óptica e os valores da posição do HOMO e LUMO (obtidos por voltametria cíclica) dos dois polímeros PTB e PTBT.

A Tabela 4.6 mostra o desempenho do melhor dispositivo realizado pelo polímero PTBT. Em relação ao PTB, todos os parâmetros obtidos foram menores para o polímero PTBT. A relação da tensão de circuito aberto mostrada pela Equação 4.1 evidencia uma direta dependência deste parâmetro com o HOMO do material doador, o que quer dizer que quanto maior o valor do HOMO em módulo, maior o  $V_{OC}$  e consequentemente um maior rendimento de conversão energética da célula fotovoltaica.

Outro fator importante para tais valores foi a má solubilização ou percolação do PTBT com o PCBM no solvente *o*-DCB. É evidente que uma boa solubilidade do polímero na camada ativa facilita a organização e a sua interação com o material aceitador na blenda e é crucial para a geração e o transporte de cargas<sup>[37]</sup>. Na prática, a deposição por *spin-coating* da camada ativa, constitui uma mistura imiscível do material doador e do aceitador, não necessariamente como uma separação de fase imiscível bem controlada. Em outras palavras, o tempo de formação do filme é bastante curto para permitir uma boa organização intermolecular no interior dos materiais. O controle da morfologia da camada ativa é indispensável para assegurar uma boa dissociação de excitons e um bom transporte de cargas.

**Tabela 4. 6:** Desempenho do dispositivo obtido com uma razão de 1:1 da blenda de PTBT: C<sub>60</sub>-PCBM a uma concentração total de 20mg/mL solubilizados em CHCl<sub>3</sub>.

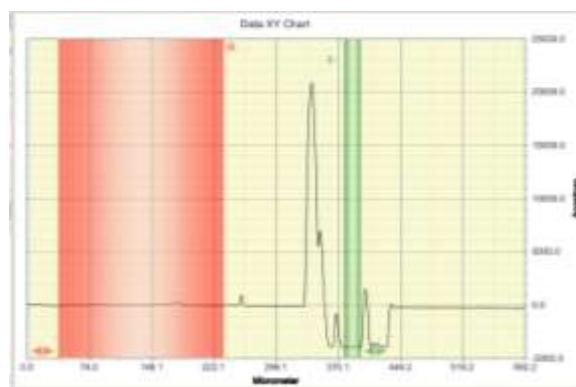
Referência	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PEC (%)
<b>PV1-S1</b>	0,31	1,17	31,54	0,11
<b>PV1-S2</b>	0,31	0,98	31,57	0,10
<b>PV1-S3</b>	0,31	1,06	30,88	0,10
<b>PV1-S4</b>	0,32	1,02	31,47	0,10
<b>Média</b>	<b>0,31</b>	<b>1,06</b>	<b>31,37</b>	<b>0,10</b>

Outro ponto importante discutido na literatura é sobre a dependência da mobilidade de portadores com a massa molecular do polímero. Além dos efeitos ópticos, há um importante aumento na mobilidade como foi demonstrado por Kline e colaboradores<sup>[38]</sup>. Eles demonstraram por difração de raios-X, uma melhor estruturação do P3HT de mais alta massa molecular resultando em uma mobilidade de buracos mais elevada. De acordo com a Tabela 4.3, a massa molecular do polímero PTBT é quase 3 vezes menor do que o polímero P3HT, o que mostra a aptidão do menor polímero ser menos eficiente no caso de aplicação de célula solar.

#### 4.5.2- Efeitos da Espessura

O equipamento para medida de espessuras é o perfilômetro que utiliza uma ponta de prova da ordem de micrômetros de raio. O procedimento para a medida

consiste em riscar o filme e fazer a ponta do perfilômetro percorrer aproximadamente 500 nm na direção transversal ao risco. Mede-se então a diferença de altura entre um ponto de referência na superfície do filme e o fundo do vale produzido pelo risco. Este procedimento é realizado em diferentes regiões da amostra, para que se obtenha um valor médio da superfície do filme. A Figura 4.16 apresenta um exemplo, calculado para um filme de PTBT-3OBu.



**Figura 4. 16:** Perfil da espessura de um filme de PTBT-3OBu, apresentando espessura média de 150nm. O valor pode ser calculado a partir da diferença do sulco produzido na região verde e a parte plana representada em vermelho.

Entretanto quando um polímero é utilizado como camada intermediária alguns aspectos devem ser levados em conta. Camadas muito espessas comprometem a fotogeração de cargas devido ao efeito de filtro, ou seja, um efeito indesejado na produção de dispositivos fotovoltaicos que faz com que haja absorção de luz fora da região onde a maioria dos éxcitons é formada. Além disso, o transporte das cargas fotogeradas até os eletrodos é prejudicado. Como comentado anteriormente, a deposição da camada ativa também não pode ser muito fina, a ponto de apresentar curto-circuito e não haver absorção. Uns dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência das células apresentadas estão estritamente ligados com os valores de espessura de cada dispositivo produzido. A Tabela 4.7 resume os valores das espessuras de cada filme.

**Tabela 4. 7:** Valores da espessura de cada dispositivo produzido.

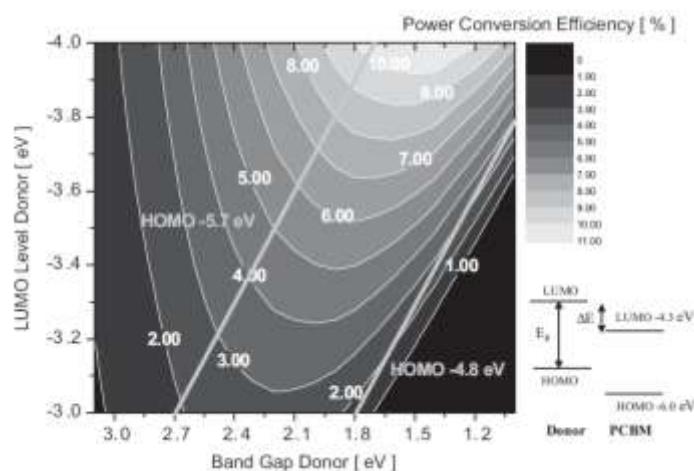
Célula - PV	Espessura Média (nm)	Célula - PV	Espessura Média (nm)
PV1	250	PV6	110
PV2	280	PV7	150
PV3*	120	PV8	150
PV4	150	PV9	300
PV5	250	PV10	280

\*Apresentou maior rugosidade devido à má solubilização do material em o-DCB.

Os dispositivos que apresentaram os maiores valores em conversão energética, o PV7 e PV8, com 0,36 e 0,25 %, respectivamente, foram aqueles nos quais a espessura da camada polimérica era mais fina ou menos espessa. Isto causou uma ineficiência da célula uma vez que o transporte de cargas ficou prejudicado. O comprimento de difusão do exciton em polímeros conjugados é muito pequeno, da ordem de 20 nm, sendo assim, a espessura da camada polimérica dever ser da ordem de dezenas de nanômetros. Outro fator relevante foi devido à má solubilização do PTBT-3OBu em *o*-DCB, o que prejudicou o desempenho deste polímero para o rendimento da célula fotovoltaica, e que não permitiu uma aplicação satisfatória frente à sua capacidade.

#### 4.5.3- Perspectivas para melhorar a desempenho fotovoltaico

O recorde em eficiência de conversão de energia em células fotovoltaicas baseia-se numa célula de heterojunção que apresentou 10% de conversão. Isto foi alcançado através da análise realizada no material doador, como mostrado na Figura 4.17. Scharber e colaboradores <sup>[19]</sup>, optimizando parâmetros como a tensão de circuito aberto, dizem que um máximo de eficiência pode ser alcançado com materiais de menor *bandgap* e reduzindo as perdas energéticas com o controle dos níveis de energia. Além disso, reduzindo a diferença entre o LUMO do material doador e do aceitador (fazendo com que se desenvolvam materiais com menor perda energética), a eficiência na conversão de energia em células de heterojunção seja optimizada.



**Figura 4. 17:** Plote da eficiência de conversão energética, representada pelos contornos de linhas e cores em função do *bandgap* e posição do LUMO do polímero doador de elétrons e acordo com o modelo de Scharber e colaboradores. Linhas transversais começando em 2,7 eV e 1,8eV indicam os níveis HOMO de -5,7eV e -4,8eV, respectivamente. Um diagrama esquemático do sistema doador/PCBM com energia de *bandgap* Eg e diferença de energia  $\Delta E$ . Retirado de Scharber e colaboradores <sup>[19]</sup>.

Em resumo, em busca da optimização dos parâmetros das células fotovoltaicas se faz necessário:

- Criar estruturas mais ordenadas com espessuras apropriadas da ordem de dezenas de nanômetros.
- Desenvolver polímeros com energias de *gap* menores, de aproximadamente 1 eV, obtendo assim maiores coeficientes de absorção, gerando mobilidades de cargas mais altas.
- Minimizar a energia perdida na interface doador/aceitador, trabalhando em nível de engenharia molecular para controlar os níveis energéticos dos materiais.

Progressos nestes pontos são necessários para fornecer maiores eficiências de células menos onerosas e de fonte de energia limpa.

## **5- Conclusão**

Neste capítulo foram apresentadas as características elétricas dos dispositivos fotovoltaicos produzidos a partir dos copolímeros sintetizados e caracterizados para esta tese. Foi tentado, dentro da medida do possível de obter uma aplicação para os polímeros sintetizados. Assim, a elaboração de células fotovoltaicas rendeu para alguns polímeros, potenciais interessantes para este tipo de aplicação.

Dentre as numerosas soluções que se tem em vista para melhorar o desempenho de uma célula, as equipes de pesquisa trabalham em paralelo sobre os métodos químicos (ligados às estruturas dos materiais), físico-químicos (ligados à aplicação destes materiais) e físicos (ligados à elaboração do dispositivo). Pelas numerosas ferramentas de química sintética é possível desenvolver muitos materiais funcionais que podem responder os problemas bem particulares da orgânica fotovoltaica. Cada método tem suas vantagens e seus inconvenientes. Pelos testes realizados, foi mostrado que a espessura da camada ativa é dependente da concentração do polímero, assim como da concentração total em solução. Os parâmetros do *spin-coating* também podem ser variados a fim de manter o controle da espessura. Estudando

a mistura de PTB/ PCBM e PTBT/ PCBM pôde-se correlacionar o valor do HOMO do polímero e da tensão de circuito aberto em adequação ao modelo de Sharber e colaboradores; a importância da massa molecular, da mobilidade dos portadores e do valor da corrente de curto circuito.

É visto que os polímeros apresentados têm um potencial interessante para aplicação fotovoltaica, e ao mesmo tempo todo esse estudo demonstra a importância da optimização dos parâmetros físico-químicos para o bom desempenho destes dispositivos.

## 6- Referências

- [1] Shirakawa, H, E J Louis, A G MacDiarmid, C K Chiang, and A J Heeger. “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>.” *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* 16 (16): 578–580 (1977).
- [2] Rocha-filho, Romeu C. “Nobel 2000: Descoberta e Aplicações.” *Química Nova na Escola* (12): 11-14 (2000).
- [3] Nunzi, Jean-michel. “Molecular Photonics: Materials, Physics and Devices Organic Photovoltaic Materials and Devices” 3: 523–542 (2002).
- [4] Günes, Serap, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci. “Conjugated Polymer-based Organic Solar Cells.” *Chemical Reviews* 107 (4) (April): 1324–38 (2007).
- [5] Chidichimo, G, and L Filippelli. “Organic Solar Cells: Problems and Perspectives.” *International Journal of Photoenergy* 2010: 1–12 (2010).
- [6] Harrison, M G, J Gru, and G C W Spencer. “Analysis of the Photocurrent Action Spectra of MEH-PPV Polymer Photodiodes.” *Physical Review B* 55 (12): 7831–7849 (1997).
- [7] Brabec, Christoph J. “Organic Photovoltaics: Technology and Market.” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83 (2-3): 273–292 (2004).
- [8] Blom, P. W. M., V. D. Mihailetti, L. J. a. Koster, and D. E. Markov. “Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells.” *Advanced Materials* 19 (12) (June 18): 1551–1566 (2007).
- [9] Yu, G., J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and a. J. Heeger. “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.” *Science* 270 (5243) (December 15): 1789–1791 (1995).
- [10] Macedo, Andreia G., Cleber F. N. Marchiori, Isabel R. Grova, Leni Akcelrud, Marlus Koehler, and Lucimara S. Roman. “Hole Mobility Effect in the Efficiency of Bilayer Heterojunction polymer/C[60] Photovoltaic Cells.” *Applied Physics Letters* 98 (25): 253501 (2011).
- [11] Coakley, Kevin M., and Michael D. McGehee. “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells.” *Chemistry of Materials* 16 (23) (November): 4533–4542 (2004).
- [12] Kroon, Renee, Martijn Lenes, J A N C Hummelen, Paul W M Blom, and Bert D E Boer. Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells ( Polymer Material Development in the Last 5 Years ). *Polymer Reviews*, 48:531–582 (2008).
- [13] Jean Luc Brédas, Jérôme Cornil, Alan J. Heeger. “The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers”. *Advanced Materials*, 8: 447-452 (1996).

- [14] Biniek, Laure. Thèse “Polymères Semi-conducteurs à Faible Largeur De Bande Interdite: De La Synthèse Au Dispositif Photovoltaïque Organique.” l’Université de Strasbourg (2010).
- [15] Sariciftci, N S, L Smilowitz, a J Heeger, and F Wudl. “Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene.” *Science (New York, N.Y.)* 258 (5087) (November 27): 1474–6 (1992).
- [16] Tang, C. W. “Two-layer Organic Photovoltaic Cell.” *Applied Physics Letters* 48 (2): 183 (1986).
- [17] Yu, G., J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and a. J. Heeger. “Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.” *Science* 270 (5243) (December 15): 1789–1791 (1995).
- [18] Bredas, Jean-Luc, and James R Durrant. “Organic Photovoltaics.” The Royal Society of Chemistry, *Energy & Environmental Science*, 2: 241–332 (2009).
- [19] Scharber, M. C., D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, a. J. Heeger, and C. J. Brabec. “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency.” *Advanced Materials* 18 (6) (March 17): 789–794 (2006).
- [20] Kazmerski, L. “Photovoltaics: A Review of Cell and Module Technologies.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 1 (1-2): 71–170 (1997).
- [21] Silva, Raigna A, Mohammed Bouachrine, Jean-pierre Le, and J E Moreau. “Synthesis and Characterization of Thienylene – Phenylene Copolymers with Oligo (Ethylene Oxide ) Side Chains 14: 3043–3050 (2004).
- [22] Silva, R. a., L. a. Cury, P. S. S. Guimarães, Alexandre Marletta, F. Serein-Spirau, M. Bouachrine, J. J. E. Moreau, and J.-P. Lère-Porte. “Exchange with Temperature of the Electron-vibrational Mode Interaction Between Thienylene-phenylene Copolymer Rings.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48 (9) (May 1): 964–971 (2010).
- [23] Silva, R.a., L.a. Cury, a. Marletta, P.S.S. Guimarães, M. Bouachrine, J.-P. Lère-Porte, J.E. Moreau, and F. Serein-Spirau. “Absorption and Photoluminescence of a New Thienylene–phenylene Copolymer.” *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (32-35) (September): 3685–3688 (2006).
- [24] Kline, R J, M D McGehee, E N Kadnikova, J Liu, and J M J Fréchet. “Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight.” *Advanced Materials* 15 (18): 1519–1522 (2003).
- [25] Argun, Avni A, Pierre-Henri Aubert, Barry C Thompson, Irina Schwendeman, Carleton L Gaupp, Jungseek Hwang, Nicholas J Pinto, David B Tanner, Alan G MacDiarmid, and John R Reynolds. “Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices.” *Chemistry of Materials* 16 (23): 4401–4412 (2004).

- [26] Williams, Alun T Rhys, Stephen A Winfield, and James N Miller. “Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-controlled Luminescence Spectrometer.” *The Analyst* 108 (1290): 1067 (1983).
- [27] Silva, Hugo Santos. Dissertação “Transporte Eletrônico Em Sistemas Semicondutores Orgânicos Emissores De Luz”. Universidade Federal de Uberlândia 2012.
- [28] Bernard Valeur. Livro *Molecular Fluorescence Principles and Applications* 2001.
- [29] Topham, Paul D, Andrew J Parnell, and Roger C Hiorns. “Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49 (16): 1131–1156 (2011).
- [30] Sirringhaus, H, P J Brown, R H Friend, M M Nielsen, K Bechgaard, B M W Langeveld-Voss, A J H Spiering, et al. “Two-dimensional Charge Transport in Self-organized, High-mobility Conjugated Polymers.” *Nature* 401 (6754): 685–688 (1999).
- [31] Xu, Bai, Jimmy Lowe, and Steven Holdcroft. “Non-radiative Decay Channels in Poly(3-hexylthiophene) and Poly(3-dodecylthiophene) and How to Control Them by Molecular Engineering.” *Thin Solid Films* 243 (1-2) (May): 638–642 (1994).
- [32] Lee, Hang Ken, Jai-Kyeong Kim, and O. Ok Park. “Effects of UV Light-irradiated Buffer Layer on the Performance of Polymer Solar Cells.” *Organic Electronics* 10 (8) (December): 1641–1644 (2009).
- [33] Mihailetchi, V.D., J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.a.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, and M.M. Wienk. “Electron Transport in a Methanofullerene.” *Advanced Functional Materials* 13 (1) (January 16): 43–46 (2003).
- [34] Berggren, M., G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, and T. Hjertberg.. “Thermal Control of Near-infrared and Visible Electroluminescence in Alkyl-phenyl Substituted Polythiophenes.” *Applied Physics Letters* 65 (12): 1489 (1994).
- [35] Yu, Chao-Ying, Chih-Ping Chen, Shu-Hua Chan, Gue-Wuu Hwang, and Ching Ting. “Thiophene/Phenylene/Thiophene-Based Low-Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Near-Infrared Photovoltaic Applications.” *Chemistry of Materials* 21 (14) (July 28): 3262–3269 (2009).
- [36] Dennler, G., M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C. J. Brabec. “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells?Towards 15 % Energy-Conversion Efficiency.” *Advanced Materials* 20 (3) (February 4): 579–583 (2008).
- [37] Shaheen, Sean E, Christoph J Brabec, N Serdar Sariciftci, Franz Padinger, Thomas Fromherz, and Jan C Hummelen. “2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells.” *Applied Physics Letters* 78 (6): 841 (2001).
- [38] Kline, R Joseph, Michael D Mcgehee, Ekaterina N Kadnikova, Jinsong Liu, Jean M J Fre, and Michael F Toney. “Dependence of Regioregular Poly ( 3-hexylthiophene ) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight”: 3312–3319 (2005).

## Conclusão geral

A etapa de concepção dos materiais foi uma das mais importantes que garantiu os parâmetros estruturais que podem afetar as propriedades optoeletrônicas e características elétricas de dispositivos. Foi necessário igualmente estabelecer uma estratégia de síntese na projeção dos materiais doadores de elétrons, que permitisse trabalhar em nível de química sintética ou até mesmo retrossíntese. Utilizando certa quantidade de ferramentas químicas, foi possível sintetizar 21 materiais (10 polímeros de massas moleculares maiores que  $10000\text{ g.mol}^{-1}$ , 4 oligômeros com massas molares entre  $4000$  e  $6500\text{ g.mol}^{-1}$  e 7 oligômeros de 3 ciclos), à base principalmente de tiofeno feníleno com características de doadores de elétrons. Foi variado o número, a natureza e a posição das cadeias alquílicas laterais, indispensáveis para uma boa solubilização dos materiais. Foi aumentado o tamanho da unidade de repetição inserindo um anel tiofênico a mais, na tentativa de obter moléculas mais planares pela concepção do aumento da interação das cadeias laterais com a cadeia principal. Para completar o estudo foi trocado o átomo de cloro das cadeias alquílicas pelo grupo catiônico imidazol a fim de obter materiais eletrólitos. Os materiais foram obtidos com bons rendimentos de reação, oferecendo uma atenção particular na purificação dos monômeros e nos materiais finais.

Com a obtenção dos materiais foi elaborada uma metodologia referente ao estudo das propriedades opto-eletrônicas e fotovoltaicas. Por isso, foi escolhido estudar em particular as propriedades de absorção óptica, fotoluminescência e posição dos níveis energéticos dos polímeros sintetizados, que são parâmetros que influenciam profundamente a eficácia de dispositivos fotovoltaicos. A fim de ajudar a interpretação dos resultados experimentais, foi utilizada também a caracterização por espectroscopia Raman e infravermelho para ajudar a correlacionar a estrutura dos materiais em estado sólido. Pôde-se evidenciar então, a relação entre as estruturas químicas e propriedades optoeletrônicas dos sistemas conjugados sintetizados, compostos de oligômeros e polímeros fluorescentes que cobrem uma ampla faixa da região visível do espectro eletromagnético. A partir deste estudo foi possível obter informações sobre a estrutura eletrônica dos polímeros separados e em comparação um com outro. A natureza e o tipo das cadeias alquílicas laterais tiveram um forte impacto sobre as propriedades

optoeletrônicas e os oligômeros serviram de modelos para confirmar relações entre estrutura/propriedades observadas nos polímeros.

Uma vez projetados e sintetizados os materiais eletrólitos foi possível, através de um estudo sistemático de condições de preparação e caracterização, demonstrar a ótima habilidade destes materiais como agentes dispersantes de NTCs apresentando excelente qualidade de dispersão. Suas propriedades fluorescentes interessantes combinadas com a capacidade de solubilidade em meio aquoso fizeram destes materiais inovadores na área de dispersão de NTCs. O estudo de optimização foi principalmente baseado no oligômero OTBT-OC6ImCl e aplicado também ao polímero correspondente PTBT-OEHC6ImCl, que evidenciaram através das espectroscopias de absorção óptica, fotoluminescência, RMN e Raman, mudanças nos espectros como consequência da modificação provocada pela interação dos materiais com NTCs. Assim, foi possível deduzir sobre as interações  $\pi$ - $\pi$  *stacking* e cátion- $\pi$  entre os dois tipos de materiais, com a vantagem de apresentarem como interações que não influenciam e nem danificam a estrutura eletrônica dos NTCs. Em complementação, imagens de MET elucidaram acerca da condição das amostras, permitindo avaliar visualmente a qualidade das dispersões. Como perspectiva, este estudo com materiais versáteis ainda busca uma futura aplicação na área de fotovoltaicos, utilizando os NTCs como materiais aceitadores de elétrons.

Enfim foram testadas as propriedades fotovoltaicas de dois dos polímeros sintetizados doadores de elétrons, PTB-3OBu e PTBT-3OBu, com um aceitador de elétrons PCBM, analisados numa estrutura de heterojunção interpenetrante seguindo as condições padrão da elaboração de dispositivos. Uma optimização físico-química (razão polímero: PCBM) foi testada de modo a possibilitar um melhor desempenho fotovoltaico, o que infelizmente não foi alcançado. Entretanto, este estudo demonstra a importância da optimização dos parâmetros físico-químicos para o bom desempenho destes dispositivos, concluindo que a espessura da camada ativa é dependente da concentração do polímero, assim como da concentração total em solução da mistura polímero/PCBM. Os parâmetros na formação do filme sobre o substrato também podem ser variados a fim de manter o controle da espessura. Estudando as misturas de PTB/PCBM e PTBT/PCBM pôde-se correlacionar o valor do HOMO do polímero e da tensão de circuito aberto, a importância da massa molecular e da mobilidade dos portadores, assim como do valor da corrente de curto circuito. Assim, mesmo com

baixo rendimento de conversão energética, é visto que os polímeros apresentados têm um potencial interessante para aplicação fotovoltaica.

Todos os resultados apresentados estruturam-se como uma fonte de pesquisa para suporte e aprofundamento futuro, tendo em vista o amplo número de novos materiais sintetizados. Os resultados obtidos nesta tese remetem ao grande valor da multidisciplinaridade necessária para trabalhar em nível de química sintética e retrossíntese. A integração através da colaboração entre as ciências é uma área que cada vez mais deve ser explorada, pois assim tem-se a possibilidade de levar inúmeras pesquisas acadêmicas a uma real aplicabilidade.

## **Sumário**

<b>Sumário .....</b>	<b>189</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>190</b>
<b>Anexo A – Síntese dos Materiais .....</b>	<b>191</b>
<b>A.1 - Acoplamentos organometálicos.....</b>	<b>191</b>
A.1.1-Reação de acoplamento de Suzuki e Stille .....	192
<b>A.2 - Síntese dos monômeros .....</b>	<b>193</b>
A.2.1 - Resumo dos monômeros sintetizados .....	201
<b>A.3 - Síntese dos oligômeros e polímeros.....</b>	<b>202</b>
A.3.1 - Oligômeros .....	202
A.3.2 - Polímeros .....	204
A.3.2.1 - As diferentes policondensações realizadas .....	205
A.3.2.2 –Dados de GPC .....	210
<b>A.4 –Conclusão .....</b>	<b>213</b>
<b>A.5 –Referências .....</b>	<b>213</b>

## Lista de Figuras

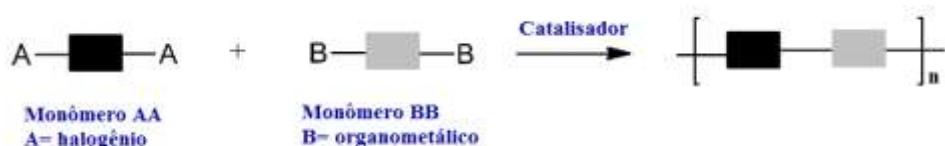
<b>Figura A. 1:</b> Esquema de policondensação entre dois monômeros. ....	191
<b>Figura A. 2:</b> Esquema reacional geral para as reações de acoplamento de Stille e Suzuki. ....	192
<b>Figura A. 3:</b> Ciclo catalítico das reações de acoplamentos de Stille e Suzuki. ....	192
<b>Figura A. 4:</b> Síntese do alquil tosilato. ....	194
<b>Figura A. 5:</b> Síntese do 1,4-Bis-alcoxibenzeno. ....	194
<b>Figura A. 6:</b> Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis-alcoxibenzeno. ....	195
<b>Figura A. 7:</b> Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis-alcoxibenzeno. ....	196
<b>Figura A. 8:</b> Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis (6-iodo-1-hexiloxibenzeno). ....	197
<b>Figura A. 9:</b> Tentativas de funcionalização do tetraetil(((1,4-dibromo-2,5-benzeno) bis (oxi)) bis(hexano-2,1-diil))bis (fosfonato). ....	197
<b>Figura A. 10:</b> Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis (2-hidroxietóxibenzeno). ....	198
<b>Figura A. 11:</b> Síntese do 2,5-Bis(2-etylhexilóxi)-1,4-fenileno-bis(trimetilsililacetileno). ....	198
<b>Figura A. 12:</b> Síntese do 2,5-Bis(2-etylhexilóxi)-1,4-fenileno-bis(acetileno-2,1-diil). ....	199
<b>Figura A. 13:</b> [1,4-Dibromo-2,5-bis(6-cloro-1-hexiloxibenzeno)] cloreto de bis(2,3-dimetil-1-imidazol-3-ium). ....	199
<b>Figura A. 14:</b> Tentativa de síntese do composto 11. ....	200
<b>Figura A. 15:</b> Síntese do composto 5,5'-Bis(tri-n-butilestanyl)-2,2'-bitiofeno. ....	200
<b>Figura A. 16:</b> Diferentes monômeros sintetizados disponíveis. ....	201
<b>Figura A. 17:</b> Síntese dos oligômeros do tipo TBT. ....	202
<b>Figura A. 18:</b> Síntese do oligômero OTBT-OC <sub>6</sub> ImCl. ....	203
<b>Figura A. 19:</b> Síntese do oligômero OPV-OC <sub>6</sub> Cl e posteriormente do OPV-OC <sub>6</sub> ImCl. ....	204
<b>Figura A. 20:</b> Síntese dos polímeros PTBT-OEH, PTBT-OC <sub>6</sub> Cl, PTBT-3OBu e PTBT-OTBDPS por reação de acoplamento de Stille. ....	206
<b>Figura A. 21:</b> Síntese dos polímeros PTBT-OEHC <sub>2</sub> ImPF <sub>6</sub> , PTBT-OEHC <sub>6</sub> Cl e PTBT-OEHC <sub>2</sub> Br por reação de acoplamento de Stille. ....	207
<b>Figura A. 22:</b> Síntese do polímero PTBT-OEHC <sub>6</sub> ImCl através de duas rotas, modo indireto – Rota A e pelo modo direto – Rota B. ....	208
<b>Figura A. 23:</b> Síntese dos polímeros PTB-OEHC <sub>6</sub> Cl e PTB-3OBu por reação de acoplamento de Stille....	209
<b>Figura A. 24:</b> Síntese do polímero PPE-OEHC <sub>6</sub> Cl e do polímero PPE-OEHC <sub>6</sub> ImCl através de duas rotas, modo indireto – Rota A e modo direto – Rota B por reação de acoplamento de Sonogashira. ....	210

## Anexo A – Síntese dos Materiais

### A.1 - Acoplamentos organometálicos

A construção dos monômeros na síntese de polímeros se faz essencialmente pela formação de ligações simples carbono-carbono entre os ciclos aromáticos. Existem métodos eletroquímicos ou reações do tipo oxidante, que se aproxima das reações de acoplamentos cruzados organometálicos catalisados por metais de transição. Os metais de transição mais utilizados são os complexos de níquel ou paládio. Os compostos organometálicos nucleofílicos podem ser derivados estanhos (acoplamento de Stille), de éster ou ácidos borônicos (acoplamento de Suzuki) ou de Grignard (acoplamento de Kumada). Estes acoplamentos são frequentemente os mais utilizados para polimerizar as unidades aromáticas entre si.

Para as reações de polimerização, serão utilizadas para esta tese, principalmente as policondensações do tipo AA/BB baseadas nas reações de acoplamentos citadas anteriormente e representadas pela Figura A.1. A policondensação é um processo de polimerização utilizado por dois monômeros onde um deles seja dihalogenado e que o outro tenha funções organometálicas, para que possam reagir juntos e para que o polímero vá sendo formado como representado no esquema a seguir.



**Figura A. 1:** Esquema de policondensação entre dois monômeros.

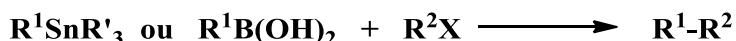
No decorrer deste processo, existe a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como a água ou ácidos. As condições optimizadas de reação são facilmente encontradas na literatura no que diz respeito à natureza do catalisador, do ligante ou mesmo do solvente para um dado tipo de monômero.

As reações de Stille e Suzuki correspondem exatamente a este tipo de polimerização. A fim de escolher as melhores condições de reações correspondentes às moléculas sintetizadas neste trabalho, é importante entender os mecanismos destas reações de acoplamentos.

### A.1.1-Reação de acoplamento de Suzuki e Stille

A reação de acoplamento de Stille se estabeleceu como uma das reações de acoplamento catalisadas por paládio mais gerais e mais seletivas, juntamente com a reação de acoplamento de Suzuki de compostos organoborados. A partir de 1978, Stille e colaboradores fizeram dessas reações, método padrão em síntese orgânica. <sup>[1-4]</sup>

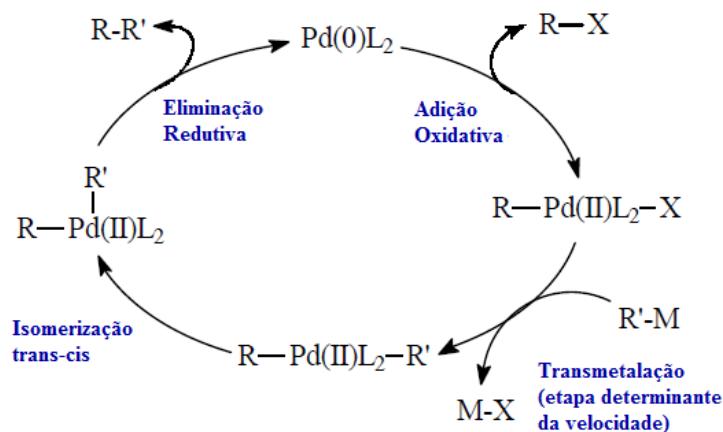
As reações de acoplamento de Suzuki e de Stille envolvem a adição oxidativa de um haleto orgânico  $sp^3$ ,  $R-X$  a um centro de paládio- $Pd^0$ . O acoplamento de Suzuki reage um organoborano com este haleto, onde  $X$  é um bom grupo retirante (halogênio ou triflato) e o acoplamento de Stille reage este derivado halogeneto com um derivado organoestanano como representa a equação da Figura A.2 seguinte.



**Figura A. 2:** Esquema reacional geral para as reações de acoplamento de Stille e Suzuki.

As reações são normalmente realizadas sob atmosfera inerte usando solvente desidratado e desgaseificado. Isto porque o oxigênio causa a oxidação do catalisador de paládio e promove acoplamento homo dos compostos, e estas reações colaterais levam a diminuição do rendimento da reação de acoplamento cruzado desejada.

As reações de acoplamento de Stille e Suzuki apresentam em seu mecanismo quatro etapas principais: adição oxidativa, transmetalação, isomerização *trans-cis* e eliminação redutiva do produto final. A Figura A.3 é apresentada o ciclo catalítico genérico destas reações.



**Figura A. 3:** Ciclo catalítico das reações de acoplamentos de Stille e Suzuki.

A primeira etapa do ciclo corresponde à adição oxidante do Pd ao estado de oxidação 0, na ligação R-X formando assim um complexo halogeno-paládio. O halogênio é então substituído pela base e então a etapa de metatese forma um complexo alcoxo-paládio. Como já mencionado anteriormente no acoplamento de Suzuki, a transmetalização ocorre a partir de um composto organometálico de boro, e neste caso particular uma base orgânica é necessária ao bom funcionamento do ciclo catalítico, uma vez que os organoboranos não são nucleofílicos o bastante para ser transferido por transmetalização. A adição desta base vai gerar uma carga  $\delta^-$  pela formação de um complexo de boro, fazendo deste composto suficientemente nucleofílico. No caso da reação de Stille, a etapa de transmetalização com um estanho é suficientemente nucleofílica e não necessita adicionar uma base. A última etapa consiste da eliminação redutiva que regenera o catalisador e libera o produto de acoplamento R-R'.

O principal catalisador utilizado foi o  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  tetrakis(trifenilfosfina) de paládio. Como composto orgânico de estanho, um composto de trimetilestanil ou tributilestanil é normalmente usado. Embora compostos de trimetilestanil mostrem mais alta reatividade comparados com compostos de tributilestanil, a toxicidade dos primeiros é aproximadamente 100 vezes maior que a do segundo. Consequentemente foram usados compostos de tributilestanil. Alguns derivados de tiofeno usados na síntese, como o 2,5-Bis(tributilestanil)tiofeno e o 2-(Tributilestanil)tiofeno são produtos comerciais fornecidos pela Aldrich<sup>1</sup>.

A escolha das vias de síntese é guiada por diferentes objetivos: devem ser o mais fácil possível a realizar, em um número limitado de etapas e com rendimentos suficientemente elevados para assegurar a quantidade de monômeros antes da etapa de polimerização. Outro ponto importante é que a pureza dos monômeros é absolutamente crucial para o bom funcionamento da etapa de policondensação, respeitando minuciosamente a estequiométrica.

## A.2 - Síntese dos monômeros

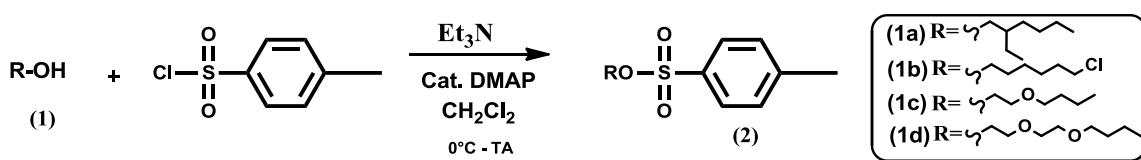
Nesta parte do anexo serão determinados os diferentes monômeros sintetizados, precursores da polimerização. No desenvolver serão discutidas e descritas as condições

---

<sup>1</sup> Esses produtos podem ser identificados na Aldrich pelo Cas Number. 2,5-Bis(tributilestanil)tiofeno (CAS 54663-78-4) e o 2-(Tributilestanil)tiofeno (CAS 145483-63-2)

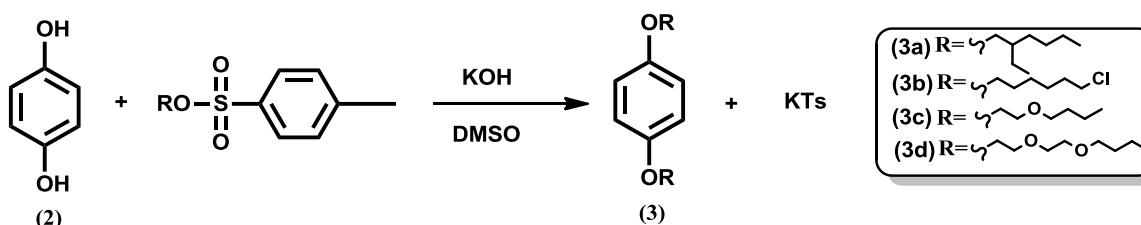
gerais de síntese. As condições precisas das reações, assim como os modos de operação são descritos na parte experimental disponível no fim do anexo.

A primeira etapa de reação visando à formação de um dos precursores poliméricos é a formação do tosilato. Os tosilatos alquílicos são versáteis caminhos para reações de substituição. Eles contêm um excelente grupo retirante e podem ser facilmente preparados a partir do cloreto de tosila e de um álcool, permitindo substituir facilmente o grupo hidroxila por vários nucleófilos.<sup>[5]</sup> Além disso, eles são frequentemente sólidos cristalinos que podem ser isolados e purificados antes de qualquer outra etapa de reação. A preparação do tosilato geralmente usa o cloreto de tosila (TsCl), que é o agente tosilante mais usado, na presença de uma base, como a trietilamina. Esta reação foi realizada com diferentes cadeias alquílicas, como apresentado na Figura A.4, e funciona particularmente bem, com rendimentos de aproximadamente 90%. Os produtos finais são obtidos após purificação.



**Figura A. 4:** Síntese do alquil tosilato.

A próxima etapa de reação, da Figura A.5, consiste em reagir o tosilato formado com hidroquinona para formação de um composto dialcóxi. Esta é uma etapa de reação simples, largamente utilizada tanto em sínteses de laboratório quanto na indústria e é chamada de reação de Williamson. Tipicamente ela envolve a reação de um íon alcóxido com uma haleto de alquila sulfonado primário via uma reação  $S_N2^2$ .<sup>[6]</sup>

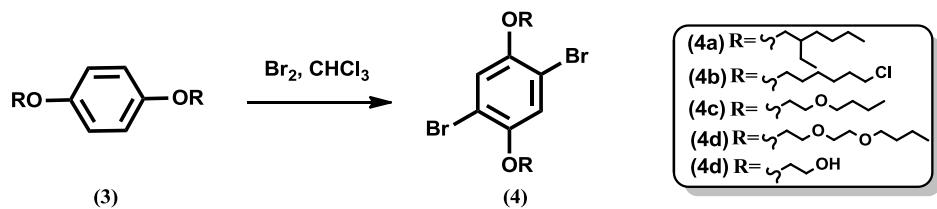


**Figura A. 5:** Síntese do 1,4-Bis-alcoxibenzeno.

<sup>2</sup> A reação S<sub>N</sub>2, também conhecida como substituição nucleofílica bimolecular, como é comumente tratada pelos químicos, é um tipo de substituição nucleofílica, onde um par eletrônico disponível de um nucleófilo ataca um centro eletrofílico deficiente em elétrons, expulsando outro grupo chamado de grupo lável. Assim, o grupo em introdução substitui o grupo lável em uma etapa. Uma vez que duas espécies reagentes estão envolvidas na lenta etapa determinante de taxa da reação, isto conduz ao nome substituição nucleofílica bimolecular, ou S<sub>N</sub>2.

A hidroquinona é um composto reativo e normalmente necessita o uso de um composto básico como o hidróxido de potássio, no meio reacional. Um grande número de solventes pode ser usado, por isso deve-se observar que os solventes polares aumentam a disponibilidade do nucleófilo, justificando desta forma o uso do dimetilsulfóxido-DMSO. A reação de Williamson se completa normalmente entre 1 a 8 horas, dependendo da cadeia alquílica inserida e oferece rendimentos de 50-95%.

Após a formação do composto dialcóxi, o próximo passo é preparar a sua bromação. Bromação é uma reação química de substituição onde um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo átomo de bromo, que pode também ser definida como uma reação química que incorpora um átomo de halogênio em uma molécula. A síntese é demonstrada na Figura A.6, com os respectivos grupos alquilaicos.



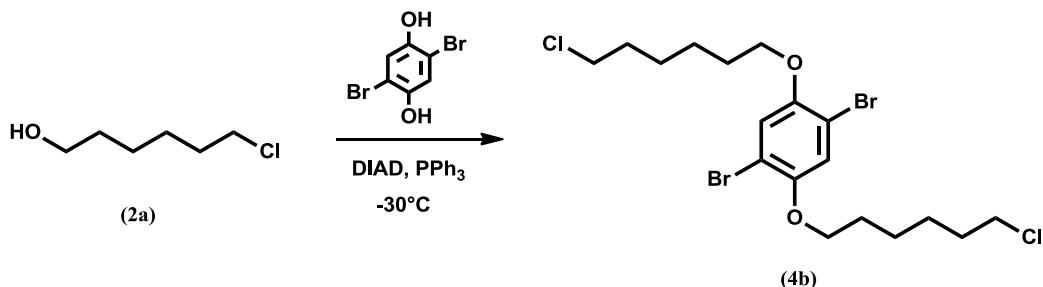
**Figura A. 6:** Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis-alcoxibenzeno.

Para a reação ocorrer, é necessário a presença de um ácido de Lewis como catalisador, neste caso o próprio solvente clorofórmio-CHCl<sub>3</sub>, para produzir íons bromo positivos que atuam como eletrófilo. Na bromação do benzeno, o primeiro passo ocorre quando o bromo doa um par de elétrons para o ácido de Lewis, enfraquecendo a ligação Br-Br, e então, propiciando o sítio eletrofílico para a substituição, reação comumente chamada de substituição aromática eletrofílica (EAS). O grupo éter do composto dialcóxi é considerado um ativador forte para este tipo de reação, ou seja, favorece a substituição e a orienta, e é devido a esse fato que a substituição ocorre na posição *para* (ou posição 1,4) do anel benzênico. <sup>[6]</sup>

Os compostos desta etapa de reação obtiveram rendimentos superiores a 90% com exceção do composto **4b**, que não ofereceu bons rendimentos desde a etapa da formação do dialcóxi. Isto se deve muitas vezes, às reações de competição que ocorrem de acordo com as condições da reação, principalmente devido à temperatura ou solvente. Em virtude disso, foi decidida outra rota de síntese chamada de reação de Mitsunobu para a síntese deste composto em específico. A reação de Mitsunobu é uma moderna reação  $S_N2$  usando a química do fósforo e tem esse nome devido ao químico

japonês Oyo Mitsunobu que foi um dos poucos químicos modernos a ter uma famosa reação em sua homenagem.

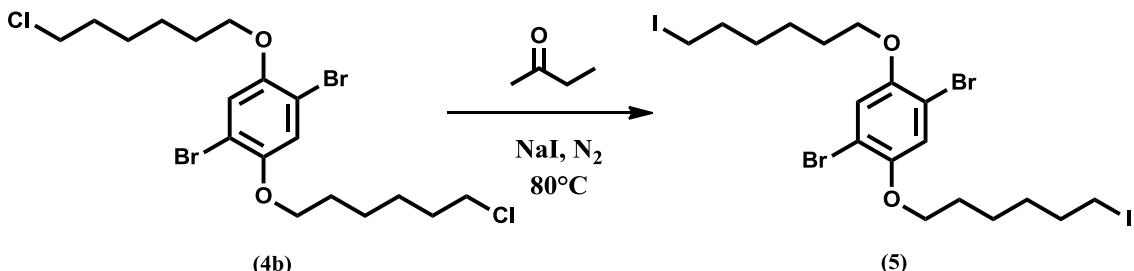
A reação de Mitsunobu é uma reação que torna o álcool um eletrófilo. A reação é mostrada mais detalhadamente na Figura A.7.



**Figura A. 7:** Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis-alcoxibenzeno.

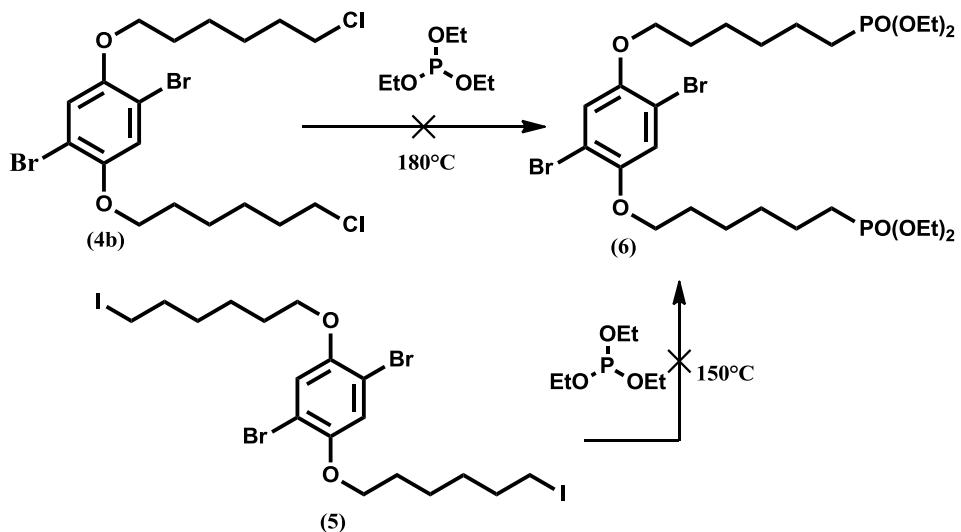
O primeiro passo faz com que a fosfina- $\text{PPh}_3$  seja adicionada à fraca ligação  $\pi$  do  $\text{N}=\text{N}$ , para dar estabilidade ao ânion do grupo éster do diisopropil azodicarboxilato-DIAD. O ânion produzido por esta primeira etapa é fundamental o suficiente para remover um próton do álcool, e isto é sempre o que acontecerá se um nucleófilo forte for combinado com um álcool. Esta foi até agora a grande desvantagem quando se queria uma reação  $\text{S}_{\text{N}}2$ , e é bem simples a ser realizada. Todo o processo ocorre em uma única operação onde os quatro reagentes são adicionados a um balão e os produtos finais são: o óxido de fosfina, o diéster azo reduzido com duas ligações  $\text{N}-\text{H}$ , substituindo o  $\text{N}=\text{N}$ , e o produto esperado, de uma reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  sobre o álcool. <sup>[7]</sup>

O composto **4b** foi um importante composto da síntese, porque foi a partir dele que idéias surgiram para elaborar outras vias possíveis de alguns materiais. O monômero **5** foi sintetizado a partir da rota proposta por Mori e colaboradores. <sup>[8]</sup> Através de uma simples substituição do átomo de cloro pelo iodo, realizado em ambiente inerte e à alta temperatura, obtém-se o 1,4-Dibromo-2,5-bis (6-iodo-1-hexiloxibenzeno), como mostrado na Figura A.8.



**Figura A. 8:** Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis (6-iodo-1-hexiloxibenzeno).

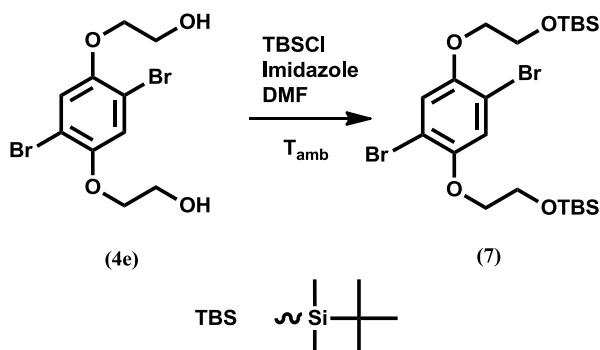
A proposta deste tipo de monômero teve como objetivo ser o precursor do composto **6**, tetraetil (((1,4-dibromo-2,5-benzene) bis (oxi)) bis (hexano-2,1-diil)) bis (fosfonato). A Figura A.9 mostra duas diferentes tentativas de funcionalização, a partir dos compostos **4b** e **5**. Este composto almejado foi especialmente projetado para facilitar a interação com dióxido de titânio- $\text{TiO}_2$  na construção de células fotovoltaicas híbridas e tem a vantagem de ser extremamente polar e de fácil solubilização em diversos solventes orgânicos.



**Figura A. 9:** Tentativas de funcionalização do tetraetil(((1,4-dibromo-2,5-benzene) bis (oxi)) bis(hexano-2,1-diil))bis (fosfonato).

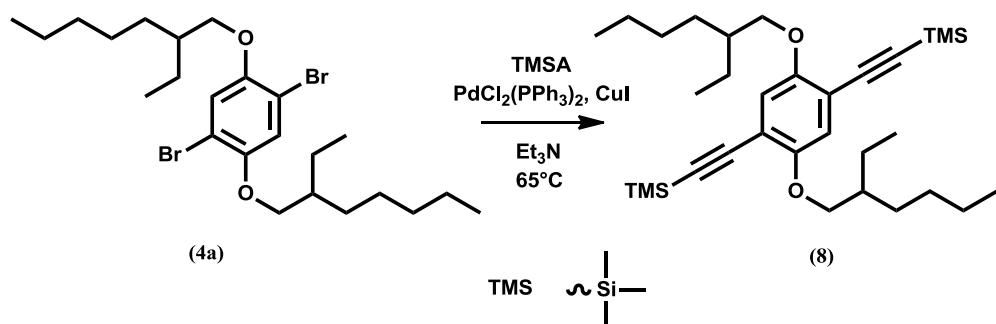
A maneira mais fácil de fazer reagir um grupo menos reativo com outro mais reativo é através das reações utilizando um grupo de proteção. O grupo protetor a ser inserido deve ser simples a ser introduzido, levando a altos rendimentos, além de ser estável e também fácil de ser removido. Os grupos derivados do silício são os mais utilizados para esse fim, que são chamados de silanos. Dentre eles se encontram: TMS (trimetilsilano), TBS (ter-butilsilano) e TBDPS (ter-butildifenilsilano). [9]

A Figura A.10 mostra a reação de proteção do grupo hidroxila do composto **4e**, cujo protocolo de reação é confiável e rápido, utilizando cloreto de silil e imidazol num ambiente concentrado de dimetilformamida-DMF. A reação apresenta um bom rendimento, de aproximadamente 93%.



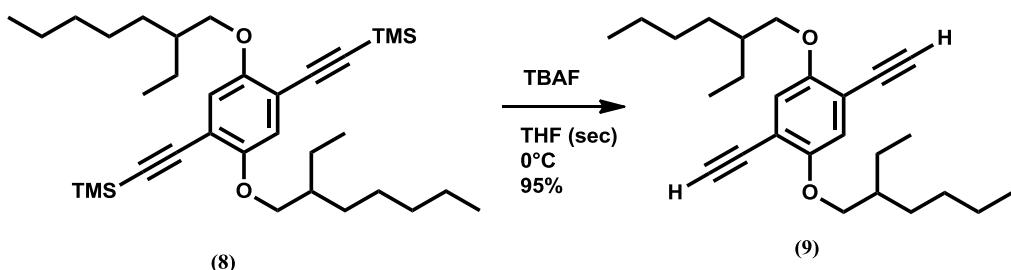
**Figura A. 10:** Síntese do 1,4-Dibromo-2,5-bis (2-hidroxietóxibenzeno).

O objetivo deste tipo de síntese é preparar o monômero para a polimerização sem oferecer outro sítio reativo. Outra reação de proteção catalisada por paládio foi utilizada na tentativa de inserção do grupo acetileno em um dos monômeros da síntese. Esta reação tem emergido nos últimos anos como um dos mais gerais e efetivos métodos para a síntese de alquinos substituídos e foi nomeada de Reação de Sonogashira.<sup>[10]</sup> A reação, catalisada por Pd-Cu (paládio-cobre) é uma reação de acoplamento cruzado entre acetilenos com halogenetos sp<sup>2</sup>-C e produz uma importante classe de moléculas que têm aplicações encontradas em diversas áreas da ciência.<sup>[11]</sup> A Figura A.11, mostra a síntese do derivado acetilênico produzido pelo duplo acoplamento de Sonogashira sobre o monômero **4a** em presença de trimetilsiliacetileno-TMSA comercial para obter o composto **8**.



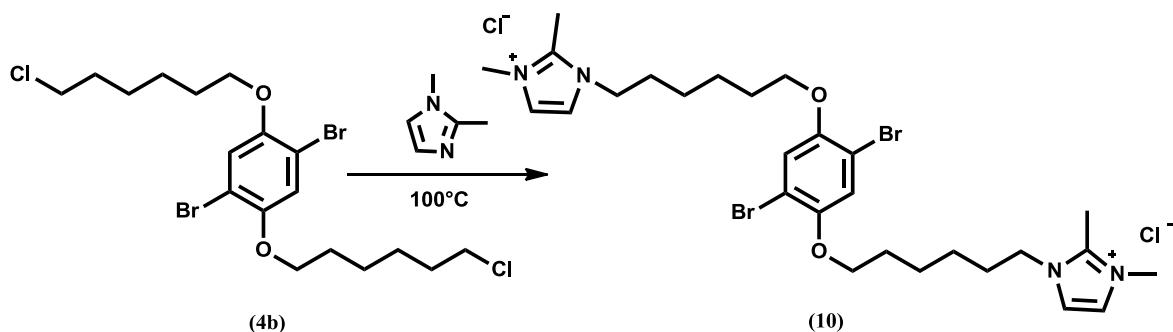
**Figura A. 11:** Síntese do 2,5-Bis(2-ethylhexilóxi)-1,4-fenileno-bis(trimetilsililacetileno).

À nível de condições reacionais, a trietilamina faz o papel da base e do solvente da reação. As espécies catalíticas ativas são geradas *in situ* a partir do  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$  e do  $\text{CuI}$ . Neste caso, o grupo protetor TMS adicionado na ligação terminal da molécula pode ser facilmente removido através da reação de desproteção utilizando o tratamento com fluoreto de tetrabutilamônio-TBAF como mostrado na Figura A.12. Esta reação fornece o produto alquino terminal **9**.



**Figura A. 12:** Síntese do 2,5-Bis(2-ethylhexilóxi)-1,4-fenileno-bis(acetileno-2,1-diil).

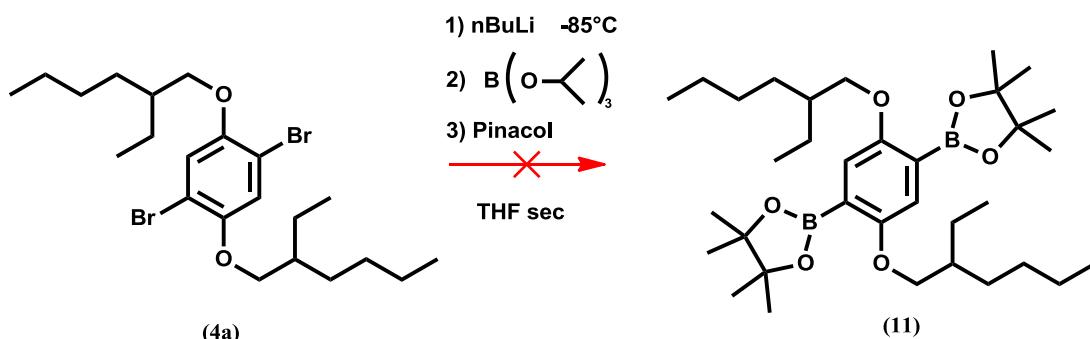
O composto **4b** foi novamente submetido a um ensaio de síntese, como mostrado na Figura A.13, na tentativa de obter outro tipo de monômero solubilizante em outros tipos de solventes. A reação consiste na troca do átomo de cloro terminal da cadeia lateral por um anel de imidazol a partir de uma substituição nucleofílica simples em presença de 1,2-dimetil imidazol. O produto **10** obtido é solúvel em metanol e foi purificado com precipitação em éter.



**Figura A. 13:** [1,4-Dibromo-2,5-bis(6-cloro-1-hexiloxibenzeno)] cloreto de bis(2,3-dimetil-1-imidazol-3-ium).

O composto 1,2-dimetil imidazol é líquido à temperatura ambiente e é usado em excesso como solvente da reação. Este método é eficaz pelo rendimento alcançado da reação, cerca de 90%.

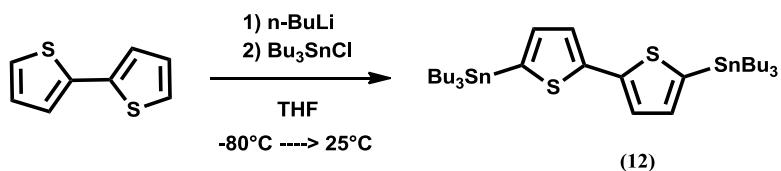
Na tentativa de síntese do composto **11**, através do composto **4a** empregando o acoplamento de Suzuki, onde se reage um organoborano com um haleto, foi realizado a etapa de reação seguinte apresentada na Figura A.17. Essa outra estratégia de síntese deste composto era o de formar um ácido organoborônico que ao reagir com um haleto de cadeia alquílica composta por um grupo fosfônico (composto **6**), não houvesse reações de competição, uma vez que o grupo  $\text{PO}(\text{OEt})_2$  é oferecido como um sítio bastante reativo. A reação não procedeu, houve formação de vários subprodutos e não foi possível realizar a purificação total destes.



**Figura A. 14:** Tentativa de síntese do composto 11.

A reação se baseia em três etapas como mostrado na Figura A.14. Todas as condições de reação foram rigorosamente seguidas para seu bom desempenho, como controle de pH e temperatura, ambiente inerte e tratamento para purificação.

O principal composto organometálico para formação de polímeros conjugados do tipo PTBT é apresentado na Figura A.15. A reação de acoplamento de Stille utiliza deste composto **12**, sintetizado a partir de duas etapas.

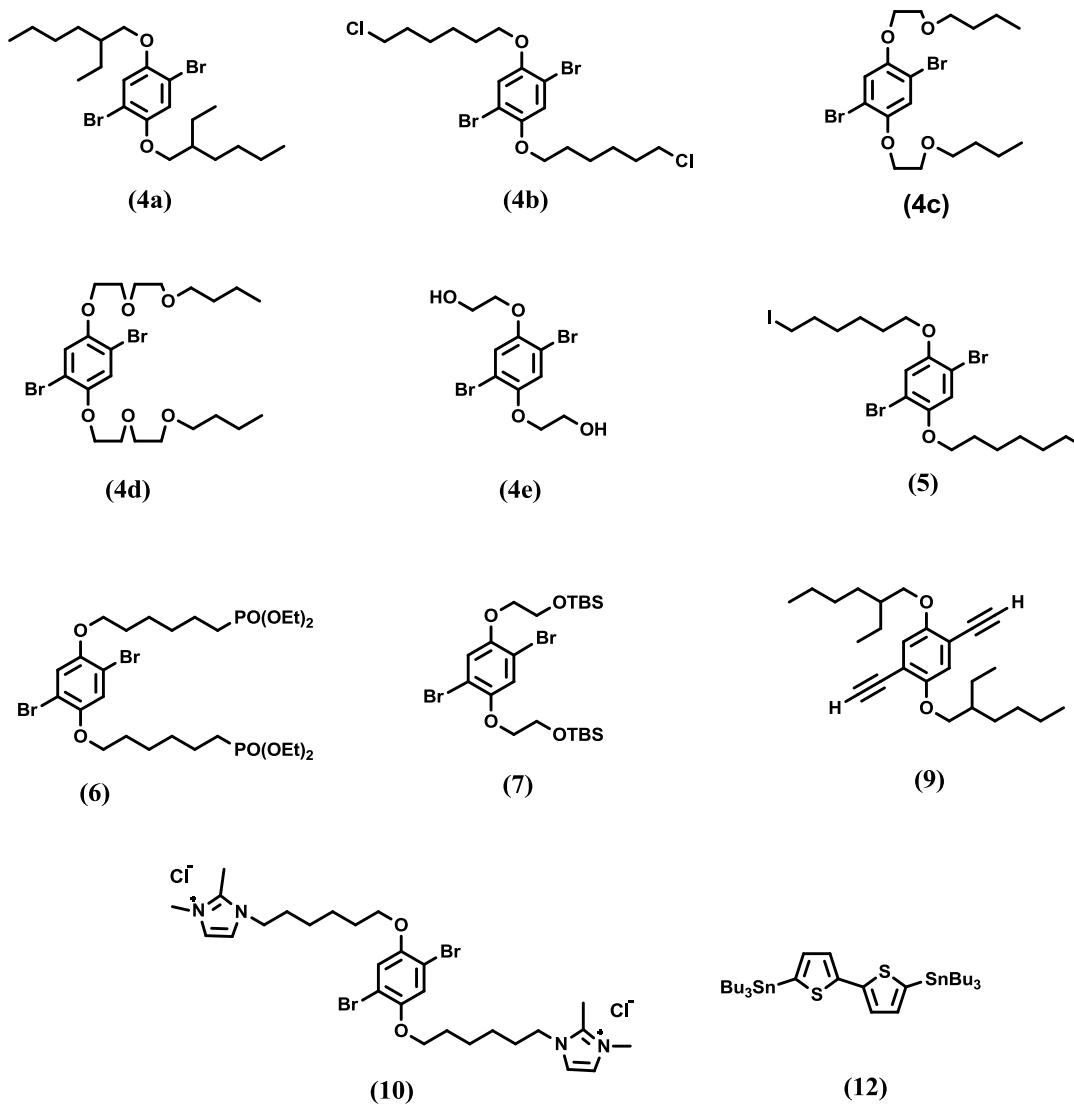


**Figura A. 15:** Síntese do composto 5,5'-Bis(tri-n-butilestanyl)-2,2'-bitiofeno.

O grupo substituinte foi escolhido segundo a sua toxicidade, pois como mencionado anteriormente, os compostos de trimetilestanyl são mais tóxicos que os de tributilestanyl. Todos os detalhes das condições experimentais se encontram no final deste capítulo.

### A.2.1 - Resumo dos monômeros sintetizados

Como visto anteriormente, foi obtido certo número de monômeros diferentes de maneira a obter seja polímero, seja oligômero. Tendo em vista a gama de possibilidade de reações, a Figura A.16 resume os diferentes monômeros sintetizados.

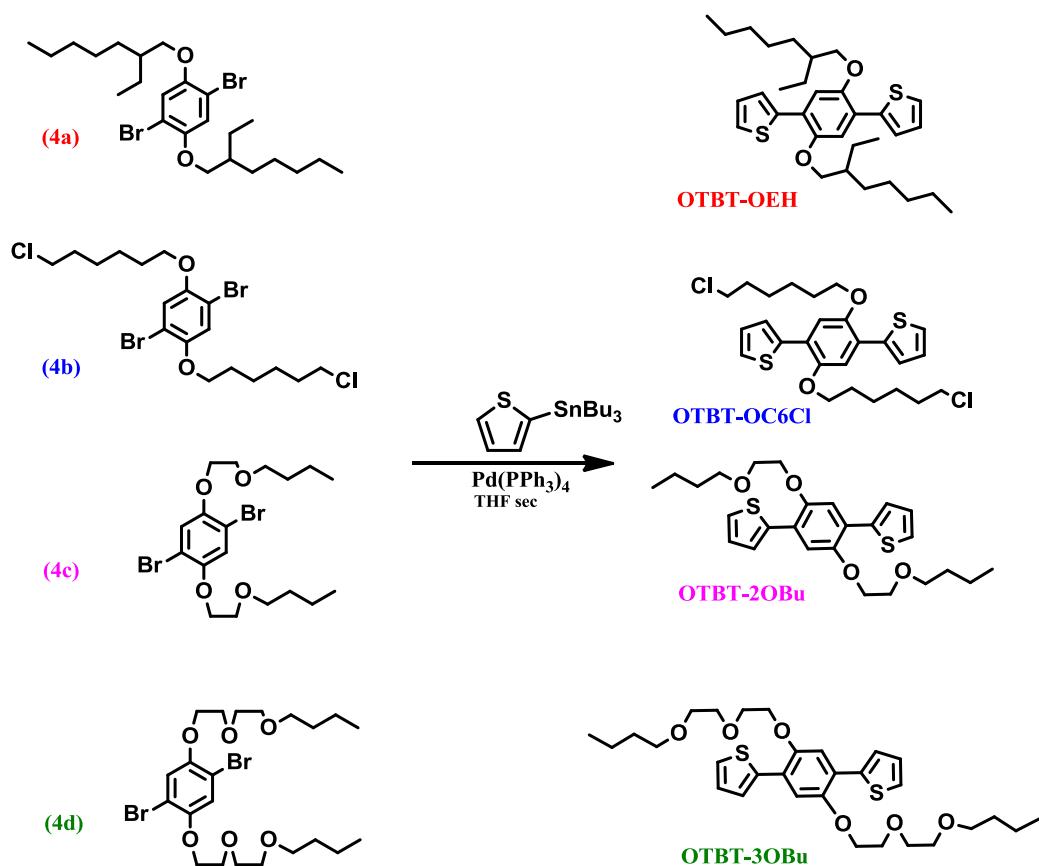


**Figura A. 16:** Diferentes monômeros sintetizados disponíveis.

## A.3 - Síntese dos oligômeros e polímeros

### A.3.1 - Oligômeros

Para esta tese, foi escolhido sintetizar pequenos oligômeros com estrutura semelhante à dos polímeros conjugados. Estes oligômeros são solúveis, facilmente manipuláveis e perfeitamente definidos, de modo a servir de modelo, com uma estrutura mais simplificada e assim facilitar o estudo das relações estrutura e/ou propriedades optoeletrônicas. A Figura A.17 mostra os oligômeros sintetizados a partir do composto comercial 2-(Tributilestani) tiofeno, apresentando em todos os casos, três unidades aromáticas, diferindo apenas a cadeia alquílica.



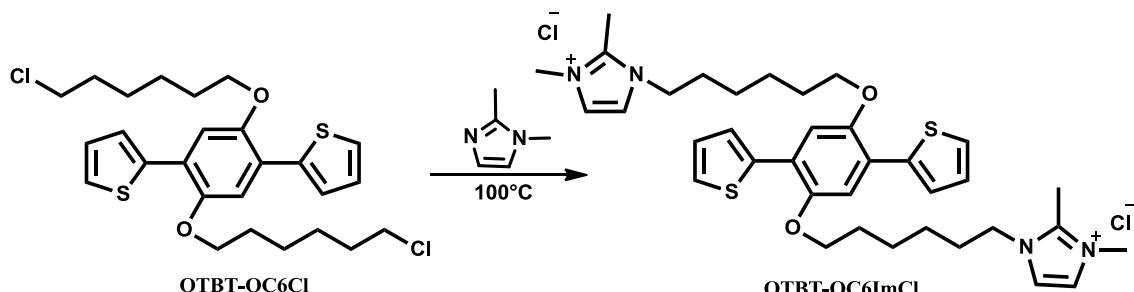
**Figura A. 17:** Síntese dos oligômeros do tipo TBT.

Todos os oligômeros à base de TBT foram obtidos com rendimentos próximos de 50% por reações via acoplamento de Stille. De acordo com a cadeia alquílica, a solubilidade é aumentada ou diminuída e é com base nestas sínteses que poderá ser vislumbrado a natureza destas cadeias no comportamento dos materiais. Independente

do ramo lateral, todos os oligômeros apresentados na Figura A.17 são sólidos, embora os compostos OTBT-2OBu e OTBT-3OBu sejam sólidos mais oleosos. A análise optoeletrônica destes materiais é feita a partir de soluções preparadas por diversos solventes orgânicos como clorofórmio ou tetrahidrofuran, isso porque a formação de filmes finos não é possível. Embora estes oligômeros sejam representativos dos polímeros, eles não possuem um comprimento de conjugação das unidades aromáticas suficiente para formar filmes.

Neste contexto, foi elaborada outra classe de oligômeros solúveis em água ou mesmo etanol e que tem a possibilidade de formação de filmes finos. O oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>Cl foi submetido a uma substituição nucleofílica dos átomos de cloro no final da cadeia alquílica lateral pelo 1,2-dimetil-1-imidazol como já mostrado pela síntese do composto **10**. Deste ponto de vista esse oligômero se torna importante no estudo da razão da formação de filmes, que por comparação, leva a crer na dependência do grupo imidazol inserido na cadeia. Isto poderá ser visto mais detalhadamente no capítulo que trata das propriedades eletroópticas dos compostos sintetizados.

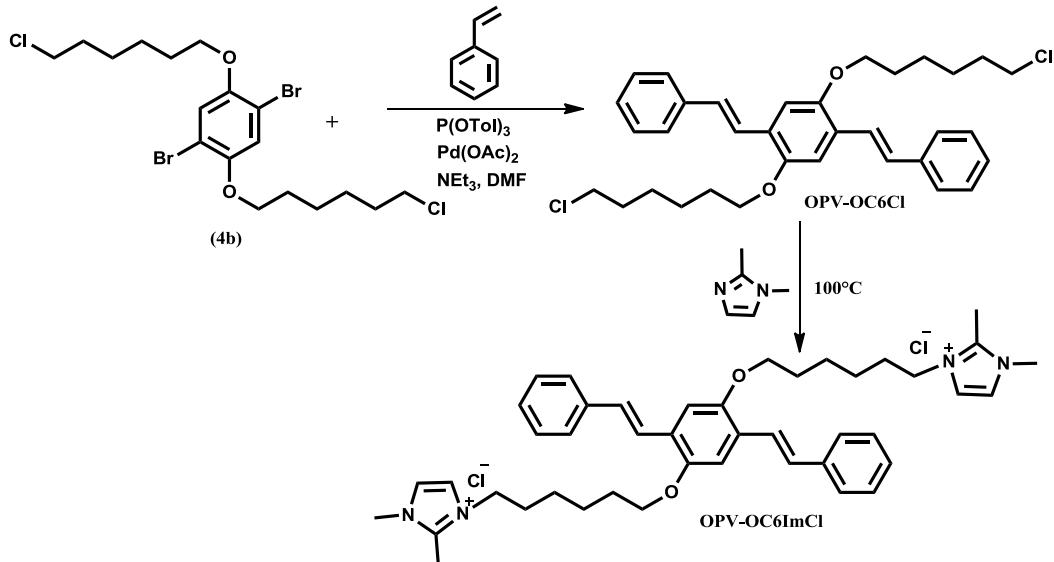
A síntese é representada na Figura A.18, é de fácil realização e obtém-se rendimentos superiores a 90%.



**Figura A. 18:** Síntese do oligômero OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl.

Outro tipo de oligômero foi sintetizado baseado na reação de acoplamento de Heck, a qual é uma reação química entre um derivado halogenado insaturado com um alqueno na presença de uma base e de um catalisador de paládio para fornecer um alqueno substituído.<sup>[12, 13]</sup> A reação em específico, conta com as condições padrões, realizada em presença de Pd(Oac)<sub>2</sub>, como catalisador, tri(*o*-tolyl)fosfina e da base trietilamina em meio de dimetilformamida por 48 horas. Fez-se reagir o composto **4b** com estireno para obter o oligômero OPV-OC<sub>6</sub>Cl como mostrado na Figura A.19. Esta reação teve baixo rendimento em virtude da formação de diversos outros compostos

resultantes da reação competitiva. O oligômero foi purificado, isolado e caracterizado. Após esta etapa, o oligômero foi submetido à outra etapa de reação onde se substitui o átomo de cloro pelo 1,2-dimetil-1-imidazol, resultando no outro tipo de oligômero OPV-OC6ImCl representado na Figura A.19.



**Figura A. 19:** Síntese do oligômero OPV-OC6Cl e posteriormente do OPV-OC6ImCl.

Da mesma forma que o oligômero OTBT-OC6ImCl, o OPV-OC6ImCl é solúvel em água, bastante fluorescente e forma filmes.

A pureza de todos estes materiais foi controlada por espectros de ressonância magnética nuclear de próton e carbono- RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, assim como pelas análises estruturais e ópticas.

### A.3.2 - Polímeros

De maneira geral, os materiais sintetizados neste trabalho de tese permitiram abordar e validar materiais conjugados desconhecidos pelo laboratório, como os oligômeros e polímeros conjugados polieletróliticos, do inglês *conjugated polymers electrolytes* (CPEs).

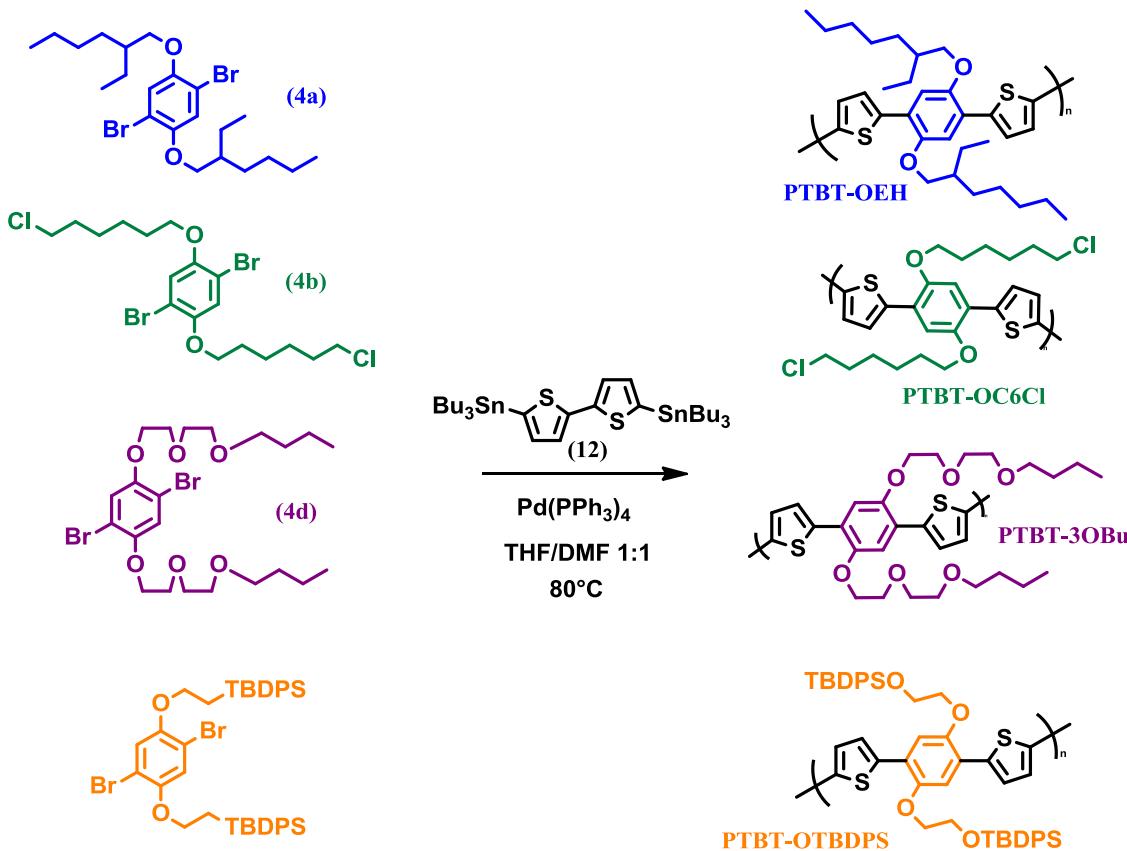
Os diferentes comonômeros foram preparados de modo a reagir entre eles por reações de policondensação nas condições de Stille e Sonogashira. Os polímeros sintetizados devem ser solúveis, de massas moleculares relativamente altas, e os mais puros possíveis. Existem alguns parâmetros-chave que devem ser obedecidos a fim de atender estes objetivos. A solubilidade dos monômeros e do polímero resultante no

solvente da reação, a pureza dos monômeros, a rigorosidade na estequiometria, as condições de acoplamento (como o tipo de catalisador, quantidade e concentração) e as condições de reação (ambiente inerte livre de oxigênio, boa agitação e temperatura controlada). O respeito à essas condições permite atender à altas massas moleculares. Uma má solubilidade pode conduzir à precipitação do material, a pureza dos monômeros pode influenciar na estequiometria e a presença do oxigênio pode ser crítica, uma vez que o Pd(0) é sensível à presença de oxigênio. Todas essas medidas são usadas a fim de preparar polímeros puros e para que possam ser aplicados em diversos tipos de dispositivos opto-eletrônicos.

O protocolo de síntese é geral da seguinte maneira: dentro de um balão de fundo redondo previamente aquecido (para retirar toda e qualquer umidade), introduzem-se, com precaução, os monômeros a fim de conservar uma perfeita estequiometria. Após solubilização dentro de um solvente anidro, passa-se no meio reacional fluxo de argônio antes de introduzir o catalisador. A policondensação se efetua sob argônio e temperatura por diversas horas. Após retirar o aquecimento, o polímero é purificado pela precipitação em metanol. A solução obtida é centrifugada e retirada o sobrenadante, onde se encontram os pequenos oligômeros formados. Caso haja necessidade o resíduo é lavado novamente em outro solvente (ciclohexano, benzeno). A massa recuperada do solvente é bem seca sob vácuo e então pesada para cálculo de rendimento.

#### *A.3.2.1 - As diferentes policondensações realizadas*

As policondensações realizadas serão agrupadas pelas condições de reação, ou seja, pelo tipo de monômero introduzido. Foram reagidos os monômeros **4a**, **4b**, **4d** e um outro derivado dibromado OTBDPS, sobre um derivado de tiofeno, 5,5'-Bis(tri-n-butilestanil)-2,2'-bitiofeno **12** em presença do catalisador Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>na mistura de solventes DMF/THF 1:1, à uma temperatura de 80°C durante aproximadamente 48 horas para obter respectivamente os seguintes polímeros: PTBT-OEH, PTBT-OC<sub>6</sub>Cl, PTBT-3OBu e PTBT-OTBDPS. O resumo das policondensações do tipo PTBT efetuadas é representado na Figura A.20.



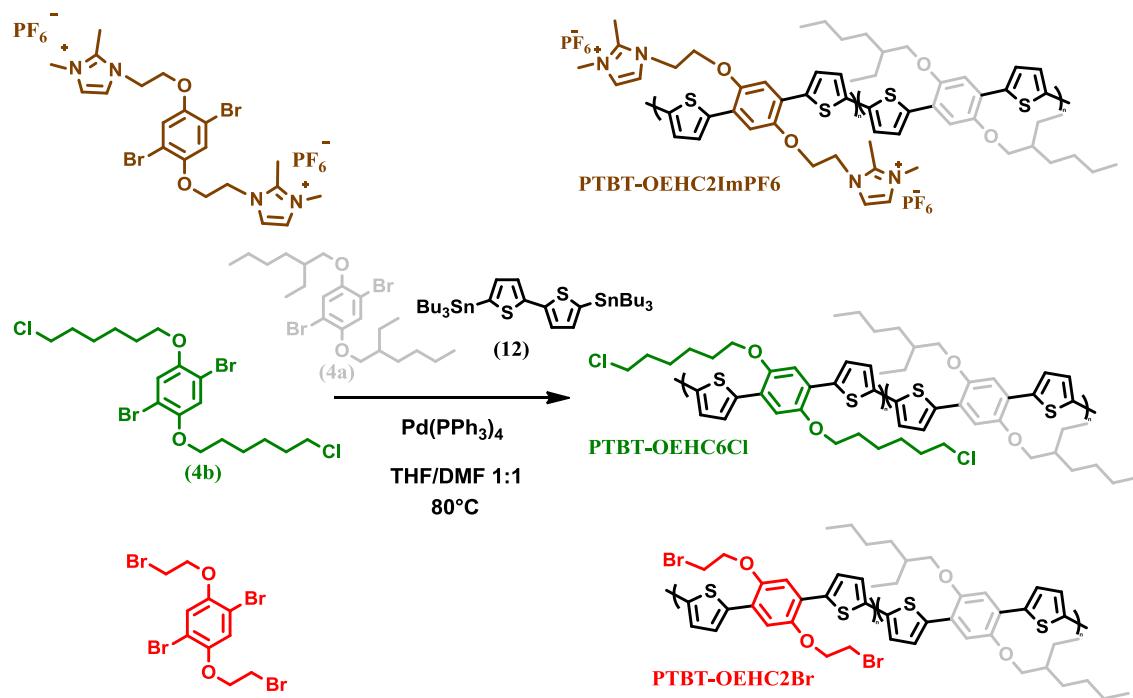
**Figura A. 20:** Síntese dos polímeros PTBT-OEH, PTBT-OC6Cl, PTBT-3OBu e PTBT-OTBDPS por reação de acoplamento de Stille.

A síntese foi realizada através da reação de acoplamento de Stille, cuja reação é largamente utilizada em química orgânica.

Veremos num capítulo posterior desta tese que o transporte de cargas de um dispositivo necessita de uma forte delocalização dos elétrons da cadeia principal e das interações intermoleculares do tipo  $\pi$ -stacking fortes do polímero conjugado analisado. A organização das moléculas no estado sólido é ligada ao mecanismo de automontagem das cadeias laterais e aos grupamentos rígidos e planares da cadeia principal. Nota-se então, que a natureza e posição das cadeias laterais podem modificar o ângulo de torção entre duas unidades conjugadas sucessivas. Todos os polímeros sintetizados apresentam uma rigidificação maior da cadeia principal devido à interação enxofre-oxigênio, já mencionada anteriormente.

Na Figura A.21, apresentam-se os copolímeros sintetizados, também à base de TBT, fundamentados em dois monômeros dibromados, pelo composto **4a** e outro representado abaixo. O objetivo deste tipo de síntese é inserir o composto **4a** para fornecer solubilidade ao material e outro, de cadeia mais curta e consequentemente

menos solúvel, mas que poderá fornecer outro tipo de propriedade ao material. Esse ajuste das propriedades é importante do ponto de vista de aplicabilidade.

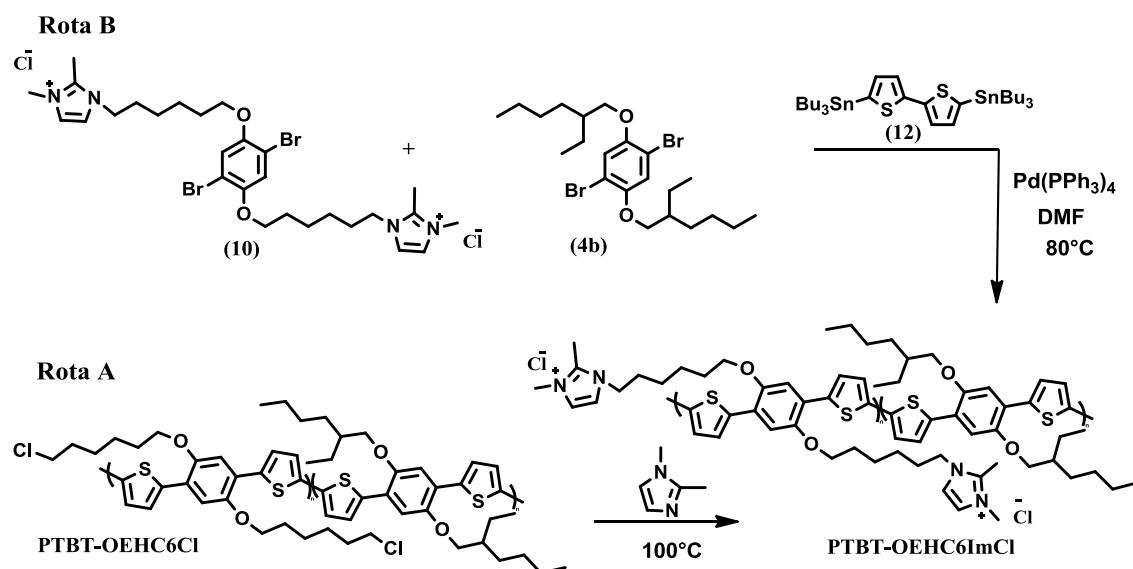


**Figura A. 21:** Síntese dos polímeros PTBT-OEHC2ImPF6, PTBT-OEHC6Cl e PTBT-OEHC2Br por reação de acoplamento de Stille.

A solubilidade em água de polímeros condutores é realizada através da introdução de grupos catiônicos ou aniônicos na cadeia hidrofóbica. Estes grupos iônicos induzem a solubilidade em solventes polares (como água ou metanol) permitindo ou facilitando a processabilidade. Polímeros deste tipo são chamados de polímeros conjugados eletrólitos.<sup>[14, 15]</sup> O uso destes íons advém das importantes propriedades dos líquidos iônicos. À temperatura ambiente, estes materiais são normalmente sais orgânicos com propriedades facilmente ajustadas pela mudança dos seus contra-íons. Eles têm atraído muita atenção como solventes verdes promissores devido às suas características físico-químicas: baixa tensão de vapor, estabilidade térmica, janela eletroquímica aumentada e relativamente alta condutividade iônica.<sup>[16-19]</sup> Os líquidos iônicos são bons solventes para muitos materiais inorgânicos e orgânicos, como os polímeros; eles são líquidos à temperatura ambiente e se apresentam como uma substância viscosa. Filmes destes materiais não são possíveis também e a aplicação para dispositivos se torna comprometida.

Baseado nesses líquidos iônicos foram desenvolvidos para essa tese um conjunto de oligômeros e polímeros  $\pi$ -conjugados funcionalizados com grupos imidazóis, que contêm os mesmos grupamentos dos líquidos iônicos, tendo por objetivo facilitar a interação dos materiais conjugados com nanotubos de carbono e grafeno, que será tratado mais aprofundadamente no capítulo 2.

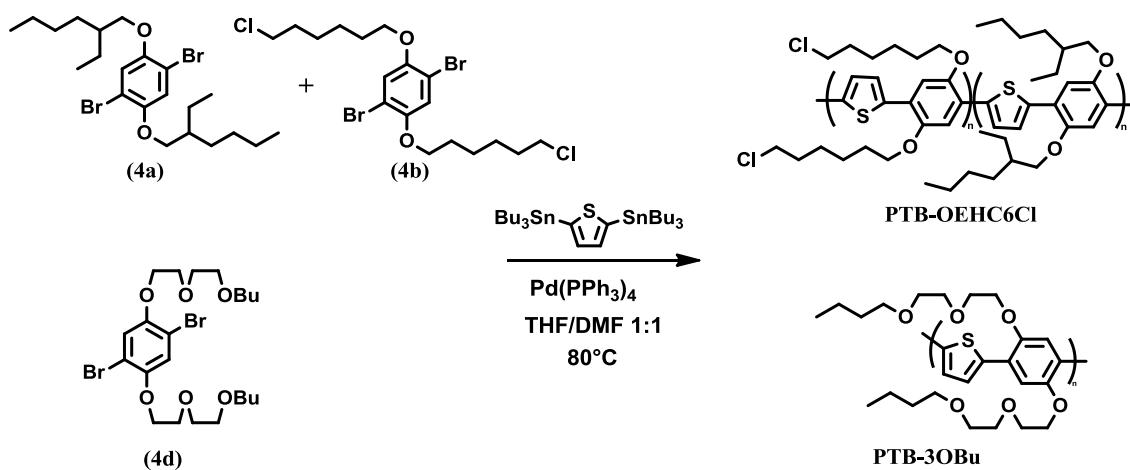
Continuando com os mesmos copolímeros à base de TBT, foram testadas duas rotas de síntese para sintetizar o copolímero PTBT-OEHC6ImCl. A primeira consiste numa rota indireta, onde se prepara primeiramente o polímero por condensação de Stille com o átomo de cloro no final da cadeia ramificada, e por substituição nucleofílica simples, usando 1,2-dimetilimidazol, troca-se pelo íon de imidazol, representada na Figura A.22 como **Rota A**. Uma vez conhecido e caracterizado o polímero, faz-se a troca. A segunda rota nomeada de rota direta, também é preparada por reação de acoplamento de Stille mas o monômero **10** introduzido, já carrega em si o íon imidazol, representada como **Rota B**. O método da Rota A se apresentou como o melhor e mais eficaz, e a síntese realizada pela Rota B proporcionou um polímero de pequenas massas.



**Figura A. 22:** Síntese do polímero PTBT-OEHC6ImCl através de duas rotas, modo indireto – Rota A e pelo modo direto – Rota B.

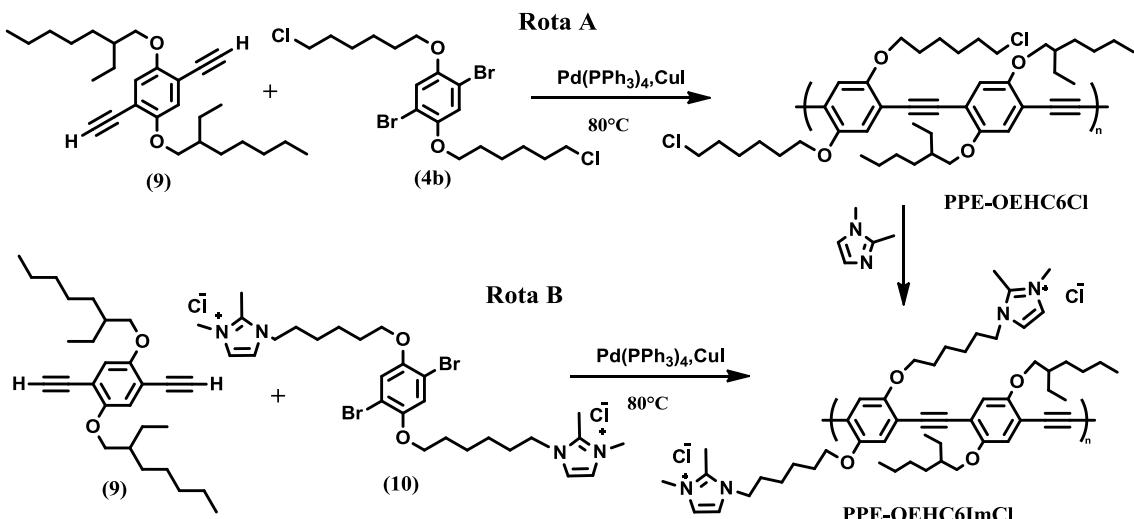
Copolímeros do tipo PTB, já foram sintetizados pelo laboratório AM2N, onde foram sintetizados todos estes materiais apresentados. A Figura A.23 mostra os dois tipos de polímeros sintetizados à base de PTB, partindo do monômero **4d**, de cadeias laterais baseadas em grupamentos do tipo oxi-etileno (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OBu, já publicado [20],

<sup>21]</sup>, nomeado de PTB-3OBu e outro que oferece dois tipos de grupamentos laterais, etilhexil **4a** e C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Cl **4b**, nomeado PTB-OEHC<sub>6</sub>Cl. A síntese foi realizada utilizando o monômero comercial, fornecido pela Aldrich 2,5-Bis(tributilestani)tofeno, mas foi realizado pelas mesmas condições de reação que foram aplicadas para os outros polímeros mostrados.



**Figura A. 23:** Síntese dos polímeros PTB-OEHC6Cl e PTB-3OBu por reação de acoplamento de Stille.

O último tipo de policondensação realizada foi de polímeros baseados em fenileno-acetileno. O desenvolvimento de conjugados deste tipo proporciona o acesso materiais moleculares orgânicos dotados de propriedades interessantes devido à existência da delocalização de elétrons  $\pi$  sobre toda a cadeia principal. Estes compostos são frequentemente sintetizados utilizando reações de acoplamento cruzado catalisado por um metal de transição a fim de criar ligações carbono-carbono entre um  $sp^2$  e outro  $sp$ . A policondensação realizada foi através da reação de acoplamento de Sonogashira e foi obtida através de duas rotas, como mostra a Figura A.24. Da mesma forma que os polímeros do tipo PTBT, foi elaborada uma rota indireta (Rota A), a partir dos monômeros **4b** e **9**, para fornecer o polímero resultante PPE-OEHC<sub>6</sub>Cl e após caracterizado trocar o átomo de cloro, para obter o PPE-OEHC<sub>6</sub>ImCl. A rota direta (Rota B), a partir dos monômeros **9** e **10** forneceu um polímero bastante difícil de ser isolado.



**Figura A. 24:** Síntese do polímero PPE-OEHC6Cl do polímero PPE-OEHC6ImCl através de duas rotas, modo indireto – Rota A e modo direto – Rota B por reação de acoplamento de Sonogashira.

A sua precipitação e lavagem para eliminar impurezas estendeu-se por dias e possibilitou obter apenas alguns miligramas de massa.

Tem-se, portanto, à disposição 13 polímeros e 6 oligômeros para realizar o estudo desta tese. Todos os materiais foram obtidos em quantidade suficiente para serem caracterizados, embora nem todos tenham sido estudados a ponto de aplicação.

#### A.3.2.2 –Dados de GPC

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é extremamente poderosa para fracionamento de um polímero e sua distribuição de massa molecular. Em essência a técnica consiste na separação molecular com base no tamanho efetivo das moléculas em solução, conseguida através da injeção de uma solução de polímero numa corrente contínua de solvente que passa através de colunas com perolas porosas, no caso, poliestireno, de modo que as moléculas menores penetram mais nas partículas, permanecendo mais tempo na coluna do que as moléculas maiores. <sup>[22]</sup>

Os cromatógrafos de permeação em gel consistem essencialmente de um sistema de bombeamento, injetor, colunas, detectores e registradores. O fluxo de solvente se divide em dois: uma metade vai para uma coluna de referência, e a outra, para a coluna que conterá a amostra. A solução de polímero é injetada na corrente da amostra através de uma válvula. As duas correntes, após passarem pelos dois sistemas de colunas (cada

um com três ou quatro colunas em série com pérolas de diferentes tamanhos) são analisadas pelo detector e então registradas.

Um polímero é caracterizado por uma cadeia macromolecular de massa molecular superior à 5000 g/mol formado pelas ligações covalentes de um grande número de unidades de repetição ou monômeros. O material é constituído de um grande número de cadeias macromoleculares de massas variáveis. O índice de polidispersividade ( $I_p$ ) caracteriza esta dispersão em massa molecular das cadeias<sup>3</sup>. A análise das massas molares médias dos polímeros sintetizados em número (dadas em comparação ao poliestireno) é apresentada na tabela 1. Os resultados apresentam algumas disparidades, em particular para os polímeros PTBT-OC6Cl, PTBT-OEHC2Br e PTB-OEHC6Cl. Todos estes apresentaram baixas massas, podendo ser descartados como polímeros e considerados oligômeros. Os motivos se baseiam na dificuldade de solubilidade do PTBT-OC6Cl e PTBT-OEHC2Br, devido aos átomos de halogênio presentes na cadeia lateral. O primeiro não contém o grupamento solubilizante etil-hexil como o polímero PTBT-OEHC6Cl e o polímero PTBT-OEHC2Br, o braço lateral de apenas dois carbonos pode ter prejudicado sua solubilização no solvente do meio reacional.

---

<sup>3</sup>  $I_p=1$  quando todas as cadeias possuem a mesma massa.

**Tabela A. 1:** Caracterização GPC dos polímeros sintetizados.

Polímero	Estrutura	Mn	Mw	I <sub>P</sub>	DP <sub>n</sub>
PPE-OEHC10Cl		14500	31800	2,19	17
PPE-OEHC6Cl		14000	19000	1,37	19
PPE-OEHC6ImCl		14000	19000	1,37	19
PTBT-OEH		14106	21880	1,55	53
PTBT-OC6Cl		1540	5270	3,41	3
PTBT-3OBu		5681	11250	1,98	10
PTBT-OTBDPS		10250	72170	7,04	12
PTBT-OEHC6Cl		9600	12700	1,32	10
PTBT-OEHC6ImCl		9600	12700	1,32	10
PTBT-OEHC2ImPF6		6000	6500	1,08	6
PTBT-OEHC2Br		-	-	-	-
PTB-OEHC6Cl		1190	3900	3,28	2
PTB-3OBu		13900	31400	2,25	27

A justificativa para o polímero à base de TB, PTB-OEHC6Cl, pode ter sido devido à alguma inconsistência durante a síntese. Estes polímeros relatados foram os que apresentaram massas verdadeiramente baixas.

Contrariamente a esses, os polímeros PPEs foram os que apresentaram maiores massas. Os outros polímeros PTBTs apresentaram massas comparáveis o que permitirá comparar diretamente suas propriedades uns com os outros, em função do ramo lateral da cadeia principal.

#### **A.4 –Conclusão**

Neste anexo foram apresentados os diferentes parâmetros estruturais variados e discutidas as vias de síntese utilizadas pelos diversos tipos de monômeros elementares. Tem-se desta forma, 21 materiais (10 polímeros de massas moleculares maiores que  $10000\text{ g.mol}^{-1}$ , 4 oligômeros com massas molares entre  $4000$  e  $6500\text{ g.mol}^{-1}$  e 7 oligômeros de 3 ciclos), onde pode-se estudar as mais diversas propriedades. A comparação dos resultados deve permitir estabelecer relações estruturais para poder inferir e escolher, dependente da ocasião, o melhor material a trabalhar.

## A.5 –Referências

- [1] Pablo Espinet and Antonio M. Echavarren. The Mechanisms of the Stille Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4704 – 4734.
- [2] D. Milstein, J. K. Stille. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3636.
- [3] Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 508–524.
- [4] D. Milstein, J. K. Stille. Palladium-catalyzed coupling of tetraorganotin compounds with aryl and benzyl halides. Synthetic utility and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (17), pp 4992–4998.
- [5] Rui Ding, Yong He, Xiao Wang, Jingli Xu, Yurong Chen, Man Feng and Chuanmin Qi. Treatment of Alcohols with Tosyl Chloride Does Not always Lead to the Formation of Tosylates. *Molecules*, 16, 2011, 5665-5673.
- [6] T.W.Graham Solomons and Craig B. Fryhle. Advises for studying organic chemistry and Organic Chemistry. Vol. 1, 2001.
- [7] Clayden, Greeves, Warren and Wothers. Organic Chemistry, 2001.
- [8] Tadashi Mori, Junya Shinkuma, Masafumi Sato, Hideaki Saito, Takehiko Wada and Yoshihisa Inoue. The First Circular Dichroism Observation for Organic Radical Cations: Chiroptical Properties of Neomenthyloxy- and Isobornyloxyanisole Radical Cations. *Enantiomer: a journal of stereochemistry*, 7, 2002, 115-118.
- [9] Chunhui Huang and Vladimir Gevorgyan. TBDPS and Br-TBDPS Protecting Groups as Efficient Aryl Group Donors in Pd-Catalyzed Arylation of Phenols and Anilines. *Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (31), 10844–10845.
- [10] K. C. Nicolaou, Paul G. Bulger, and David Sarlah. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in Total Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4442 – 4489.
- [11] Kenkichi Sonogashira. Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with  $sp^2$ -carbon halides. *Journal of Organometallic Chemistry*, 653, 2002, 46–49.
- [12] R. F. Heck, J. P. Nolley. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.*, 1972, 37 (14), 2320–2322.
- [13] Luke Firmansjah and Gregory C. Fu. Intramolecular Heck Reactions of Unactivated Alkyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 37, 2007, 11340-11341.

- [14] Antti Viinikanoja, Sami Areva, Natalia Kocharova, Timo A aritalo, Maarit Vuorinen, Arto Savunen, Jouko Kankare and Jukka Lukkari. Structure of Self-Assembled Multilayers Prepared from Water-Soluble Polythiophenes. *Langmuir* 2006, 22, 6078-6086.
- [15] Quentin Bricaud, Roxane M. Fabre, Robert N. Brookins, Kirk S. Schanze and John R. Reynolds. Energy Transfer between Conjugated Polyelectrolytes in Layer-by-Layer Assembled Films. *Langmuir* 2011, 27, 5021–5028.
- [16] Patricia A. Hunt, Barbara Kirchner and Tom Welton. Characterizing the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 6762 – 6775.
- [17] Juliusz Pernak, Kinga Sobaszkiewicz, and Joanna Foksowicz-Flaczyk. Ionic Liquids with Symmetrical Dialkoxymethyl-Substituted Imidazolium Cations. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 3479 – 3485.
- [18] Zhi-Bin Zhou, Hajime Matsumoto, and Kuniaki Tatsumi. Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 6581 – 6591.
- [19] Irene Ling, Yatimah Alias, Alexandre N. Sobolev, Lindsay T. Byrne, and Colin L. Raston. Selective Binding of Imidazolium Cations in Building Multi-Component Layers. *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 6973 – 6982.
- [20] Raigna A. Silva, Françoise Serein-Spirau, Mohammed Bouachrine, Jean-Pierre Lère-Porte and Joel J. E Moreau. Synthesis and characterization of thienylene-phenylene copolymers with oligo (ethylene oxide) side chains. *J. Mater. Chem.* , 2004, 14, 3043 – 3050.
- [21] R. A. Silva, L. A. Cury, A. Marletta, P. S. S. Guimarães, M. Bouachrine, J.-P. Lère-Porte, J. E. Moreau, F. Serein-Spirau. Absorption and photoluminescence of a new thienylene-phenylene copolymer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2006, 3685-3688.
- [22] Marco-Aurelio De Paoli. Degradação e Estabilização de Polímeros. Chemkeys, 2008, 2<sup>a</sup> 214d online.

## B. Parte experimental

Nesta parte experimental serão descritas precisamente todos os modos e condições de operação, assim como as caracterizações químicas (RMN de próton, carbono e infravermelho) dos diferentes produtos sintetizados. Será apresentada esta parte experimental em inglês devido estes modos de operação ser apresentados em publicações futuras.

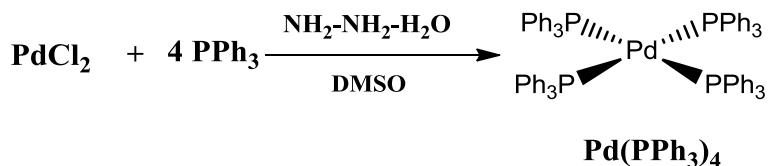
### B.1 – Materials Synthesis

All solvents used were ACS grade, as tetrahydrofuran, dichloromethane, toluene, chloroform, ethanol and butanone. Triethylamine, *N,N*-dimethylformamide (DMF) and acetonitrile were distilled over  $\text{CaH}_2$ , prior to use. All other chemicals were purchased from Aldrich and used without further purification.

The nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR) measurements were carried out on a Bruker AC-400 or on an AC-250 MHz spectrometer. Fourier transform infrared spectra (FT-IR) were obtained with a PERKIN-ELMER spectrometer 100.

#### B.1.1 - Catalyst synthesis

##### Tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .



A dry 250 mL three necked round bottom flask, equipped with a condenser and a thermometer was charged with palladium (II) chloride (4 mmol, 1 eq) and triphenylphosphine (20 mmol, 5 eq). Degassed dimethylsulfoxide (120 mL) was added and the yellow suspension was allowed to reach 120°C under argon. At this temperature, the orange solution was allowed to cool down by removing the oil bath. When the temperature reached 85°C, hydrazine (20 mmol, 5 eq) was added. After cooling the solution, the yellow precipitate was filtered off under argon and washed

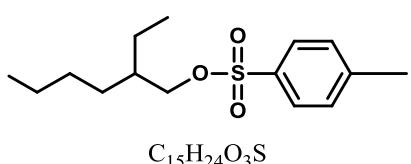
with ethanol (100 mL, degassed under argon) were added in 3 portions) and then with pentane (50 mL, degassed under argon). The yellow solid was dried under vacuum in the dark and then maintained under argon prior to use.

### B.1.2 - Monomers Synthesis

#### Alkyl tosylate (TsOR)

**General procedure.** A 2L three necked round bottom flask, under an argon atmosphere were added the alcohol (1.0 eq), 4-dimethylaminopyridine (0.01eq) and *p*-toluenesulfonyl chloride (1.10 eq) in (1.0L) of dichloromethane. The mixture was cooled to 0°C and triethylamine (1.50 eq) was added dropwise, at such a rate that the temperature does not exceed 15°C. Afterward, the reaction mixture was warm up to room temperature and the solution was stirred for an additional 16 hours to complete the reaction. The reaction mixture was then poured into a 1M aqueous solution of hydrochloric acid (~300mL). The organic phase was washed with an aqueous saturated solution of sodium carbonate, dried over anhydrous magnesium sulfate and filtered. The solvent was then removed under reduced pressure to obtain the crude product.

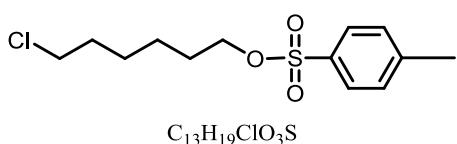
##### 1-Ethyl-2-hexyl tosylate (2a):



The alcohol used was the 2-ethylhexanol (130.2 g, 1.0 mol) and the obtained crude product was a brown oil (227.6g, 0.8 mol, 90%) (m.p.: 20.06°C).

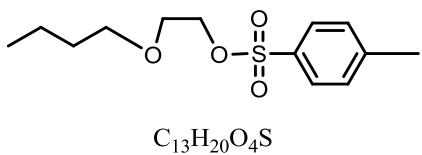
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.78 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.34 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 3.91 (dd,  $J$  = 5.6 Hz,  $J$  = 2.8 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (hept.,  $J$  = 6.0 Hz, 1H,  $\text{CH}$ ), 1.32-1.09 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.83 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.78 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

##### 1-Chloro-6-hexyl tosylate (2b):

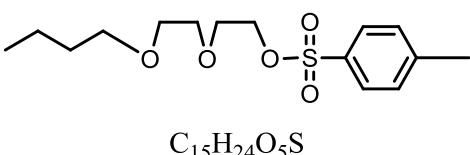


The alcohol used was the 1-chloro-6-hexanol (100 g, 0.73 mol) and the obtained crude product was a colorless oil (163 g, 0.56 mol, 77%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.79 (d,  $J$  = 8.32 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.35 (d,  $J$  = 7.95 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.03 (t,  $J$  = 6.39 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.49 (t,  $J$  = 6.63 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77-1.61 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.28-1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. The spectral data agree with those reported in the literature<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Tomohiro, Takenori; Avval, Parviz Ahmadi; Okuno, Hiroaki. Convenient Synthesis of Large Tetraazamacrocycles Bearing Alkylene, Cyclophane and Crown Ether Type Skeletons. *Synthesis*, **1992**, 639-40.

**2-(2-Butoxy) ethyl tosylate (2c):**

The alcohol used was the 2-(2-butoxy) ethanol and the obtained crude product was yellow oil. Yield 94%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.80 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.33 (d,  $J$  = 80 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.13-4.17 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.53-3.62 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.38 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.43-1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.24-1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. The spectral data agree with those reported in the literature<sup>2</sup>.

**2-(2-Butoxyethoxy) ethyl tosylate (2d):**

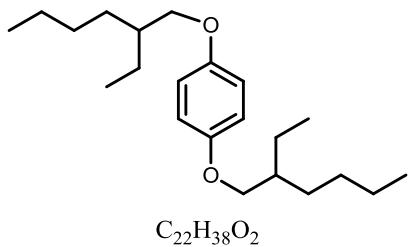
The alcohol used was the 2-(2-butoxyethoxy) ethanol (162 g, 1.0 mol) and the obtained crude product was an orange oil (303 g, 0.96 mol, 96%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.76 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.31 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.18-4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.71-3.67 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.59-3.54 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.53-3.48 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.42 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.29 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. The spectral data agree with those reported in the literature<sup>6</sup>.

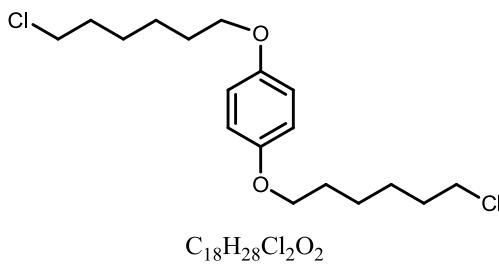
**1,4-Bis-alcoxybenzene**

**General procedure.** At room temperature, a 2L three necked round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel, under argon and magnetic stirring, degased DMSO (500mL) were added with potassium hydroxide (5 eq) and hydroquinone (1 eq). The tosylate (2.2 eq) was slowly added dropwise from the addition funnel. The solution was stirred at room temperature for additional 24 hours to complete the reaction. The organic phase was extracted with ether and washed three times with an aqueous saturated solution of sodium chloride to eliminate by products, and dried over anhydrous magnesium sulfate. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was obtained.

<sup>2</sup> Silva, R. A., Bouachrine, M., Lère-Porte, J.-P., and Moreau, J. E. Synthesis and characterization of thiylene – phenylene copolymers with oligo (ethylene oxide) side chains. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 3043-3050.

**1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)benzene (3a):**

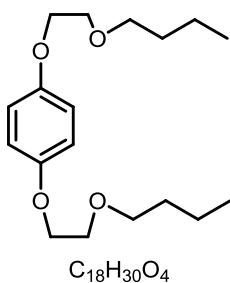
Starting from 11.0 g of tosylate **2a** (0.10 mol), the crude product obtained was a brown oil (32.8 g, 98% mmol, 98%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.82 (s, 4H,  $H_{Ph}$ ), 3.78 (dd,  $J$  = 5.80, 1.23 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 1.77–1.66 (m, 2H,  $CH$ ), 1.61–1.22 (m, 16H,  $CH_2$ ), 0.88–0.94 (m, 12H,  $CH_3$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 153.4 ( $C_{Ph}-O$ ), 115.4 ( $CH_{Ph}$ ), 71.3 ( $OCH_2$ ), 39.5 (CH), 30.5 ( $CH_2$ ), 29.1 ( $CH_2$ ), 23.9 ( $CH_2$ ), 23.1 ( $CH_2$ ), 14.1 ( $CH_3$ ), 11.1 ( $CH_3$ ) ppm. IR (film)  $\bar{v}$ : 3051 (w), 2957, 2925, 2856, 1717, 1587, 1506 (s), 1464, 1381, 1357, 1286, 1225 (s), 1122, 1106, 1037, 928, 821, 772, 744, 721, 638  $cm^{-1}$ .

**1,4-Bis(6-chlorohexyloxy)benzene (3b):**

CH<sub>2</sub>), 1.54–1.46 (m, 8H,  $CH_2$ ) ppm.

Starting from 10.0 g of tosylate **2b** (91 mmol), the crude product was a white solid. In this case the crude product was purified by recrystallization from ethanol at 78°C to provide 9.51 g of a white powder (22.5 mmol, 30%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.81 (s, 4H,  $H_{Ph}$ ), 3.91 (t,  $J$  = 6.45 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.55 (t,  $J$  = 6.69 Hz, 4H,  $CH_2Cl$ ), 1.94–1.65 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.54–1.46 (m, 8H,  $CH_2$ ) ppm.

Another procedure was followed to increase the yield. In a 2L three-necked round bottom flask, equipped with a condenser and with an addition funnel, under argon and magnetic stirring, degased acetonitrile (500mL) were added with potassium carbonate (5 eq) and hydroquinone (1 eq). The tosylate (2.2 eq) was slowly added dropwise from the addition funnel and the reaction was then refluxed for 16 hours. Treatment and recrystallization were the same as for **3a**. The crude product was a white solid (19.09 g, 45.0 mmol, 60%).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 6.82 (s, 4H,  $H_{Ph}$ ), 3.91 (t,  $J$  = 6.43, 4H,  $OCH_2$ ), 3.55 (t,  $J$  = 6.69, 4H,  $CH_2Cl$ ), 1.89–1.67 (m, 4H,  $CH_2$ ), (m, 4H,  $CH_2$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 153.3, 115.5, 68.5, 45.2, 32.7, 29.4, 26.8, 25.6 ppm. IR (powder)  $\bar{v}$ : 2941, 2865, 2475, 2027, 1865, 1638, 1510, 1475, 1393, 1345, 1312, 1263, 1220, 1114, 1028, 1013, 998, 830  $cm^{-1}$ .

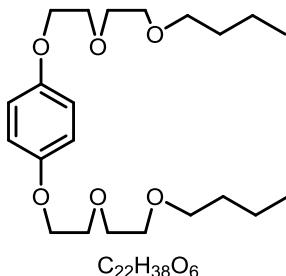
**1,4-Bis (2-(2-Butoxy) ethyl benzene) (3c):**

Starting from, 27.5 g (0.25 mol) of hydroquinone, the crude product was beige solid (60.5 g, 0.195 mol, 78%).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 6.84 (s, 4H,  $H_{Ph}$ ), 4.06 (dd,  $J$  = 4.4, 5.5 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.75 (dd,  $J$  = 4.4, 5.5 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.52 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 1.55–1.65 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.32–1.43 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.92 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 6H,  $CH_3$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 153.5 ( $C_{Ph}-O$ ), 116.0 ( $CH_{Ph}$ ), 71.8 ( $OCH_2$ ), 69.7 ( $OCH_2$ ), 68.4 ( $OCH_2$ ), 32.1 ( $CH_2$ ), 19.7 ( $CH_2$ ), 14.3 ( $CH_3$ ) ppm. IR

(film)  $\bar{\nu}$ : 3047 (f), 2958, 2933, 2871, 1592, 1509(F), 1456, 1379, 1363, 1283, 1233 (F), 1126 (F), 1071, 983, 927, 826, 757, 522  $\text{cm}^{-1}$ .

**1,4-Bis (2-(2-Butoxyethoxy) ethyl benzene) (3d):**

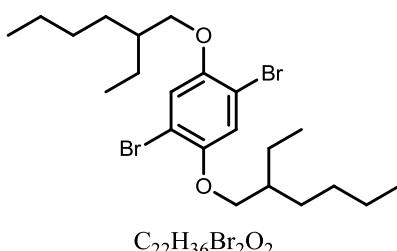


Starting from 26.4 g (240mmol) of hydroquinone, the crude product was an orange oil (85.07 g, 214 mmol 89%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.83 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.05-4.09 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.81-3.85 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.68-3.72 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.58-3.62 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.46-3.50 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52-1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31-1.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$ ), 115.4 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 71.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 67.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (film)  $\bar{\nu}$ : 3602, 3047, 2869, 1592, 1507, 1456, 1354, 1285, 1233, 1118, 1068, 981, 929, 826, 757, 523  $\text{cm}^{-1}$ .

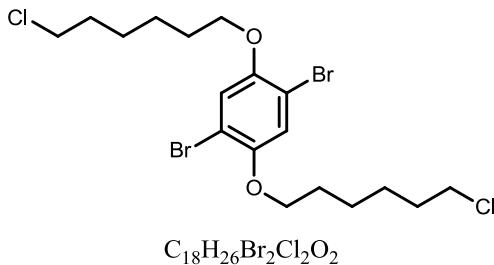
**1,4-Dibromo-2,5-bis-alcoxybenzene**

**General procedure.** A dry 1L three necked round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with bis-alcoxybenzene (1 eq) and chloroform (500 mL). Bromine (3 eq) was added dropwise from the addition funnel slowly and under magnetic stirring. The reaction was allowed for additional 24 hours. The organic phase was extracted with ether and washed several times with a water-ice solution of sodium hydroxide-NaOH and sodium metabisulphite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in molar proportions 1:4. The organic phase was then dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/dichloromethane 90:10 as the eluent.

**1,4-Dibromo-2,5-bis (2-ethylhexyloxybenzene) (4a):**



Clear oil; yield 88%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.08 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 3.84 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.70-1.80 (m, 2H,  $\text{CH}$ ), 1.58-1.45 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.32 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.91-0.96 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$ ), 118.1 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 111.0 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-Br}$ ), 72.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.4 ( $\text{CH}$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 11.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 2961, 2925, 2856, 1733, 1492, 1456, 1383, 1357, 1296, 1264, 1209 (s), 1118, 1061, 1027, 1013, 972, 926, 849, 806, 784, 727  $\text{cm}^{-1}$ .

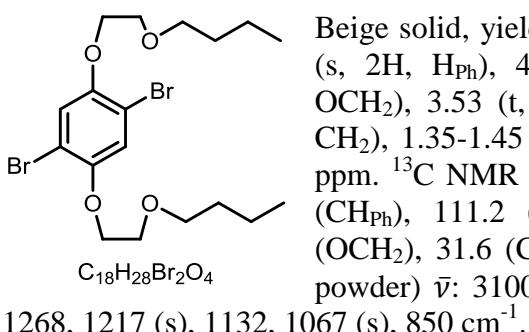
**1,4-Dibromo-2,5-bis (6-chloro-1-hexyloxybenzene) (4b):**

The crude product was a brownish solid. In this case the crude product was purified by recrystallization from ethanol to provide a crystalline white solid. Yield 86%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.08 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 3.96 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 3.56 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1.87-1.78 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57-1.48 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  = 150.1, 118.6, 111.3, 70.1, 45.2, 32.6, 29.1, 26.7, 25.5 ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 2982, 2939, 2913 (w), 2865 (w), 2855 (w), 1495, 1465, 1396, 1361, 1308, 1258, 1209, 1068, 1058, 1026, 996, 856, 808, 732, 718, 637.

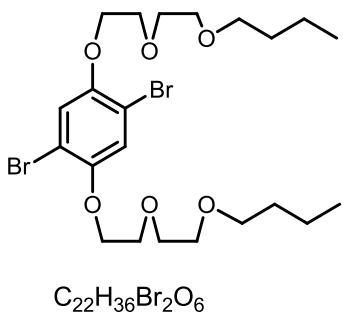
**Compound (4b)**

The same product was prepared using the Mitsunobu reaction conditions as follow:

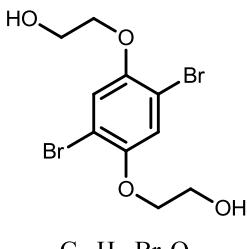
In a dry 1L two necked round bottom flask, under argon were added 6-chlorohexanol (82mmol, 2.2 eq), 2,5-dibromohydroquinone (37 mmol, 1 eq), triphenylphosphine (86mmol, 2.3 eq) and dry tetrahydrofuran- (40mL) as the solvent. Then, the mixture was cooled to -30°C (through a mixture of ethanol and liquid nitrogen bath) and the diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) (86mmol, 2.3 eq) was added dropwise slowly to the solution keeping the temperature below 15°C. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon for 12 hours at room temperature. THF was removed under reduced pressure and the product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/dichloromethane 75:25 as the eluent. The purified product was then recrystallization from ethanol to provide white powder (86% yield).

**1,4-Dibromo-2,5-bis (2-(2-Butoxy) ethyl benzene) (4c):**

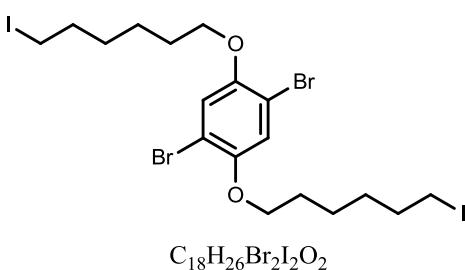
Beige solid, yield 71%.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.16 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.09-4.13 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.75-3.79 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.53 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.52-1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35-1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$ ), 119.0 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 111.2 ( $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{Br}$ ), 71.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 68.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.6 ( $\text{CH}_2$ ), 19.1 ( $\text{CH}_2$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 3100, 2957, 2932, 2866, 1676, 1498, 1462, 1372, 1268, 1217 (s), 1132, 1067 (s), 850  $\text{cm}^{-1}$ .

**1,4-Dibromo-2,5-bis (2-(2-Butoxyethoxy) ethyl benzene) (4d):**

Starting from 10 mmol. Beige solid, yield 95%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.14 (t,  $J$  = 4.0 Hz, 2H,  $H_{Ph}$ ), 4.16-4.09 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.91-3.85 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.75 (dd,  $J$  = 3.9, 5.6 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.60 (dd,  $J$  = 3.9, 5.6 Hz, 4H,  $OCH_2$ ), 3.45 (t,  $J$  = 6.7, 4H,  $OCH_2$ ), 1.60-1.50 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.28-1.41 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.92 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 6H,  $CH_3$ ) ppm.  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 150.3 ( $C_{Ph-O}$ ), 119.2 ( $C_{Ph-Br}$ ), 111.4 ( $CH_{Ph}$ ), 71.3 ( $OCH_2$ ), 71.1 ( $OCH_2$ ), 70.24 ( $OCH_2$ ), 70.19 ( $OCH_2$ ), 69.6 ( $OCH_2$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 19.3 ( $CH_2$ ), 13.9 ( $CH_3$ ) ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 3514, 2959, 2869, 1617, 1492, 1458, 1354, 1322, 1299, 1244, 1206, 1119 (F), 1068, 979, 748, 669  $cm^{-1}$ .

**1,4-Dibromo-2,5-bis (2-hydroxyethoxybenzene) (4e):**

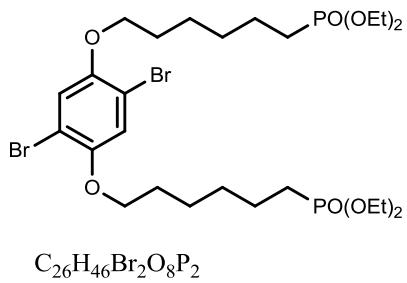
The crude product was a white powder and was purified by recrystallization from chloroform to provide white crystalline powder, yield 86%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.33 (d, 2H,  $H_{Ph}$ ), 4.11-4.15 (m, 4H,  $OCH_2$ ), 3.86-3.90 (m, 4H,  $CH_2OH$ ), 2.04 (s, 2H, OH) ppm.  $^{13}C$  NMR ( $CD_3OD$ , 100 MHz)  $\delta$  = 151.8 ( $C_{Ph-O}$ ), 120.3 ( $C_{Ph-H}$ ), 112.4 (C-Br), 73.1 ( $CH_2$ ), 61.6 ( $CH_2$ ) ppm.

**1,4-Dibromo-2,5-bis (6-iodine-1-hexyloxybenzene) (5):**

A dry 100 mL two necked round bottom flask, equipped with a condenser and a thermometer was charged with compound **4b** (4mmol, 1 eq), sodium iodide (12mmol, 3 eq) and butanone (30mL). Under argon, the reaction was heated to 80°C and was allowed to reflux for additional 4 hours. After being cooled to room temperature, the solvent was then removed under reduced pressure.

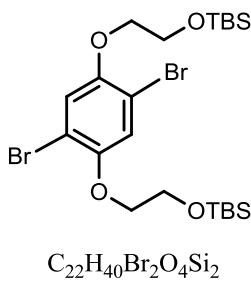
After, the residue was extracted with  $CH_2Cl_2$  and washed with water several times to remove the formed sodium chloride salt. The organic phase was dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was a white solid and was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/dichloromethane 75:25 as the eluent, to give compound **5** in 68% yield.  $^1H$  NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.08 (s, 2H,  $H_{Ph}$ ), 3.95 (t,  $J$  = 6.27 Hz,  $OCH_2$ ), 3.21 (t,  $J$  = 6.98 Hz,  $CH_2I$ ), 1.99-1.70 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.39-1.48 (m, 8H,  $CH_2$ ) ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 2933, 2852, 1491, 1459, 1393, 1360, 1293 (w), 1270, 1233, 1211, 1168, 1095, 1062, 1054, 1024, 994, 866, 856, 805, 727, 635 (w)  $cm^{-1}$ .

**Tetraethyl(((1,4-dibromo-2,5-benzene)bis(oxy))bis(hexane-2,1-diyl))bis(phosphonate) (6)**



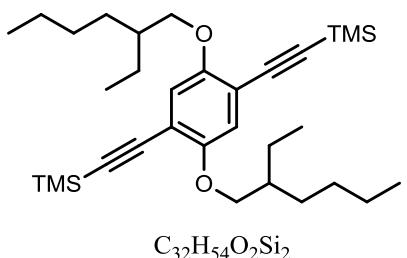
Under argon atmosphere, compound **4b** or **5** (1mmol, 1 eq) was dissolved in triethylphosphite (7.8 eq) as the solvent. The mixture was then stirred at 180°C for 4 days under reflux. Another method was tested in addition of potassium iodide – KI (0.5 eq), acting as a nucleophilic catalyst. The reaction was quenched with ether and the organic phase washed with ammonium chloride several times and dried over magnesium sulphate. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was a colorless oil, yield 20%.  $^1\text{H}\{\text{P}^31\}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.07 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.21-4.02 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{P}$ ), 3.94 (t,  $J$  = 6.27 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.88-1.68 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.59-1.36 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (dd,  $J$  = 7.47,  $J$  = 7.32 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 32.54 (s, 2P) ppm.

**1,4-Dibromo-2,5-bis (2-*tert*-butylsilaneoxy ethoxybenzene) (7):**



To a 50 mL round bottom flask, compound **4e** (20mmol, 1 eq), imidazole (54mmol, 2.7 eq) and *tert*-butyl chloro silane (50mmol, 2.5 eq) were solubilized, in dimethylformamide (20 mL), dropwise with a syringe under argon. The resulting viscous solution was stirred at room temperature under argon overnight. The mixture was extracted with ether and the organic phase washed with a saturated aqueous solution of sodium carbonate and dried over magnesium sulphate. After removing the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by column chromatography with cyclohexane/dichloromethane 75:25 as the eluent. Then, the solvent was removed under reduced pressure again and a white solid was obtained in 93% yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.32 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 4.15 (t,  $J$  = 4.9 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.00 (t,  $J$  = 4.9 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.89 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.07 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 150.2, 118.9, 111.0, 71.6, 61.9, 25.9, 18.3, 15.3 ppm.

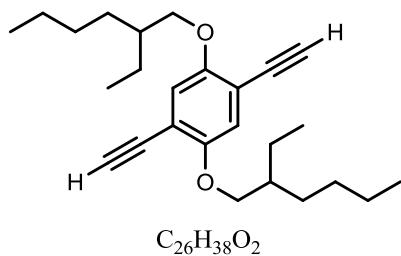
**2,5-Bis(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-bis(trimethylsilylacetylene) (8):**



In a 50 mL Schlenk tube, (10mmol, 1.0eq) of compound **4a**, (0.4mmol, 0.04eq) of bis-(triphenylphosphine) dichloropalladium ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ) and (0.4mmol, 0.04eq) of copper iodide (-CuI) were introduced under nitrogen and dissolved into 15 mL of freshly distilled triethylamine. Trimethylsilyl acetylene (30mmol, 3 eq) was then added. The mixture was stirred at 65°C for 48 hours and filtered after cooling to room temperature over a silica gel plug eluted with cyclohexane/dichloromethane 90:10 solvent mixture. The filtrate was concentrated under reduced pressure to give brown oil in 85% yield.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  =

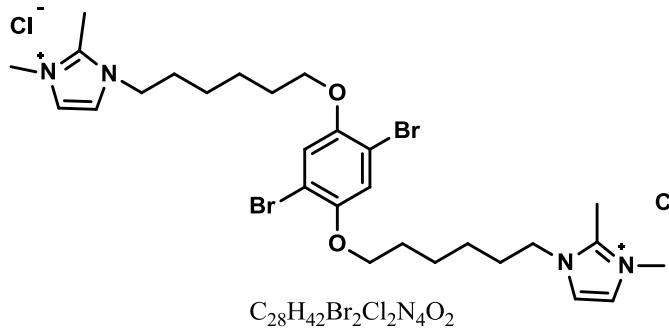
6.88 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 3.83 (ddd, *J* = 23.6, 8.85, 5.63 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.67-1.76(m, 2H, CH), 1.62-1.23 (m, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, *J* = 7.14 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.24 (s, 18H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 154.1, 116.6, 113.7, 101.1, 99.7, 71.5, 39.6, 30.5, 29.1, 23.9, 23.0, 14.1, 11.3, -0.1 ppm. IR (film)  $\bar{\nu}$ : 2928, 2959, 2874 (w), 2861 (w), 2154, 2069, 1496, 1464, 1406, 1380, 1273 (w), 1248, 1222, 1201, 1178 (w), 1119 (w), 1032, 891, 837, 758, 699, 647, 627.

**[2,5-Bis(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene]-bis(ethyne-2,1-diyl) (9)**



Compound **9** was obtained upon deprotection of protecting group trimethylsilane of compound **8** by reacting it with tetra-*n*-butylammonium fluoride in a tetrahydrofuran solution (1 M). A dry 50mL two necked round bottom flask was charged with compound **9** (5.7mmol, 1 eq) under argon and TBAF (14.2mmol, 2.5 eq) was added dropwise at 0°C to the solution in an ice-water bath. Then, after cooling to room temperature, the resulting mixture was stirred for additional 30 minutes. The raw product was dissolved in ether, washed with a saturated aqueous solution of sodium chloride-NaCl and dried by magnesium sulfate-MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to provide a brown oil. The crude product was purified by column flash chromatography using cyclohexane/dichloromethane 75:25 as the eluent to give a beige clear oil in 95% yield. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 6.94 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 3.84 (d, *J* = 5.79 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.31 (s, 2H, H<sub>acetylenic</sub>), 1.69-1.79 (m, 2H, C\*H), 1.57-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.39-1.23 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.87-0.95 (m, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**[1,4-Dibromo-2,5-bis (6-chloro-1-hexyloxybenzene)] bis(2,3-dimethyl-1H-imidazol-3-iun) chloride (10):**

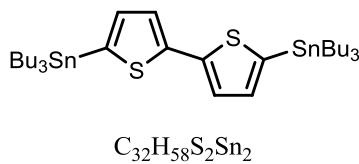


To a 50 mL round bottom flask, compound **4b** (2.28 mmol, 1 eq) and 1,2-dimethylimidazole (22.8 mmol, 10 eq) used as the reagent and the solvent were added. The mixture was stirred at 100°C for additional 48 hours. Then, the reaction was stopped and at room temperature it was dropped into

ether slowly. A brownish-white precipitate was obtained, filtered and dried under vacuum (87% yield). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD-d<sup>4</sup>) δ= 7.53 (d, *J* = 2.12 Hz, 2H, H<sub>imidazole</sub>), 7.47 (d, *J* = 2.10 Hz, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.21 (s, 2H, H<sub>imidazole</sub>), 4.16 (t, *J* = 7.40 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t, *J* = 6.11 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>N), 3.81 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.34 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.64-1.84(m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.63(m, 4H), 1.40-1.48(m, 4H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD-d<sup>4</sup>) δ= 151.45 (C<sub>imidazole</sub>-N, 2C), 145.84 (C<sub>Ph</sub>-O, 2C), 123.66 (C<sub>imidazole</sub>, 2C), 122.20 (C<sub>Ph</sub>, 2C), 119.56 (C<sub>imidazole</sub>, 2C), 112.13 (C<sub>Ph</sub>-Br, 2C), 71.03 (C-O, 2C), 35.49 (C-N, 2C), 30.78 (CH<sub>3</sub>-N, 2C), 30.00 (CH<sub>2</sub>, 2C), 26.98 (CH<sub>2</sub>, 4C), 26.72 (CH<sub>2</sub>, 2C), 9.65 (CH<sub>3</sub>, 2C) ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 3393, 3266, 2986, 2939, 2866,

1650, 1585, 1537, 1496, 1465, 1361, 1364, 1264, 1243, 1215, 1133, 1102, 1063, 1012, 930, 857, 810, 771, 731, 672, 636 cm<sup>-1</sup>.

### 5,5'-Bis(tri-n-butylstannyl)-2,2'-bithiophene

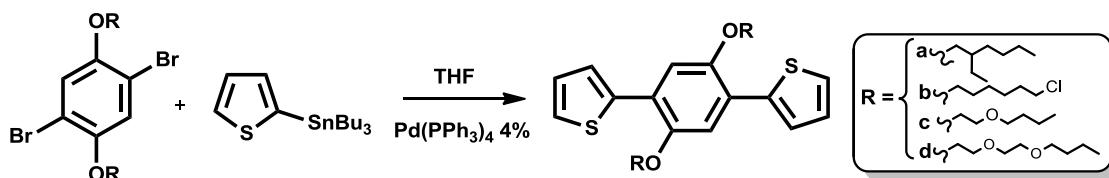


In a dry 1L three necked round bottom flask, under argon atmosphere, a solution of 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene (30.12 mmol, 1 eq) in THF (200mL) was cooled to -78°C. Then, *n*-butyllithium- (62.5 mmol, 2.08 eq) was added dropwise and the reaction was stirred at -78°C for 15 min.

The cooling bath was removed and was stirred at room temperature for an additional 1 hour and a white precipitate appeared. Tri-*n*-butyltin chloride- (2.5 eq) was added and the mixture (green fluid) was stirred under argon overnight at room temperature. *n*-Hexane (2L) was then added under vigorous stirring and the medium was washed with an aqueous solution of sodium bicarbonate (5%) and subsequently with pure water. The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by high vacuum distillation to give 15.1 g (20.3 mmol, 67% yield) of clear oil. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ=7.29 (d, *J* = 3.34 Hz, 2H, H<sub>Th</sub>), 7.05 (d, *J* = 3.35 Hz, 2H, H<sub>Th</sub>), 1.65-1.50 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.30-1.38(m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.19-1.04 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 0.90 (t, *J* = 7.31Hz, 18H, CH<sub>3</sub>) ppm.

### B.1.3 Oligomers and Polymers Synthesis

#### Oligomers synthesis

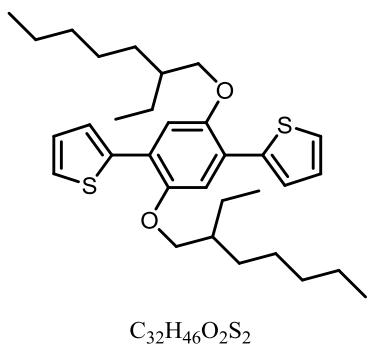


**General procedure.** Under argon, in a dry 50 mL three necked round bottom flask, 2-tributylstannyl thiophene (2.5 eq) and dibromo derivative (1 eq) were dissolved in dry THF and freshly distilled DMF in proportion 1:1 (V/V). Then, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.04 eq) and copper iodide–CuI (0.08 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 80°C for 48 hours under argon atmosphere. The reaction mixture was added into a separatory funnel and treated with ether and washed with an aqueous saturated solution of sodium chloride several times. The organic phase was dried with magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. Purification of the crude product was effected by recrystallization in ethanol or by column chromatography on silica gel with cyclohexane/dichloromethane 90:10 as eluent.

Microwave chemistry is the technique of applying microwave irradiation to chemical reactions. This method was used and the general procedure is the following. A dry 10 mL screw cap test tube with a magnetic stirrer, under argon, was charged with 2-tributylstannyl thiophene (5.0 mmol, 2.5 eq), dibromo derivative (2.0 mmol, 1 eq) and a catalytic amount Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.08 mmol, 0.04 eq). The mixture was submitted in a microwave equipment model CEM Discover™ Focussed Microwave, during 30 minutes at 180°C under vigorous agitation. To the mixture was added a 100 ml solution of cyclohexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75:25) which was filtered on a Silica/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(90:10) mixture in

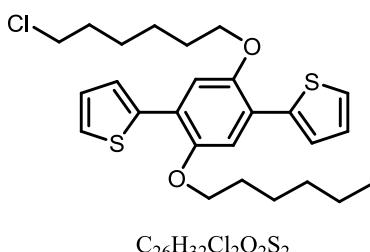
order to remove stanny derivatives and palladium's residue. After evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product was purified by recrystallisation in hot ethanol, then cooled slowly to 5°C. The yellow crystals obtained were then filtered and washed with cold ethanol.

### OTBT-OEH



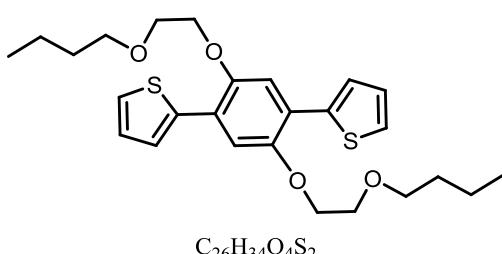
Starting from 2.0 mmol of **4a**. Green solid, yield 50%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.55 (dd, *J* = 3.57, 0.84 Hz, 2H, H<sub>Th- $\alpha$</sub> ), 7.36 (dd, *J* = 5.06, 0.79 Hz, 2H, H<sub>Th- $\gamma$</sub> ), 7.28 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.11 (dd, *J* = 5, 3.76 Hz, 2H, H<sub>Th- $\beta$</sub> ), 4.00 (d, *J* = 5.49 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.82-1.90(m, 2H, C\*H), 1.71-1.41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (dd, *J* = 8.67, 5.28 Hz, 16H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.96 (m, Hz, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.3 (C<sub>Ph</sub>-O), 139.3 (C<sub>Th</sub>), 126.6 (CH<sub>Th</sub>), 125.6 (CH<sub>Th</sub>), 125.2 (CH<sub>Th</sub>), 122.8 (C<sub>Ph</sub>), 112.7 (CH<sub>Ph</sub>), 71.8 (OCH<sub>2</sub>), 39.6 (CH), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 24.0 (CH<sub>2</sub>), 23.0 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>), 11.2 (CH<sub>3</sub>) ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3072 (w), 2955, 2923, 2868, 1534, 1492, 1469, 1435, 1391, 1378, 1358, 1340, 1328, 1211 (s), 1076, 1062, 1037, 1028, 843, 826, 778, 730, 689, 675 (s), 557, 492 cm<sup>-1</sup>.

### OTBT-OC<sub>6</sub>Cl



Starting from 2.0 mmol of **4b**. Green solid, yield 45%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.52 (dd, *J* = 3.69 Hz, *J* = 1.12 Hz, 2H, H<sub>Th- $\alpha$</sub> ), 7.35 (dd, *J* = 5.14Hz, *J*=1.10 Hz, 2H, H<sub>Th- $\beta$</sub> ), 7.25 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.10 (dd, *J* = 5.13 Hz, *J*=3.70 Hz, 2H, H<sub>Th- $\beta$</sub> ), 4.09 (t, *J* = 6.37 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.55 (t, *J* = 6.69 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>Cl), 1.97-1.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.87-1.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm. <sup>13</sup>C RMN (101MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.1, 139.1, 126.7, 125.8, 125.2, 123.0, 112.8, 69.4, 45.0, 32.5, 29.2, 26.6, 25.6 ppm. IR (ATR, powder)  $\bar{\nu}$ : 3070 (w), 2940, 2865, 1798 (w), 1535, 1491, 1471, 1430, 1392, 1359, 1286, 1240 (w), 1214, 1079 (w), 1065, 1040, 1020, 994, 945, 851, 822, 799, 734, 696, 685, 644 cm<sup>-1</sup>.

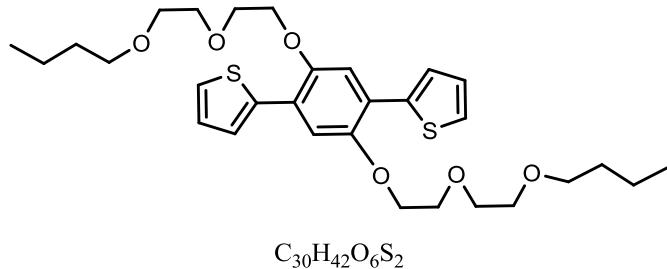
### OTBT-2OBu



Starting from 5.0 mmol of **4c**. Yellow solid, yield 32%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.59 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2H, H<sub>Th</sub>), 7.33 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H<sub>Th</sub>), 7.30 (s, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.09 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H, H<sub>Th</sub>), 4.21-4.27(m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.84-3.90(m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.57 (t, *J* = 6.2 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.58-1.66 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.37-1.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 149.5 (C<sub>Ph</sub>-O), 139.2 (C<sub>Th</sub>), 126.9 (CH<sub>Th</sub>), 125.8 (CH<sub>Th</sub>), 125.6 (CH<sub>Th</sub>), 123.4 (C<sub>Ph</sub>), 113.7 (CH<sub>Ph</sub>), 71.6 (OCH<sub>2</sub>), 69.3 (OCH<sub>2</sub>), 69.2 (OCH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 19.4 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>)

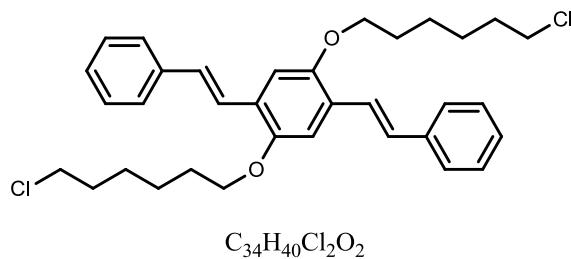
ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3102, 3071, 2957, 2930, 2870, 1535, 1493, 1456, 1436, 1399, 1359, 1278, 1218 (s), 1126 (s), 1065, 980, 925, 851, 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

### OTBT-3OBu



Starting from 5.0 mmol of **4c**. Yellow solid, yield 48 %.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.56 (dd,  $J$  = 3.6 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th}}$ ), 7.32 (dd,  $J$  = 5.2 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th}}$ ), 7.29 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.09 (dd,  $J$  = 5.2 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th}}$ ), 4.25 (t,  $J$  = 5.2 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.95 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (dd,  $J$  = 6.4 Hz,  $J$  = 4.4 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.62 (dd,  $J$  = 5.2 Hz,  $J$  = 3.2 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.47 (t,  $J$  = 6.8 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.51-159(m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31-139(m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.87-0.93(m, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$ ), 139.0 ( $\text{C}_{\text{Th}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Th}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{Th}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{Th}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 113.5 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 71.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 70.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 69.1 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 19.2 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3073 (w), 2959, 2932, 2862, 1534, 1486, 1472, 1430, 1399, 1365, 1328, 1280, 1242, 1222, 1136, 1122, 1102, 1049, 883, 870, 849, 832, 798, 740, 724, 713, 580, 540, 499  $\text{cm}^{-1}$ .

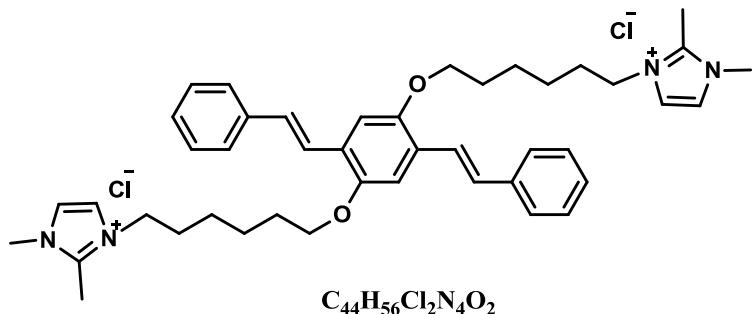
### OPV- OC<sub>6</sub>Cl



A dry 250 mL two necked round bottom flask, under argon atmosphere, was charged with compound **4b** (9.9 mmol, 1 eq), palladium acetate- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.79 mmol, 0.08 eq) and tri(*o*-tolyl)phosphine (3.17 mmol, 0.32 eq). To the mixture were added previous distilled solvents as dimethylformamide and triethylamine. Styrene was carefully added (198 mmol, 20 eq). The reaction was heated up to 70°C and kept stirring for 48 hours. The raw product was dissolved in ether and washed with an aqueous saturated solution of sodium chloride three times. The organic phase was dried with magnesium sulphate. The solvent was removed under reduced pressure and the product was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane/dichloromethane 50:50 as eluent. The final product was recrystallized in ethanol providing a fluorescent yellow solid (yield 10%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.93 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 2H, =CH), 7.59 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.38 (d,  $J$  = 16.5 Hz, 2H, =CH), 7.27 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.21 (dd,  $J$  = 7.7 Hz,  $J$  = 7.6 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.12–7.04 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 3.73 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.10 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 1.57 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29 – 1.14 (m, 8H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 151.05 (CO), 137.88, 128.89, 128.67, 127.47, 126.96, 126.49, 123.39, 110.71, 69.35 ( $\text{OCH}_2$ ), 44.97 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 32.56 ( $\text{CH}_2$ ), 29.36 ( $\text{CH}_2$ ), 26.69 ( $\text{CH}_2$ ), 25.64 ( $\text{CH}_2$ ) ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3053, 2936, 2866, 1595, 1500, 1476, 1466, 1419, 1397, 1346, 1330, 1306 (w), 1255, 1203, 1060, 1037, 1001, 972, 928, 865, 848, 798 (w), 753,

732, 716, 691  $\text{cm}^{-1}$ . MS (APCI)  $m/z$  (%): 551.2 (100 %,  $\text{MH}^+$ ), 477.2 (8%), 288.3 (16%), 223.1 (25%). HRMS (APCI): calculated for  $\text{MH}^+$  : 551.2478; found : 551.2489.

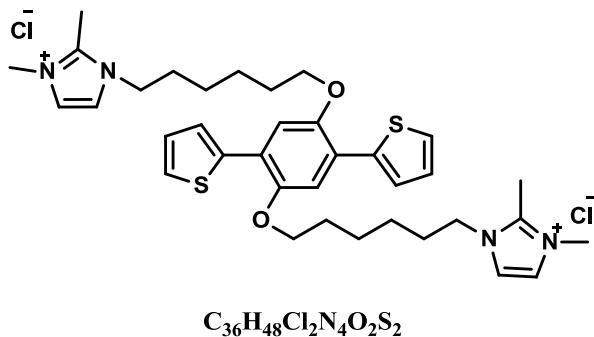
### OPV-OC<sub>6</sub>ImCl



The substrate **OPV-OC<sub>6</sub>ImCl** (0.24 mmol, 1 eq) was dissolved in imidazole (2.36 mmol, 50 eq) as the reagent and the solvent. The mixture was heated up to 100°C for 48 hours. After cooling to room temperature, the mixture

was poured into ether and stirred vigorously for 3 hours. The brown precipitate was filtered and purified by flash column chromatography with a C18 reverse phase column  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  100:0 to 50:50 as eluent. The solvent was removed under reduced pressure and the product was dried under vacuum to give a yellow solid, 1.19 g (1.60 mmol, 68%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}-d^4$ )  $\delta$ =7.52 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.47 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 2H, =CH), 7.46 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{imidazole}}$ ), 7.42 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{imidazole}}$ ), 7.35 (dd,  $J$  = 7.6 Hz,  $J$  = 7.5 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.28-7.22 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.22 (d,  $J$  = 16.3 Hz, 2H, =CH), 4.18-4.07 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99-1.79 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73-1.62 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.45 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}-d^4$ )  $\delta$ = 152.48 (NCN), 145.81 (CO), 139.43, 130.22, 129.85, 128.66, 128.25, 127.49, 124.38, 123.67, 122.15, 111.93, 70.36 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 35.39, 30.84, 30.34, 27.08, 27.06, 9.47 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3371, 3050 (w), 2939, 2856, 1640, 1591, 1537, 1508, 1489 (w), 1466, 1421, 1390, 1344, 1332 (w), 1291 (w), 1255, 1204, 1158, 1137, 1107 (w), 1073, 1033, 995, 962, 913 (w), 870, 839, 752, 694, 666, 620 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI)  $m/z$  (%): 337.2 (100 %,  $\text{M}^{2+}$ ), 299.2 (20%). HRMS (ESI): calculated for  $\text{M}^{2+}/2$  : 336.2196; found : 336.2213.

### OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl



The substrate **OTBT-OC<sub>6</sub>ImCl** (4.59 mmol, 1 eq) was dissolved in imidazole (45.89 mmol, 10 eq) as the reagent and the solvent. The mixture was heated up to 100°C for 48 hours. After cooling to room temperature, the mixture wax

was poured into ether and stirred vigorously for 3 hours. The brown precipitate was

filtered and the crude product was washed with more ether and dried

under vacuum. Yellow solid, yield 98%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}-d^4$ )  $\delta$ = 7.60 (dd,  $J$  = 3.7 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th-}\alpha}$ ), 7.47 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{imidazole}}$ ), 7.44 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{imidazole}}$ ), 7.42 (dd,  $J$  = 5.1 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th-}\gamma}$ ), 7.33 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.10 (dd,  $J$  = 5.1 Hz,  $J$  = 3.7 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Th-}\beta}$ ), 4.16-4.28 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.60 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71-1.46 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38-1.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}-d^4$ ),  $\delta$ = 150.4, 145.8, 140.1, 127.8, 127.0,

126.4, 124.2, 123.6, 122.1, 113.6, 70.5, 54.9, 35.4, 30.8, 30.3, 27.02, 27.00, 9.6 ppm. IR (ATR powder)  $\bar{\nu}$ : 3278, 3042, 2941, 2867, 1585, 1535, 1489, 1459, 1434, 1388, 1360 (w), 1342, 1282, 1254, 1210, 1165, 1138, 1110, 1070, 1024, 993, 922, 841, 810, 786, 760, 718, 659, 631  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI)  $m/z$  (%): 316.2 (100 %,  $\text{M}^{2+}$ ), 137.1 (18%). HRMS (ESI): calculated for  $\text{M}^{2+}/2$ : 316.1604; found : 336.1615.

## Polymers synthesis

### General procedure for PPE-OC<sub>6</sub>Cl and PPE-OC<sub>10</sub>Cl

Dibromo derivative **4b** or 1,4-Dibromo-2,5-bis (6-chloro-1-decyloxybenzene)(1 eq) and compound **9** (1 eq) were dissolved in dry toluene (15 mL) and diisopropylamine (6.6 mL). Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0) (0.04 eq) and copper iodide (0.04 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 80°C under argon atmosphere for 72 hours. The polymer was then purified by precipitation in methanol and let settled for 48 hours. The solvent fraction was removed by centrifugation and the residue was dried under vacuum.

### General procedure for PPE-OC<sub>6</sub>ImCl and PPE-OC<sub>10</sub>ImCl

**Route A.** The derivative polymer **PPE** (1 eq) was dissolved in imidazole (10 eq) as the reactant and solvent. The mixture was heated up to 100°C for 48 hours. The polymer was purified by precipitation in ether, the solvent was removed by centrifugation and the residue was dried under vacuum.

**Route B.** Dibromo derivative **10** (1 eq) and compound **9** (1 eq) were dissolved in previous distilled DMF and DiPA. Then,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  and  $\text{CuI}$  in catalytic amounts (0.04% both) were added to the mixture and stirred for 48 hours. The polymer was purified by precipitation in ether and let settled for 3 days. Two phases were obtained. The solvent was removed by evaporation and the residue was dried under vacuum.

### General procedure for PTBT-OC<sub>6</sub>Cl, PTBT-OTBDPS, PTBT-3OBu and PTBT-OEH

5,5'-Bis(*tri-n*-butylstannyl)-2,2'-bithiophene(1 eq) and dibromo derivative **4a**, **4b**, **4d** or 1,4-dibromo-2,5-bis (2-*tert*- butyldiphenylsilyloxy ethoxybenzene) (1 eq) were dissolved in the dry mixture of solvents THF:DMF (1:1 v/v). Under argon atmosphere,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.08 eq) was added and the reaction was stirred at 80°C for 48 hours. The polymer was purified by precipitation in methanol and let settled for 48 hours. The solvent fraction was removed by centrifugation and the residue was dried under vacuum.

### General procedure for PTBT-OEHC<sub>6</sub>Cl, PTBT-OEHC<sub>2</sub>PO(OEt)<sub>2</sub> and PTBT-OEHC<sub>2</sub>Br

5,5'-Bis(*tri-n*-butylstannyl)-2,2'-bithiophene (1 eq), dibromo derivative **4b** or tetraethyl(((1,4-dibromo-2,5-benzene)bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(phosphonate) or 1,4-dibromo-2,5-bis (2-bromine-1-ethyloxybenzene) (0.5 eq) and compound **4a** (0.5 eq) were dissolved the dry mixture of solvents THF:DMF (1:1 v/v). Under argon atmosphere,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.08 eq) was added and the reaction was stirred at 80°C for 48

hours. The polymer was purified by precipitation in methanol and let settled for 48 hours. The solvent fraction was removed by centrifugation and the residue was dried under high vacuum.

### **General procedure for PTBT-OEHC<sub>6</sub>ImCl and PTBT-OEHC<sub>2</sub>ImPF<sub>6</sub>**

**Route A.** The derivative polymer **PTBT-OEHC<sub>6</sub>Cl** or **PTBT-OEHC<sub>2</sub>Br** (1 eq) was dissolved in imidazole (10 eq) as the reagent and the solvent. The mixture was heated up to 100°C for 48 hours. The polymer was purified by precipitation in ether and the solvent fraction was removed by centrifugation and the residue was dried under vacuum.

**Route B.** 5,5'-Bis(tri-n-butylstannyl)-2,2'-bithiophene (1 eq), dibromo derivative **10** (0.5 eq) and compound **4b** (0.5 eq) were dissolved in previous distilled DMF. Then, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in catalytic amount 0.08% was added to the mixture and stirred for 48 hours. The polymer was purified by two consecutive precipitations in ether. The solvent was removed by evaporation and the residue dried under vacuum.

### **General procedure for PTB-OEHC<sub>6</sub>Cl and PTB-3OBu**

5,5'-Bis(tri-n-butylstannyl)-2,2'-thiophene (1 eq), dibromo derivative **4a** (0.5 eq) and **4b** or **4d** (0.5 eq) were dissolved in dry and previous distilled mixture solvents THF:DMF(1:1v/v). Under argon atmosphere, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.08 eq) was added and the reaction was stirred at 80°C for 48 hours. The polymer was purified by precipitation in methanol and let settled for 48 hours. The solvent fraction was removed by centrifugation and the residue was dried under vacuum.

## **Anexo C - Plano de manipulação**

### **• Preparação das soluções:**

- PTBT:Pcbm; razão 1 :1 (10mg de PTBT e 10mg de Pcbm em 1mL de clorofórmio) (A)
  - 24h sob agitação sem aquecimento
- PTBT:Pcbm; razão 1 :1 (20mg de PTBT e 20mg de Pcbm em 1mL de *ortho*-diclorobenzeno) (B)
  - 24h sob agitação à 60°C (**Adicionado 0.25mL de clorofórmio para melhorar diluição**)
- PBT:Pcbm; razão 1 :1 (10mg de PBT e 10mg de Pcbm em 1mL de clorofórmio) (C)
  - 24h sob agitação sem aquecimento
- PBT:Pcbm; razão 1 :1 (20mg de PBT e 20mg de Pcbm em 1mL de *ortho*-diclorobenzeno) (D)
  - 24h sob agitação à 60°C (**Adicionado 0.25mL de clorofórmio para melhorar diluição**)
- PTBT:Pcbm; razão 1 :3 (5mg de PTBT e 15mg de Pcbm em 1mL de clorofórmio) (E)
  - 24h sob agitação sem aquecimento
- PBT:Pcbm; razão 1 :3 (soit 5mg de PBT e 15mg de Pcbm em 1mL de clorofórmio) (F)
  - 24h sob agitação sem aquecimento

### **• Preparação das amostras:**

- Para (A), 2 células (**PV1 & PV2**).
- Para (B), 2 células (**PV3 & PV4\***).
- Para (C), 2 células (**PV5 & PV6\***).
- Para (D), 2 células (**PV7 & PV8**).
- Para (E), 1 célula (**PV9**).
- Para (F), 1 célula (**PV10**).

➤ Seja, 10 células para um total de 6 soluções.

\*A primeira camada ativa não foi aceita. Foi realizada uma limpeza com *o*-DCB e consequentemente depositada a segunda camada ativa, mais aceitável e bem mais homogênea.

**Tabela C.1:** Resumo dos parâmetros obtidos nos dispositivos fotovoltaicos produzidos.

Referência	Voc (V)	Isc (A)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Vm (V)	Im (A)	FF (%)	PEC (%)
PV1-S1	0,31	-1,05x10 <sup>-04</sup>	1,17	0,19	5,41 x10 <sup>-05</sup>	31,54	0,11
PV1-S2	0,31	-8,80x10 <sup>-05</sup>	0,98	0,18	4,78 x10 <sup>-05</sup>	31,57	0,10
PV1-S3	0,31	-9,50x10 <sup>-05</sup>	1,06	0,18	4,99 x10 <sup>-05</sup>	30,88	0,10
PV1-S4	0,32	-9,22 x10 <sup>-05</sup>	1,02	0,19	4,83 x10 <sup>-05</sup>	31,47	0,10
<b>Média</b>	<b>0,31</b>	<b>-9,51 x10<sup>-05</sup></b>	<b>1,06</b>	<b>0,18</b>	<b>5,00 x10<sup>-05</sup></b>	<b>31,37</b>	<b>0,10</b>
PV2-S1	0,29	-6,45 x10 <sup>-05</sup>	0,72	0,18	3,87 x10 <sup>-05</sup>	37,34	0,08
PV2-S2	0,29	-7,04 x10 <sup>-05</sup>	0,78	0,18	3,77 x10 <sup>-05</sup>	33,50	0,08
PV2-S3	0,28	-7,62 x10 <sup>-05</sup>	0,85	0,17	4,04 x10 <sup>-05</sup>	32,55	0,08
PV2-S4	0,29	-7,39 x10 <sup>-05</sup>	0,82	0,16	4,11 x10 <sup>-05</sup>	30,98	0,07
<b>Média</b>	<b>0,29</b>	<b>-7,13 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,79</b>	<b>0,17</b>	<b>3,95 x10<sup>-05</sup></b>	<b>33,59</b>	<b>0,08</b>
PV3-S1	0,25	-7,19 x10 <sup>-05</sup>	0,80	0,12	3,34 x10 <sup>-05</sup>	22,58	0,04
PV3-S2	0,25	-7,19 x10 <sup>-05</sup>	0,80	0,00	2,73 x10 <sup>-08</sup>	0,00	0,00
PV3-S3	0,23	-7,51 x10 <sup>-05</sup>	0,83	0,12	3,57 x10 <sup>-05</sup>	24,63	0,05
PV3-S4	0,25	-7,27 x10 <sup>-05</sup>	0,81	0,13	3,15 x10 <sup>-05</sup>	22,43	0,05
<b>Média</b>	<b>0,24</b>	<b>-7,32 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,81</b>	<b>0,12</b>	<b>3,35 x10<sup>-05</sup></b>	<b>23,21</b>	<b>0,05</b>
PV4-S1	0,19	-7,95 x10 <sup>-05</sup>	0,88	0,12	4,89 x10 <sup>-05</sup>	38,71	0,07
PV4-S2	0,19	-6,96 x10 <sup>-05</sup>	0,77	0,11	4,10 x10 <sup>-05</sup>	34,98	0,05
PV4-S3	0,19	-6,94 x10 <sup>-05</sup>	0,77	0,10	4,54 x10 <sup>-05</sup>	35,21	0,05
PV4-S4	0,20	-7,88 x10 <sup>-05</sup>	0,88	0,12	4,59 x10 <sup>-05</sup>	34,76	0,06
<b>Média</b>	<b>0,19</b>	<b>-7,43 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,83</b>	<b>0,11</b>	<b>4,53 x10<sup>-05</sup></b>	<b>35,92</b>	<b>0,06</b>
PV5-S1	0,48	-4,16 x10 <sup>-05</sup>	0,46	0,30	2,11 x10 <sup>-05</sup>	31,71	0,07
PV5-S2	0,47	-4,41 x10 <sup>-05</sup>	0,49	0,27	2,32 x10 <sup>-05</sup>	29,93	0,07
PV5-S3	0,51	-4,48 x10 <sup>-05</sup>	0,50	0,30	2,20 x10 <sup>-05</sup>	29,08	0,07
PV5-S4	0,52	-4,43 x10 <sup>-05</sup>	0,49	0,30	2,26 x10 <sup>-05</sup>	29,71	0,08
<b>Média</b>	<b>0,49</b>	<b>-4,37 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,49</b>	<b>0,29</b>	<b>2,22 x10<sup>-05</sup></b>	<b>30,11</b>	<b>0,07</b>
PV6-S1	0,35	-3,98 x10 <sup>-05</sup>	0,44	0,22	2,29 x10 <sup>-05</sup>	36,21	0,06
PV6-S2	0,34	-3,48 x10 <sup>-05</sup>	0,39	0,21	2,07 x10 <sup>-05</sup>	36,87	0,05
PV6-S3	0,38	-4,30 x10 <sup>-05</sup>	0,48	0,25	2,38 x10 <sup>-05</sup>	36,45	0,07
PV6-S4	0,33	-4,13 x10 <sup>-05</sup>	0,46	0,20	2,42 x10 <sup>-05</sup>	35,27	0,05
<b>Média</b>	<b>0,35</b>	<b>-3,97 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,44</b>	<b>0,22</b>	<b>2,29 x10<sup>-05</sup></b>	<b>36,20</b>	<b>0,06</b>
PV7-S1	0,57	-1,18 x10 <sup>-04</sup>	1,31	0,39	7,34 x10 <sup>-05</sup>	42,42	0,32
PV7-S2	0,57	-2,00 x10 <sup>-04</sup>	2,23	0,38	1,27 x10 <sup>-04</sup>	42,46	0,54
PV7-S3	0,35	-1,93 x10 <sup>-04</sup>	2,14	0,20	1,09 x10 <sup>-04</sup>	32,55	0,24
PV7-S4	0,59	-1,32 x10 <sup>-04</sup>	1,46	0,42	7,70 x10 <sup>-05</sup>	41,39	0,36
<b>Média</b>	<b>0,52</b>	<b>-1,61 x10<sup>-04</sup></b>	<b>1,79</b>	<b>0,35</b>	<b>9,66 x10<sup>-05</sup></b>	<b>39,71</b>	<b>0,36</b>
PV8-S1	0,53	-8,99 x10 <sup>-05</sup>	1,00	0,36	5,59 x10 <sup>-05</sup>	42,25	0,22
PV8-S2	0,54	-1,29 x10 <sup>-04</sup>	1,43	0,36	8,37 x10 <sup>-05</sup>	43,61	0,33
PV8-S3	0,45	-1,18 x10 <sup>-04</sup>	1,31	0,32	7,38 x10 <sup>-05</sup>	44,27	0,26
PV8-S4	0,48	-9,00 x10 <sup>-05</sup>	1,00	0,30	5,36 x10 <sup>-05</sup>	37,21	0,18
<b>Média</b>	<b>0,50</b>	<b>-1,07 x10<sup>-04</sup></b>	<b>1,19</b>	<b>0,34</b>	<b>6,68 x10<sup>-05</sup></b>	<b>41,84</b>	<b>0,25</b>
PV9-S1	0,28	-4,43 x10 <sup>-05</sup>	0,49	0,14	2,12 x10 <sup>-05</sup>	24,34	0,03
PV9-S2	0,29	-4,18 x10 <sup>-05</sup>	0,46	0,13	2,18 x10 <sup>-05</sup>	23,29	0,03
PV9-S3	0,30	-5,48 x10 <sup>-05</sup>	0,61	0,15	2,60 x10 <sup>-05</sup>	23,81	0,04
PV9-S4	0,30	-5,72 x10 <sup>-05</sup>	0,64	0,15	2,78 x10 <sup>-05</sup>	24,06	0,05
<b>Média</b>	<b>0,29</b>	<b>-4,95 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,55</b>	<b>0,14</b>	<b>2,42 x10<sup>-05</sup></b>	<b>23,88</b>	<b>0,04</b>
PV10-S1	0,55	-6,94 x10 <sup>-05</sup>	0,77	0,33	3,73 x10 <sup>-05</sup>	32,50	0,14
PV10-S2	0,54	-6,29 x10 <sup>-05</sup>	0,70	0,33	3,62 x10 <sup>-05</sup>	35,26	0,13
PV10-S3	0,53	-6,29 x10 <sup>-05</sup>	0,70	0,33	3,49 x10 <sup>-05</sup>	34,54	0,13
PV10-S4	0,53	-5,92 x10 <sup>-05</sup>	0,66	0,31	3,55 x10 <sup>-05</sup>	35,38	0,12
<b>Média</b>	<b>0,53</b>	<b>-6,36 x10<sup>-05</sup></b>	<b>0,71</b>	<b>0,33</b>	<b>3,59 x10<sup>-05</sup></b>	<b>34,42</b>	<b>0,13</b>