

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO - DOUTORADO EM QUÍMICA

ASSOCIAÇÃO AMPLA - UEL/UEPG/UNICENTRO

Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klider

***PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: AVALIAÇÃO DE
PROPRIEDADES FOTO-FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS***

2016

Ponta Grossa - PR

Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klíder

***PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: AVALIAÇÃO DE
PROPRIEDADES FOTO-FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS***

Tese de Doutorado apresentado à
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

2016

Ponta Grossa - PR

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

K65 Klider, Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos

Preparação de compostos orgânicos com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos: avaliação de propriedades fotofísicas e eletroquímicas/ Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klider. Ponta Grossa, 2016.
144f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Físico-Química), Universidade Estadual de Londrina, Universidade Estadual de Ponta Grossa e Universidade Estadual do Centro-Oeste.
Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

1.Semicondutores orgânicos.
2.1,8-Naftalimida. 3.Indigo. 4.DCN-PPV.
5.Célula solar orgânica. I.Garcia, Jarem Raul. II. Universidade Estadual de Londrina. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Universidade Estadual do Centro-Oeste. Doutorado em Química. III.

CDD: 541.3



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Secretaria Acadêmica de Pós-Graduação *Stricto Sensu*
**PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA - DOUTORADO UEL/UEPG/UNICENTRO**



ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO Nº 004/2016

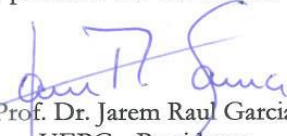
Às quatorze horas do dia vinte e sete de julho de dois mil e dezesseis, no Auditório do CIPP, sob a presidência da Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, reuniu-se a Banca Examinadora de Defesa da Tese de Doutorado em Química (área de concentração: Físico-Química), da pós-graduanda **KARINE CRISTINA CARRILHO WEBER DOS SANTOS KLIDER**, constituída pelo Prof. Dr. Jarem Raul Garcia (Orientador – UEPG), Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman (UFPR), Prof. Dr. Wilker Caetano (UEM), Prof.^a Dr.^a Barbara Celânia Fiorin (UEPG) e Prof. Dr. Alexandre Camilo Júnior (UEPG). Iniciados os trabalhos, a presidência deu conhecimento aos membros da banca e a candidata das normas que regem a defesa da tese e definiu-se a ordem a ser seguida pelos examinadores para arguição. A seguir, o candidato passou a apresentação do trabalho intitulado: **“PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTO-FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS.”** Encerrada a Defesa, a Banca procedeu ao julgamento do trabalho e a candidata foi APROVADA na sessão de defesa da tese, considerada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Conforme prevê o artigo 51 da Resolução CEPE nº 30 de 29 de maio de 2012, o aluno deverá entregar, no prazo de 60 dias, a versão definitiva da dissertação ou tese, com as modificações sugeridas pelos membros da banca examinadora. Esta ata de Defesa deverá ser homologada pela Comissão de Pós-Graduação - CPG. Nada mais havendo a ser tratado, a presente ata foi lavrada e assinada pelos membros da Banca Examinadora.

A Banca Examinadora determinou ainda que sejam atendidas as seguintes observações:

Alteração de Título: ☐ SIM ☒ NÃO

Novo Título: _____

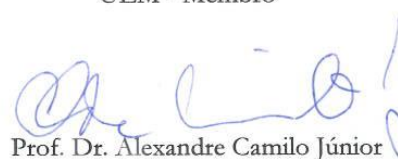
Nada mais havendo a ser tratado, a presente ata foi lavrada e assinada pelos membros da Banca Examinadora.


Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG - Presidente


Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
UFPR - Membro


Prof. Dr. Wilker Caetano
UEM - Membro


Prof.^a Dr.^a Barbara Celânia Fiorin
UEPG - Membro


Prof. Dr. Alexandre Camilo Júnior
UEPG - Membro

Coordenação do Doutorado em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO

Dedico este trabalho aos amores da minha vida:

*Meu marido Peterson,
Meus filhos João Miguel e Davi,
Meus pais Rubens e Carol,
Minha avó Maria dos Anjos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família e a família do meu marido, que sempre me deram suporte e cuidaram dos meus filhos quando precisei. Sem vocês este trabalho não seria possível.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Jarem Raul Garcia, por toda paciência, dedicação, troca de ideias e discussões a respeito deste trabalho, e por toda a confiança depositada em mim desde a iniciação científica.

Agradeço aos meus colegas de laboratório que ainda estão, e que estiveram presentes no L-10 durante o período de doutorado, pelas conversas, distrações, risadas e auxílios prestados.

Agradeço ao Prof. Dr. Wouter Maes pela disponibilidade de co-orientação, e também por todo o pessoal que me recebeu em seus laboratórios na Hasselt Universiteit, da Bélgica.

Agradeço ao pessoal do GDEM, do C-Labmu, do DINE e de outros grupos de pesquisa da UEPG e também de outras Universidades, pela disposição de equipamentos e realização de medidas de caracterização que incorporam este trabalho.

Agradeço ao Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO, e aos coordenadores, pela oportunidade de realização do doutorado.

Agradeço à Capes e ao CNPq pelas bolsas concedidas durante a realização do doutorado e do doutorado sanduiche (SWE).

Agradeço aos membros da Banca, pela disponibilidade em ler e avaliar meu trabalho.

Em especial agradeço ao meu marido Peterson e meu filho João Miguel, que com muita compreensão e paciência ficaram sem minha presença cotidiana durante sete meses, para que eu pudesse realizar parte do doutorado no exterior.

Por fim, agradeço a todos que diretamente ou indiretamente participaram do desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades ópticas e eletroquímicas de diferentes compostos orgânicos, e analisar suas potencialidades para aplicação como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos. Dividiu-se o trabalho em três partes. A primeira revelou a preparação e caracterização de um derivado do cromóforo 1,8-naftalimida, preparado a partir da reação com uma unidade de benzonitrila previamente preparada e caracterizada. O composto 4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila, ou BID-NB, apresentou propriedades ópticas e eletroquímicas equivalentes às do cromóforo, com *band gap* óptico de 3,41 eV e eletroquímico de 2,19 eV. Dispositivos fotovoltaicos de bicamada foram construídos com o composto BID-NB como camada ativa, sendo que a eficiência máxima de conversão foi de 0,9% com uma densidade de corrente de curto circuito de $-5,68 \text{ mA cm}^{-2}$. O dispositivo que auferiu tais resultados foi construído com o fulereno elétron-aceptor C70, e com o auxílio do aditivo 1,8-diiodooctano na deposição da camada ativa. A segunda parte do trabalho consistiu da preparação de moléculas conjugadas do tipo doador/aceptor de elétrons, a partir da modificação do corante índigo com unidades de tiofenos. Constatou-se que o aumento da quantidade de unidades de tiofenos nas moléculas favoreceu suas propriedades opto-eletroquímicas. O composto 7,14-bis(3'',4''-diexil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3'',2'',1''-il][1,5]naftiridina-6,13-diona, ou DHT-IND, foi o que apresentou os menores valores de *band gap* óptico e eletroquímico, nos valores de 1,64 e 1,45 eV respectivamente. O dispositivo fotovoltaico de heterojunção, construído a partir da mistura 1:3 de DHT-IND e PC₇₁BM como camada ativa, apresentou eficiência de conversão de 0,7% e densidade de corrente de $-4,59 \text{ mA cm}^{-2}$. Na terceira parte deste trabalho avaliou-se geração de fotocorrente em um copolímero formado por blocos de PPV ligados a blocos de DCN-PPV (PPV/DCN-PPV). A avaliação foi efetuada na forma de filme sobre um substrato de vidro contendo ITO, o qual foi exposto a iluminação de LED. O copolímero gerou corrente de até $-4 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ (instável), e de $-2 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ (estável) após iluminação.

Palavras – chave: Semicondutores Orgânicos, 1,8-Naftalimida, Índigo, DCN-PPV, Célula Solar Orgânica.

ABSTRACT

In this study, we evaluated the optical and electrochemical properties of organic compounds of different types in order to analyze their potential for application as active layer in photovoltaic devices. The work was divided into three parts. The first discloses the preparation and characterization of a derivative of 1,8-naphthalimide chromophore prepared from the reaction with a benzonitrile unit (also synthesized and characterized in this work). The BID-NB compound showed optical and electrochemical properties equivalent of the chromophore with optical and electrochemical *band gap* of 3.41 eV and 2.19 eV. Photovoltaic devices using a bilayer architecture, constructed with the compound as the active layer, reached 0.9% of power conversion efficiency (PCE) and a current density at short circuit of -5.68 mA cm^{-2} by using the C70 fullerene as electron acceptor layer, and 1,8-diiodooctane as additive in the solution for active layer deposition. The second part of the work described the preparation of conjugated molecules (with electron donor / acceptor characteristics) from the indigo dye modification by addition of thiophene units. It was found that increasing number of thiophene units resulted in better opto-electrochemical properties. The molecule that showed the best behavior, DHT-IND, presented optical and electrochemical *band gap* of 1.64 and 1.45 eV respectively. Despite the low band gap value, the bulk heterojunction (BHJ) solar cell constructed with a 1: 3 mixture of DHT-IND and PC₇₁BM as active layer, showed PCE of 0.7% and current density at short circuit of -4.59 mA cm^{-2} . The fill factor (FF) was 26%. In the third part of this work we evaluated the photocurrent generation by the copolymer PPV/DCN-PPV formed by DCN-PPV chains attached to PPV chain. The evaluation performed as film deposited on a glass substrate containing ITO coated, which has exposed to a LED illumination. After irradiation the copolymer generated current of $-4 \mu\text{A cm}^{-2}$ (unstable), and $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$ (stable).

Keywords: Organic Semiconductors, 1,8-naphthalimide, Indigo, DCN-PPV, Organic Solar Cell.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1:	ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UMA CÉLULA SOLAR DE SI QUE FUNCIONA DE ACORDO COM AS SEGUINTE ETAPAS: 1) ABSORÇÃO; 2) EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS; 3) TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS AO CATODO; 4) GERAÇÃO DE CORRENTE ELÉTRICA. NO DETALHE, A JUNÇÃO P-N.	23
FIGURA 1.2:	CÉLULAS SOLARES MAIS EFICIENTES PRODUZIDAS EM ESCALA LABORATORIAL.	25
FIGURA 1.3:	ESTRUTURA DO POLIACETILENO.	28
FIGURA 1.4:	ORBITAIS HIBRIDIZADOS SP ² E ORBITAL PERPENDICULAR PZ DE UMA LIGAÇÃO DUPLA ENTRE CARBONOS NO ESTADO FUNDAMENTAL.	29
FIGURA 1.5:	ORBITAIS LIGANTES (OCUPADOS POR ELÉTRONS) E ANTILIGANTES* (DESOCUPADOS) DE UMA LIGAÇÃO CONJUGADA ENTRE CARBONOS.	29
FIGURA 1.6:	REPRESENTAÇÃO DAS POSIÇÕES DAS BANDAS DE ENERGIA HOMO E LUMO PARA OS DIFERENTES MATERIAIS: ISOLANTES, SEMICONDUTORES E CONDUTORES.	30
FIGURA 1.7:	ESQUEMA REPRESENTATIVO DE CÉLULAS SOLARES A) DE HETEROJUNÇÃO (BHJ) E B) EM BICAMADA.	31
FIGURA 1.8:	ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CONVERSÃO FOTOVOLTAICA EM DISPOSITIVOS ORGÂNICOS. 1) ABSORÇÃO DE LUZ E GERAÇÃO DO ÉXCITON; 2) DIFUSÃO DO ÉXCITON NA INTERFACE DOADOR-ACEPTOR; 3) DISSOCIAÇÃO DO ÉXCITON E CRIAÇÃO DE CARGAS POSITIVAS E NEGATIVAS; 4) TRANSPORTE DAS CARGAS EM DIREÇÃO AOS ELETRODOS; 5) GERAÇÃO DA FOTOCORRENTE ATRAVÉS DO FLUXO DE ELÉTRONS ENTRE OS ELETRODOS.	34
FIGURA 1.9:	EXEMPLO DE RESPOSTA QUE SE OBTÉM DE UMA MEDIDA FOTOVOLTAICA: CURVA J x V.	35
FIGURA 1.10:	ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS: A) POLI-P-FENILENO; B) POLI-P-FENILENOVINILENO (PPV); C) POLI-2-METOXI-5-(2'-ETILEXIOXI)-P-FENILENOVINILENO (MEHPPV); D) POLI-2,5-DICIANO-P-FENILENOVINILENO (DCNPPV) E E) POLI-3-HEXILTIOFENO (P3HT).	37
FIGURA 1.11:	ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS: A) POLI-ISOTIANAFTENO (PITN) E B) POLI-TIENO-[3,4-B]-TIOFENO (PTT).	38
FIGURA 1.12:	EXEMPLOS DE ESTRUTURAS MONOMÉRICAS DOADORAS DE ELÉTRONS, QUE PODEM SER APLICADAS EM POLÍMEROS DO TIPO DOADOR-ACEPTOR.	39
FIGURA 1.13:	ESTRUTURA MOLECULAR DOS FULERENOS A) C ₆₀ E B) [6,6]-FENIL-C ₆₁ ÁCIDO BUTÍRICO METIL ÉSTER (PC ₆₁ BM).	41
FIGURA 1.14:	ESTRUTURAS MOLECULARES DAS SMALL-MOLECULES DESENVOLVIDAS POR A) SUN (2012) E B) KUDRJASOVA (2014) E SEUS COLABORADORES, QUE GERARAM OPV'S DE 6,7% E 5,1% DE EFICIÊNCIA, RESPECTIVAMENTE.	42
FIGURA 1.15:	ESTRUTURA MOLECULAR DA MOLÉCULA CONJUGADA DR3TSBDT, BASEADA EM UM BENZODITIOFENO, QUE GEROU OPV COM 10% DE EFICIÊNCIA.	43
FIGURA 1.16:	ESTRUTURA DE MOLÉCULAS NA FORMA DE DÍADES CONTENDO DERIVADOS DE DIQUETOPIRROLOPIRROL LIGADOS AO FULERENO PC ₆₁ BM, ATRAVÉS DE UMA PONTE DE HEXAETILENO GLICOL.	44
FIGURA 1.17:	ESTRUTURA DAS ESTRUTURAS DOS CORANTES A) ÍNDIGO E B) RODAMINA B.	46

FIGURA 2.1:	ESTRUTURA MOLECULAR: A) DO GRUPO DAS IMIDAS E B) DO COMPOSTO 1,8-NAFTALIMIDA.	48
FIGURA 2.2:	ROTA SINTÉTICA PARA A PREPARAÇÃO DO COMPOSTO BID-NB (6).....	50
FIGURA 2.3:	ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE BICAMADA FORMADAS COM A MOLÉCULA BID-NB.	55
FIGURA 2.4:	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE 1 mm ² (NO DETALHE EM VERMELHO) CONSTRUÍDOS SOBRE UMA SUPERFÍCIE DE VIDRO COM A ARQUITETURA VIDRO/PEDOT:PSS/BID-NB/C60/AL. ..	57
FIGURA 2.5:	ESPECTROS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE FTIR DOS COMPOSTOS 2, 3, 4 E 6, E SUAS ESTRUTURAS QUÍMICAS.	58
FIGURA 2.6:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4- IODO-2,5-DIMETILFENOL (2).	60
FIGURA 2.7:	ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO 4- IODO-2,5-DIMETILFENOL (2).	61
FIGURA 2.8:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4-HIDROXI-2,5-DIMETILBENZONITRILA (3).	63
FIGURA 2.9:	ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO 4-HIDROXI-2,5-DIMETILBENZONITRILA (3).	64
FIGURA 2.10:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4-(2-BROMOETILOXI]-2,5-DIMETILBENZONITRILA (4).....	66
FIGURA 2.11:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4 EXPANDIDO ENTRE 4,4 E 3,6 PPM.....	67
FIGURA 2.12:	ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO 4-(2-BROMOETILOXI]-2,5-DIMETILBENZONITRILA (4).....	68
FIGURA 2.13:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO BID-NB (6).	70
FIGURA 2.14:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 6 EXPANDIDO ENTRE 4,75 E 4,35 PPM.....	72
FIGURA 2.15:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 6 EXPANDIDO ENTRE 8,7 E 7,8 PPM.....	72
FIGURA 2.16:	ESPECTRO DE RMN ¹³ C DO COMPOSTO BID-NB (6).....	73
FIGURA 2.17:	ESPECTRO DE RMN DO COMPOSTO 6 BID-NB EM DUAS DIMENSÕES (HSQC): RELAÇÃO DOS PRÓTONS DO ESPECTRO DE RMN ¹ H COM OS ÁTOMOS DE CARBONO DO RMN ¹³ C, DIRETAMENTE LIGADOS ENTRE SI.	74
FIGURA 2.18:	ESPECTRO DE RMN DO COMPOSTO 6 BID-NB EM DUAS DIMENSÕES (HMBC): RELAÇÃO DOS PRÓTONS DO ESPECTRO DE RMN ¹ H COM OS ÁTOMOS DE CARBONO DO RMN ¹³ C, CORRELACIONADOS ENTRE SI A DUAS OU MAIS LIGAÇÕES DE DISTÂNCIA.	76
FIGURA 2.19:	CURVAS DE TG E DTG RESULTANTES DO AQUECIMENTO DO COMPOSTO BID-NB DE 50 A 600°C EM ATMOSFERA DE N ₂	77
FIGURA 2.20:	CURVAS DE TG E DTG RESULTANTES DO AQUECIMENTO DO COMPOSTO 4-(2-BROMOETILOXI]-2,5-DIMETILBENZONITRILA (4) DE 50 A 600°C EM ATMOSFERA DE N ₂	78
FIGURA 2.21:	ESPECTROS DE UV-VIS DOS COMPOSTOS: 4-(2-BROMOETILOXI]-2,5-DIMETILBENZONITRILA, 1,8-NAFTALIMIDA E BID-NB EM SOLUÇÃO DE CLOROFÓRMIO.	79
FIGURA 2.22:	ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DOS COMPOSTOS 1,8-NAFTALIMIDA (5) E BID-NB (6) SOB EXCITAÇÃO DE 340 NM.	80

FIGURA 2.23:	PERFIL ELETROQUÍMICO DE REDUÇÃO DOS COMPOSTOS 1,8-NAFTALIMIDA E BID-NB EM SOLUÇÃO 0,1 MOL L ⁻¹ DE TBAP EM DICLOROMETANO (VS ELETRODO DE QUASE-REFERENCIA DE AG).	81
FIGURA 2.24:	PROCESSO REDOX QUE OCORRE NA ESTRUTURA DA NAFTALIMIDA.	82
FIGURA 2.25:	PERFIL ELETROQUÍMICO DE OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS 1,8-NAFTALIMIDA E BID-NB EM SOLUÇÃO 0,1 MOL L ⁻¹ DE TBAP EM DICLOROMETANO (VS ELETRODO DE QUASE-REFERENCIA DE AG).	82
FIGURA 2.26:	GEOMETRIA MOLECULAR DA MOLÉCULA BID-NB. A) TRANSIÇÃO HOMO → LUMO; B) TRANSIÇÃO HOMO-1 → LUMO.	84
FIGURA 2.27:	IMAGENS DE MEV-FEG DO FILME DO COMPOSTO 1,8-NAFTALIMIDA DEPOSITADO POR CASTING EM SUPERFÍCIE DE ITO, COM AUMENTOS DE A) 1.000 x; B) 10.000 x.	86
FIGURA 2.28:	IMAGENS DE MEV-FEG DO FILME DO COMPOSTO BID-NB DEPOSITADO POR CASTING EM SUPERFÍCIE DE ITO, COM AUMENTOS DE A) 2.500 x; B) 8.000 x; C) 15.000 x E D) 38.000 x.	87
FIGURA 2.29:	CURVAS J x V DOS OPVS FABRICADOS COM A MOLÉCULA BID-NB, NA AUSÊNCIA DE DIO.	89
FIGURA 2.30:	CURVA J x V DOS OPVS FABRICADOS COM A MOLÉCULA BID-NB, NA PRESENÇA DE *DIO.	90
FIGURA 3.1:	ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPOSTO CIBALACKROT.	94
FIGURA 3.2:	ROTA SINTÉTICA PARA A PREPARAÇÃO DAS MOLÉCULAS CONJUGADAS DERIVADAS DO CORANTE ÍNDIGO: T-IND (8), EHT-IND (11) E DHT-IND (13).	96
FIGURA 3.3:	REAÇÃO DE ADIÇÃO DO GRUPO TRIMETILESTANHO AO TIOFENO.	97
FIGURA 3.4:	ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA DO TIPO BHJ, CONSTRUÍDA COM A SMALL MOLECULE DHT-IND.	101
FIGURA 3.5:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO T-IND (8).	102
FIGURA 3.6:	CONSTANTES DE ACOPLAMENTO (Hz) DOS ÁTOMOS DE H PRESENTES EM UMA MOLÉCULA DE TIOFENO.	103
FIGURA 3.7:	ESPECTRO DE MASSAS (MALDI-MS) DO COMPOSTO T-IND (8).	104
FIGURA 3.8:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO BT-IND (9).	105
FIGURA 3.9:	ESPECTRO DE MASSAS (MALDI-MS) DO COMPOSTO BT-IND (9).	107
FIGURA 3.10:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO EHT-IND (11) E REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA DE SUAS LATERAIS CONTENDO TIOFENOS.	108
FIGURA 3.11:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO EHT-IND (11) EXPANDIDO ENTRE 8,6 A 6,9 PPM.	109
FIGURA 3.12:	ESPECTRO DE MASSAS (MALDI-MS) DO COMPOSTO EHT-IND (11) E A REPRESENTAÇÃO DE SUA ESTRUTURA DUPLICADA.	111
FIGURA 3.13:	ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO DHT-IND (13) E REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UMA DE SUAS LATERAIS CONTENDO TIOFENOS.	112

FIGURA 3.14:	ESTRUTURA MOLECULAR DO 3,3'-DIHEXIL-2,2'-BITIOFENO, INDICANDO OS HIDROGÊNIOS DA LIGAÇÃO $-\text{CH}_2$, PRÓXIMOS AOS TIOFENOS, EM MESMO AMBIENTE QUÍMICO	113
FIGURA 3.15:	EXPANSÃO DE 8,6 A 6,9 PPM DO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO DHT-IND (13) .	114
FIGURA 3.16:	ESPECTRO DE MASSAS (MALDI-MS) DO COMPOSTO DHT-IND (13).....	116
FIGURA 3.17:	ESPECTROS DE UV-VIS NORMALIZADO DOS COMPOSTOS T-IND (8), EHT-IND (11) E DHT-IND (13).....	117
FIGURA 3.18:	ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DOS COMPOSTOS T-IND (8), EHT-IND (11) E DHT-IND (13) EXCITADOS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA: 580, 630 E 660 NM, RESPECTIVAMENTE.	118
FIGURA 3.19:	VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DOS COMPOSTOS T-IND (8), EHD-IND (11) E DHT-IND (13) MEDIDOS EM SOLUÇÃO 0,1 MOL L ⁻¹ DE NBu ₄ PF ₆ EM DICLOROMETANO (VS Ag/Ag ⁺).	119
FIGURA 3.20:	GEOMETRIAS MOLECULARES HOMO E LUMO DA MOLÉCULA T-IND (8).....	121
FIGURA 3.21:	IMAGENS DE MEV-FEG COM AUMENTO DE 10 MIL VEZES DOS FILMES DOS COMPOSTOS .	122
FIGURA 3.22:	CURVA J x V DO DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO DE HETEROJUNÇÃO CONSTRUÍDO COM A MISTURA DA MOLÉCULA DHT-IND E PC ₇₁ BM NA FRAÇÃO 1:3 COMO CAMADA ATIVA.	124
FIGURA 4.1:	ESTRUTURA DOS POLÍMEROS A) PPV E B) DCN-PPV.	128
FIGURA 4.2:	ESTRUTURA DO COPOLÍMERO DCN-PPV.....	131
FIGURA 4.3:	GERAÇÃO DE FOTOCORRENTE PELOS FILMES POLIMÉRICOS DE PPV E DCN-PPV, DEPOSITADOS SOBRE ITO, AO RECEBER IRRADIAÇÃO DE 140 mW DE POTÊNCIA.....	132
FIGURA 4.4:	ILUSTRAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CARGAS NO COPOLÍMERO PPV-DCN-PPV.	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1:	PRINCIPAIS ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS ENCONTRADAS NO ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 4-iodo-2,5-dimetilfenol (2).....	59
TABELA 2.2:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4-iodo-2,5-dimetilfenol (2).	60
TABELA 2.3:	PRINCIPAIS ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS ENCONTRADAS NO ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 4-HIDROXI-2,5-DIMETILBENZONITRILA (3).....	62
TABELA 2.4:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4-HIDROXI-2,5-DIMETILBENZONITRILA (3).	64
TABELA 2.5:	PRINCIPAIS ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS ENCONTRADAS NO ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO 4-(2-BROMOETOXI)-2,5-DIMETILBENZONITRILA (4).	65
TABELA 2.6:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO 4-(2-BROMOETOXI)-2,5-DIMETILBENZONITRILA (4).	67
TABELA 2.7:	PRINCIPAIS ABSORÇÕES CARACTERÍSTICAS ENCONTRADAS NO ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO BID-NB (6).....	69
TABELA 2.8:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO BID-NB (6).....	71
TABELA 2.9:	RELAÇÃO ENTRE CARBONOS E HIDROGÊNIO IDENTIFICADOS NO ESPECTRO DE RMN 2D - HSQC DO COMPOSTO 6.....	75
TABELA 2.10:	PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS DOS COMPOSTOS BID-NB (6) E 1,8-NAFTALIMIDA (5).	83
TABELA 2.11:	PARÂMETROS RESULTANTES DAS MEDIDAS FOTOVOLTAICAS DOS OPV'S CONSTRUÍDOS COM O COMPOSTO BID-NB COMO CAMADA ATIVA.	90
TABELA 3.1:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO T-IND (8).	103
TABELA 3.2:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO BT-IND (9).	106
TABELA 3.3:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO EHT-IND (11).	110
TABELA 3.4:	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹ H DO COMPOSTO DHT-IND (13).	115
TABELA 3.5:	PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS DOS COMPOSTOS T-IND (8), EHT-IND (11) E DHT-IND (13).	120

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIações

ACN	acetonitrila
BID-NB	4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etóxi)-2,5-dimetilbenzonitrila
BHJ	<i>bulk heterojunction</i>
BT-IND	7,14-bis(5-bromotiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona
Ca	cálcio
cm ⁻¹	número de onda – unidade de medida
CN	grupo nitrila ou ciano
DCN-PPV	poli- <i>p</i> -dicianofenilenovinileno
DFT	teoria do funcional de densidade – <i>Density Functional Theory</i>
DIO	1,8-diiodooctano
DHT-IND	7,14-bis(3'',4''-diexil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona
DMF	N-N-dimetilformamida
DSSC	célula solar sensibilizada por corante - <i>Dye-Sensitized Solar Cell</i>
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético
EHT-IND	7,14-bis(3'-(2-etilhexil)-[2,2'-bitiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona
<i>E_g</i>	lacuna energética - <i>band gap</i>
<i>E_g^{EC}</i>	<i>band gap</i> eletroquímico
<i>E_g^{OP}</i>	<i>band gap</i> óptico
<i>E_{ox}^{onset}</i>	potencial inicial de oxidação
<i>E_{red}^{onset}</i>	potencial inicial de redução
eV	elétron-volt
FEG	<i>field effect gun</i>
FF	fator de preenchimento – <i>Fill Factor</i>
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
FTO	óxido de estanho dopado flúor
GaAs	arseneto de gálio
<i>gap (E_g)</i>	zona proibida entre as bandas de valência e condução
GWh	gigawatt-hora
HMBC	correlação heteronuclear de ligação múltipla – <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	orbital molecular de maior energia ocupado por elétrons – <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSQC	correlação heteronuclear de ligação simples – <i>Heteronuclear Simple Bond Correlation</i>

ICT	Transferência de carga intramolecular – <i>Intramolecular charge transfer</i>
$h \cdot \nu$	radiação eletromagnética
ITO	óxido de índio estanho
J_{sc}	densidade de corrente de curto-circuito
$J \times V$	curva densidade de corrente vs voltagem
LUMO	orbital molecular de menor energia desocupado por eletrons - <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
mA	miliampéres
μA	microampéres
MALDI-MS	espectro de massas - <i>Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MB-PPV	poli(2-metóxi-5-bromo- <i>p</i> -fenilenovinileno)
MeOH	metanol
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mL	mililitros
mW	miliWatt
NBS	N-bromosuccinimida
nm	nanômetro
OLEDs	diodo orgânico emissor de luz - <i>Organic Light Emitting Diodes</i>
OFET	transistor orgânico de efeito de campo – <i>Organic field effect transistor</i>
OPV	dispositivo fotovoltaico orgânico – <i>organic photovoltaic</i>
OSC	célula solar orgânica – <i>organic solar cell</i>
PC	polímero conjugado ou semiconductor
PCE	<i>power conversion efficiency</i>
PC _n BM	[6,6]-fenil-C _n ácido butírico metil éster
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxityiofeno):poliestirenossulfonado
P_{in}	potencia da Iluminação incidida
$P_{m\acute{a}x}$	potencia máxima
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenovinileno
PT	politiofeno
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear de próton
RMN ¹³ C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
SM	<i>small molecule</i> (molécula pequena)
sp ² e sp	hibridização dos orbitais s e p
TBAB	brometo de tetrabutilamonio
TBAP	perclorato de tetrabutilamônio
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (do inglês <i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
TG	análise termogravimétrica

T-IND	7,14-di(tiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona
dTG	derivada termogravimétrica
TWh	Terawatt-hora
UV-Vis	ultravioleta-visível
V_{oc}	tensão em circuito aberto
δ (ppm)	deslocamento químico (partes por milhão)
η	eficiência
λ	comprimento de onda
λ_{onset}	comprimento de onda inicial
π	orbital pi
π^*	orbital pi anti-ligante
σ	orbital sigma
σ^*	orbital sigma anti-ligante

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO 1.....	21
1.1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1.1	Energia fotovoltaica.....	22
1.1.2	Células fotovoltaicas.....	24
1.1.3	Histórico e funcionamento dos semicondutores orgânicos.....	27
1.1.4	Células Fotovoltaicas Orgânicas	30
1.1.4.1	Processo da conversão fotovoltaica em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	33
1.1.5	Semicondutores Orgânicos.....	36
1.1.5.1	Polímeros Condutores	36
1.1.5.2	<i>Small molecules</i>	40
1.1.5.3	Díades	44
1.1.5.4	Corantes e Cromóforos	45
1.2	OBJETIVOS GERAIS.....	46
2	CAPÍTULO 2.....	48
2.1	INTRODUÇÃO.....	48
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
2.3.1	Sínteses.....	50
2.3.1.1	Preparação do 4-iodo-2,5-dimetilfenol (2).....	50
2.3.1.2	Preparação da 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (3).....	51
2.3.1.3	Preparação da 4-(2-bromoetoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila (4)	51
2.3.1.4	Preparação da 4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila BID-NB (6).	52
2.3.2	Caracterizações e avaliações das propriedades ópticas e eletroquímicas.....	53
2.3.3	Aplicação da molécula BID-NB em Dispositivo Fotovoltaico Orgânico	55
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
2.4.1	Caracterizações.....	57
2.4.1.1	4-Iodo-2,5-dimetilfenol (2)	57
2.4.1.2	4-Hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (3).....	62
2.4.1.3	4-(2-bromoetiloxi)-2,5-dimetilbenzonitrila (4).....	65
2.4.1.4	4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila – BID-NB (6).....	69
2.4.2	Propriedades ópticas e eletroquímicas do composto BID-NB	78
2.4.3	Análise da morfologia dos filmes dos compostos 1,8-naftalimida e BID-NB	85
2.4.4	Aplicação da molécula BID-NB em Dispositivo Fotovoltaico Orgânico	88
2.5	CONCLUSÕES	92
3	CAPÍTULO 3.....	94
3.1	INTRODUÇÃO.....	94
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	95

3.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	96
3.3.1	Sínteses.....	96
3.3.1.1	Preparação do composto 7,14-di(tiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – T-IND (8).....	97
3.3.1.2	Preparação do composto 7,14-bis(5-bromotiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – BT-IND (9).....	98
3.3.1.3	Preparação do composto 7,14-bis(3'-(2-etilexil)-[2,2'-bitiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]-naftiridina-6,13-diona – EHT-IND (11) ...	98
3.3.1.4	Preparação do composto 7,14-bis(3'',4'-diexil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – DHT-IND (13)....	99
3.3.2	Caracterizações e avaliações das propriedades opto-eletroquímicas	99
3.3.3	Aplicação da molécula conjugada DHT-IND em Dispositivo Fotovoltaico Orgânico	101
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	102
3.4.1	Caracterizações.....	102
3.4.1.1	T-IND (8).....	102
3.4.1.2	BT-IND (9)	105
3.4.1.3	EHT-IND (11)	107
3.4.1.4	DHT-IND (13).....	111
3.4.2	Propriedades ópticas e eletroquímicas dos compostos T-IND, EHT-IND e DHT-IND	116
3.4.3	Análise da morfologia dos filmes dos compostos T-IND, EHT-IND e DHT-IND ..	121
3.4.4	Avaliação do desempenho da molécula conjugada DHT-IND como camada ativa de Dispositivo Fotovoltaico Orgânico.....	123
3.5	CONCLUSÕES	126
4	CAPÍTULO 4.....	128
4.1	INTRODUÇÃO.....	128
4.2-	OBJETIVOS	129
4.3-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	129
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	131
4.4.1	Avaliação da geração de fotocorrente pelo PPV e pelo copolímero DCN-PPV ..	132
4.5	CONCLUSÕES	134
5	CAPÍTULO 5.....	136
5.1	CONCLUSÕES FINAIS.....	136
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	138

APRESENTAÇÃO

Neste trabalho estão descritas as preparações, caracterizações, e avaliação das propriedades ópticas e eletroquímicas de diferentes compostos orgânicos, com potencial aplicação como camada ativa de células solares, sendo que alguns dos materiais descritos neste trabalho tiveram suas propriedades fotovoltaicas avaliadas através da construção dos dispositivos.

No **Capítulo 1** foi relatada uma revisão bibliográfica a respeito dos tópicos que motivaram o desenvolvimento dos materiais descritos neste trabalho. Dentre os assuntos abordados estão o funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, os tipos de materiais semicondutores orgânicos e a evolução dos compostos que vem sendo estudados no ramo dos fotovoltaicos e a suas propriedades.

O **Capítulo 2** narra a síntese e caracterização de uma molécula transparente derivada do cromóforo 1,8-naftalimida, o composto BID-NB. As propriedades eletroquímicas e ópticas do composto foram avaliadas, assim como seu desempenho, ao ser aplicado como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos de bicamada. A preparação da molécula e seus intermediários foram efetuadas no laboratório L-10 (ligado ao Grupo de pesquisa Geração e Armazenamento de Energia e Tratamento de Superfície – GGAETS) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Quanto às caracterizações, parte delas deu-se através dos equipamentos presentes no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-Labmu), como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de próton e carbono 13 (RMN¹H e RMN¹³C) e Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises de espectroscopia por UV-Vis e voltametria cíclica (VC) foram efetuadas no GDEM (Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados). Certas análises, como análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* – TG) e Emissão de Fluorescência, foram efetuados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Campus Medianeira) e no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo (USP), respectivamente. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos descritos neste capítulo foram construídos e avaliados nas dependências do Laboratório de Dispositivos Nano-Estruturados (DINE), da Universidade Federal do Paraná.

No **Capítulo 3** são relatadas as preparações e caracterizações de moléculas conjugadas derivadas do corante índigo: T-IND, EHT-IND e DHT-IND. Após análises das propriedades óticas e eletroquímicas um dispositivo fotovoltaico orgânico de heterojunção (BHJ) foi preparado com a que apresentou os melhores resultados. A preparação das moléculas deste capítulo e a construção do dispositivo, assim como maior parte de sua caracterização (RMN¹H, UV-Vis e VC), foram realizados na Universidade de Hasselt (*Hasselt Universiteit* - Bélgica) sob supervisão do Prof. Dr. Wouter Maes. Durante o período de agosto de 2014 a fevereiro de 2015, foi realizado um Doutorado Sanduíche (modalidade de bolsa SWE pelo Programa Ciências sem Fronteiras), através de uma bolsa de estudos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Algumas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta Grossa, através do C-Labmu (Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo, *Field Emission Gun* – FEG) e do grupo de pesquisa “*Síntese e caracterização espectroscópica de compostos orgânicos e materiais*”, liderado pela Prof. Dr^a Christiane P. F. Borges (Emissão de Fluorescência).

O **Capítulo 4** fornece a avaliação da geração de corrente sob condições de iluminação do copolímero PPV/DCN-PPV, em comparação com o polímero PPV. O copolímero foi sintetizado e caracterizado por F. S. dos Santos, em seu trabalho de doutorado, com o objetivo de se obter um polímero semicondutor do tipo *push-pull*, contendo partes de sua cadeia compostas por aceitadores de elétrons (DCN-PPV). Sendo assim, o aumento a eficiência da separação de cargas no copolímero foi avaliada pela geração de fotocorrente. A preparação e caracterização do copolímero e do PPV ocorreu nas dependências do laboratório L-10, de acordo com a descrição no capítulo. A avaliação da geração da fotocorrente foi avaliada no mesmo laboratório, utilizando um potenciostato da marca IVIUM.

Por ultimo, as considerações finais do trabalho e as perspectivas futuras, relacionadas aos avanços que podem ser gerados a partir dos resultados alcançados, são discutidas no **Capítulo 5**.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos a viver de forma sustentável é um assunto que vem ganhando destaque em grandes Congressos e Fóruns de debates sobre o futuro do Planeta. Dentro desse assunto, a utilização de fontes alternativas e renováveis de energia é um tópico que merece destaque. A notável precariedade que o planeta poderá sofrer no futuro, se o consumo dos recursos naturais não for de maneira controlada, e o aumento significativo da quantidade de gases que causam o efeito estufa são duas das consequências do mau uso das principais fontes energéticas atuais.

O consumo de energia no mundo ao longo do ano de 2011 foi de aproximadamente 18 terawatt-hora (TWh). Com um aumento do número de pessoas com acesso a cada vez mais sofisticados equipamentos eletrônicos, estima-se que em 2050 a demanda global de energia aproxime-se de 50 TWh, já que por dia o aumento do consumo de energia é de 1 gigawatt-hora (GWh). Atualmente, quase 90% da energia consumida no planeta provém de combustíveis fósseis, enquanto que os outros 10% provem de energia nuclear ou de fontes renováveis.^{1,2,3}

No momento atual, os níveis de gás carbônico presente na atmosfera são os mais altos registrados na história e as consequências ambientais, como o aumento do nível do mar, já são estão sendo percebidas. Por este e outros motivos é que fontes renováveis e abundantes de energia como o vento, o sol, a biomassa entre outros, vem sendo exploradas.⁴

A energia resultante de hidrelétricas e energia nuclear também são fontes limpas de energia. Porém o impacto ambiental que ambas geram ao se construir tais usinas, além dos resíduos tóxicos que podem ser gerados, no caso da energia nuclear, tem feito com que não sejam consideradas fontes limpas e seguras.³

Quando se fala em fonte limpa e renovável de energia, a energia solar, luz e calor fornecidos pelo sol, aparecem como forte alternativa a ser explorada. A quantidade de energia que a superfície da Terra recebe do sol em uma hora excede o consumo global de energia durante um ano.^{2,4}

A instalação de painéis solares, com capacidade de converter 10% de energia solar em elétrica (considerado um valor moderado), em uma superfície terrestre correspondente a menos de 1% do total do planeta, é suficiente para gerar 20 TWh de energia elétrica. Sendo assim, o desenvolvimento de tecnologias eficientes, capazes de captar e converter a abundante quantidade de energia fornecida pelo sol em energia elétrica, torna-se altamente atrativa.^{1,2}

1.1.1 ENERGIA FOTOVOLTAICA

O efeito fotovoltaico, que é a criação de voltagem ou de corrente elétrica em um material sob exposição de luz, foi primeiramente observado por A. E. Becquerel em 1839. A geração de energia por consequência da irradiação solar em um material condutor, ou semicondutor, é o princípio básico do funcionamento de dispositivos denominados **células solares**, também conhecidas por **células fotovoltaicas** ou **dispositivos fotovoltaicos**.⁵

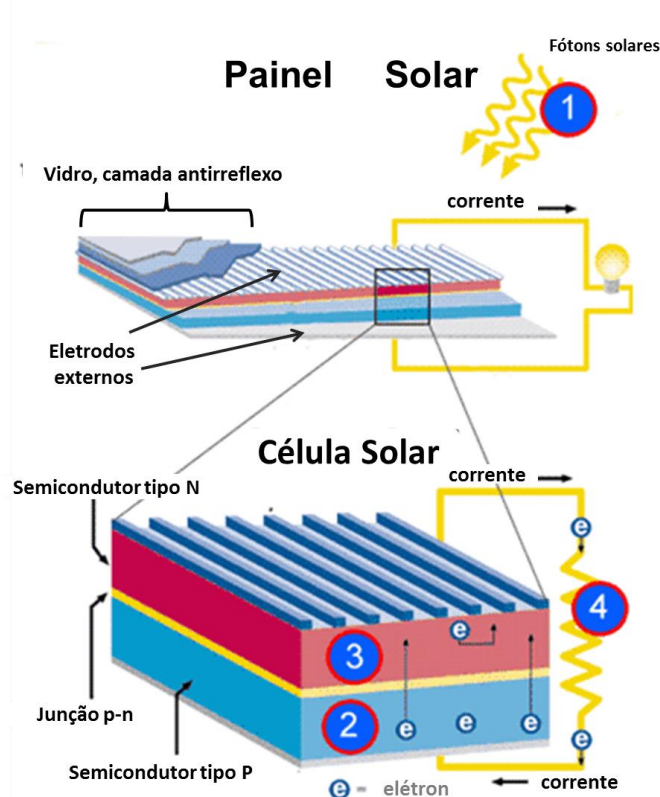
As células fotovoltaicas são, de forma geral, constituídas de um ou mais semicondutores envoltos por eletrodos (catódico e anódico) que se conectam externamente. Seu funcionamento é baseado no conceito de que a absorção dos fótons solares, por um semicondutor, resulta na separação entre as cargas positivas e negativas em sua interface. Após o transporte das cargas a eletrodos específicos, as cargas negativas são transferidas através do contato externo existente entre os eletrodos, gerando a energia elétrica. O processo da geração de energia fotovoltaica em células solares orgânicas está descrito com maiores detalhes no item 1.1.4.1.

Os semicondutores presentes nos dispositivos fotovoltaicos, responsáveis pela absorção dos fótons solares, podem envolver diferentes tipos de materiais. Os mais tradicionalmente conhecidos e comercializados são os semicondutores inorgânicos, sendo o silício o principal. Os semicondutores de Si são geralmente usados de forma dopada. A dopagem com elementos que resultam no excesso de elétrons – dopagem tipo n; e na escassez de elétrons – dopagem tipo p – em sua estrutura, caracteriza-se pela junção p-n.^{1,6}

Ao ser dopado com fosforo (P) ou arsênio (As), o Si torna-se um semicondutor com excesso de elétrons (tipo N). A dopagem do Si com boro (B) ou gálio (Ga), torna-o um semicondutor deficiente de elétrons devido a existência de

lacunas, ou “buracos” em sua estrutura. A Figura 1.1 ilustra o exemplo da arquitetura de célula solar montada através da junção p-n.^{7,8}

Figura 1.1: Esquema representativo de uma célula solar de Si que funciona de acordo com as seguintes etapas: 1) absorção; 2) excitação de elétrons; 3) transferência de elétrons ao catodo; 4) geração de corrente elétrica. No detalhe, a junção p-n.



Fonte: Adaptado de *Solar in-depth*.⁹

De acordo com a Figura 1.1 as etapas que envolvem a geração de corrente fotovoltaica em um dispositivo constituído de material inorgânico são: 1) absorção dos fótons; 2) excitação do elétron no semicondutor do tipo P em direção ao semicondutor dopado do tipo N; 3) transporte dos elétrons ao eletrodo externo; 4) transferência da carga negativa através de um circuito externo, que conecta os eletrodos, gerando a corrente.

O conceito de se conectar materiais deficientes em elétrons, com materiais que contem elétrons em excesso é uma das formas mais conhecidas de se sustentar o bom funcionamento das células solares.

1.1.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

A primeira geração de células solares é conhecida por ser produzida a partir do silício (Si) mono- ou policristalino. Os Filmes finos de silício (amorfo ou cristalino), CIGS (Cobre-Índio-Gálio-Selenio) ou de CdTe (Cádmio-Telúrio) depositados sobre substratos de vidro ou cerâmicos constituem a segunda geração de materiais fotovoltaicos. A eficiência de conversão (no inglês *Power Conversion Efficiency* – **PCE**) da energia solar em energia elétrica destes materiais é considerada alta, em torno de 27%. A Figura 1.2 divulga as células solares de maior eficiência, obtidas a partir de materiais de naturezas diversas (em escala laboratorial) até meados de 2016, e as Instituições ou Universidades que as produziram.^{10,11}

Os materiais fotovoltaicos da terceira geração são geralmente representados por arquiteturas de multijunção, capazes de concentrar a radiação solar através da captação de um maior espectro de raios solares. A partir deste conceito, o objetivo de absorver mais fótons apresenta, como consequência, o aumento da eficiência de conversão de energia. Eficiências acima de 30% vem sendo alcançadas por dispositivos de multijunção, como por exemplo o dispositivo constituído pela união dos semicondutores GaInP/GaAs/GaInPAs/GaInAs.^{10,12}

Como observado na Figura 1.2, a natureza dos materiais que compõem dispositivos fotovoltaicos pode ser de origem inorgânica e também orgânica. As células solares inorgânicas (Si, CIGS, CdTe, entre outros) correspondem à tecnologias mais maduras e vem sendo comercializadas a mais de 20 anos. Encontradas nas formas de placas solares em coberturas (sobre os telhados) de casas, edifícios e outros prédios governamentais, principalmente nos países mais desenvolvidos, estes tipos de materiais dominam o mercado dos fotovoltaicos até o momento.

Em contrapartida, pesquisas envolvendo dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais orgânicos têm crescido gradualmente nos últimos anos. Com relação aos materiais inorgânicos, algumas propriedades podem ser citadas: o coeficiente de absorção de luz, dependendo da espessura do filme, é em torno de mil vezes maior que o do Si, sendo que camadas ativas de espessura nanométrica são geralmente suficientes para uma eficiente captação de luz.¹³

De forma geral, os materiais semicondutores orgânicos que compõem os diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (*Organic Photovoltaics* – **OPV** ou híbridos orgânico-inorgânico) são os **polímeros conjugados** ou as **moléculas conjugadas**, mais conhecidas como *small-molecules*. Tecnologias recentes, que vem emergindo no ramo de materiais orgânicos conjugados, têm registrado importantes avanços em termos de eficiências, estabilidade e baixo custo.¹¹

Apesar de ainda não apresentar alta competitividade comercial com relação aos materiais inorgânicos, por fatores como durabilidade limitada e menor eficiência de conversão, muitas são as vantagens dos semicondutores orgânicos: baixo peso e flexibilidade, que confere a possibilidade de se obter dispositivos em diferentes formas e tamanhos; relativa facilidade de produção, versus a dispendiosa e poluente purificação do silício e outros elementos químicos que compõem a segunda geração de fotovoltaicos; e baixo custo, já que o processamento desses materiais requer um

menor consumo de energia podendo, nos casos mais recentes, serem manuseados em solução.^{14,15}

Ao se explorar tais características aumenta-se a possibilidade de se construir células solares orgânicas na forma de dispositivos portáteis, como mochilas e bolsas, barracas ou abrigos, lanternas e, no caso de materiais que apresentam certa transparência, podem até mesmo estar presentes em janelas inteligentes e telas de dispositivos eletrônicos.^{16,17}

1.1.3 HISTÓRICO E FUNCIONAMENTO DOS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

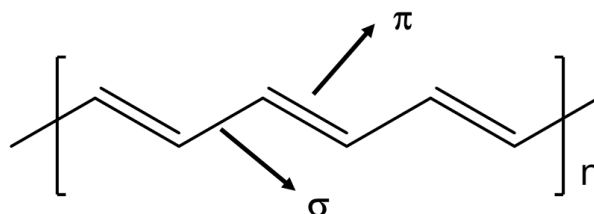
Para que um dispositivo fotovoltaico seja considerado orgânico, o mesmo necessita ser desenvolvido a partir de **semicondutores orgânicos**. Esta classe de materiais, descoberta na metade do século 20, evoluiu de forma extremamente significativa nos últimos anos. Sua descoberta data de 1962, através da produção de eletroluminescência em cristais de antraceno durante estudos voltados às suas propriedades condutoras.

Na década de 70 os pesquisadores Shirakawa e Ikeda, ao perceberem que o poliacetileno dopado com iodo apresentou um brilho semelhantes ao dos metais, e exibiu propriedades eletrônicas doze vezes maiores que o material não dopado (com uma condutividade de 10^3 S m^{-1} , sendo que o grafite pode apresentar condutividade de 10^6 S m^{-1}), é que descobriram-se os **polímeros semicondutores** (também conhecidos como polímeros conjugados – **PC**).^{18,19} No ano 2000 os pesquisadores A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid e H. Shirakawa receberam o Premio Nobel em Química “Pelo descobrimento e desenvolvimento dos polímeros semicondutores”, o que evidencia não somente a importância desta classe de compostos, com o avanço tecnológico que foi dado a partir do seu desenvolvimento.²⁰

A aplicação desta classe de materiais, no entanto, requer o conhecimento de seu funcionamento, para que se possa gerar materiais com propriedades semicondutoras cada vez melhores. Sabe-se que polímeros são compostos (macromoléculas) formados por unidades monoméricas repetidas em sequência. No caso dos polímeros conjugados eles possuem, ao longo de sua cadeia polimérica, ligações alternadas entre simples (σ) e duplas (σ e π) responsáveis por suas

propriedades eletrônicas. A Figura 1.3 representa a estrutura do poliacetileno, indicando a conjugação de ligações simples e duplas presentes em sua cadeia.^{21,22}

Figura 1.3: Estrutura do poliacetileno.

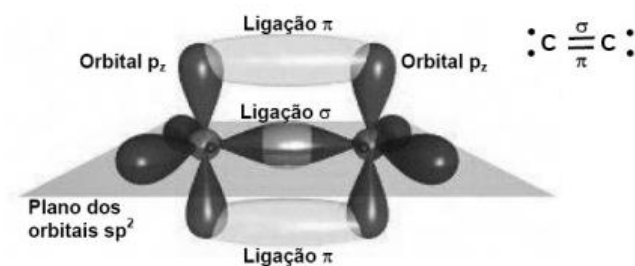


Fonte: O autor.

O elemento químico que se faz presente nos polímeros, e que faz ligações entre si, é o carbono. Em seu estado fundamental, este átomo apresenta configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo que os elétrons da camada de valência dos orbitais 2s e 2p são os que participam efetivamente das ligações. No estado excitado, estes elétrons podem sofrer hibridizações do tipo sp^3 , sp^2 ou sp , sendo a mais comum a sp^3 no qual todos os elétrons de valência passam a ocupar um orbital. Esta hibridização permite que os quatro elétrons externos participem de ligações covalentes simples, ou “ σ ”.²³

Em sistemas conjugados a hibridização sp^2 predomina, pois é a configuração eletrônica de menor energia. Nesta configuração o átomo de carbono apresenta três orbitais no plano (três elétrons que participam de ligação σ) e um orbital p_z , que se localiza perpendicularmente ao plano. A ligação π corresponde à sobreposição deste orbital, no qual seus elétrons realizam uma ligação paralela ao plano. A Figura 1.4 ilustra a sobreposição desses orbitais.²³

Figura 1.4: Orbitais hibridizados sp^2 e orbital perpendicular p_z de uma ligação dupla entre carbonos no estado fundamental.

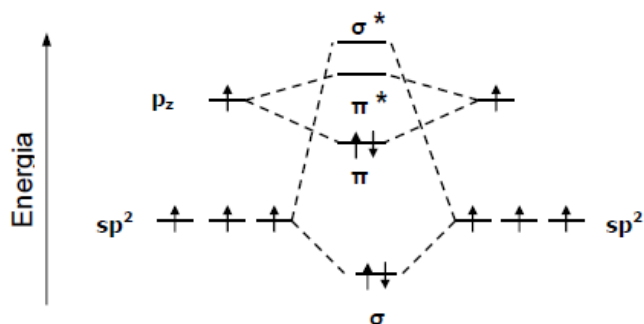


Fonte: Glogauer, 2004.²³

Ao contrário dos elétrons das ligações σ , que se encontram localizados entre dois átomos de carbono, as ligações π são mais fracas e seus elétrons encontram-se deslocalizados no sistema conjugado. A sobreposição dos orbitais p_z , formando funções de onda deslocalizadas das ligações π , é a responsável pelas propriedades condutoras deste tipo de material. Para que isso ocorra, os orbitais moleculares devem ser parcialmente preenchidos, de modo que elétrons possam transitar ao longo da cadeia polimérica.²³

Desta forma, a teoria que melhor descreve o comportamento eletrônico dos polímeros conjugados é a “Teoria de Bandas”. Esta teoria diz respeito à sobreposição dos orbitais ocupados por elétrons - *orbitais ligantes* - e orbitais sem ocupação de elétrons - *orbitais antiligantes* (representados por “*”). A Figura 1.5 representa a disposição dos orbitais ligantes, também conhecido como Banda de Valência e dos orbitais antiligantes, também conhecidos como Banda de Condução, de uma ligação conjugada entre carbonos.²⁴

Figura 1.5: Orbitais ligantes (ocupados por elétrons) e antiligantes* (desocupados) de uma ligação conjugada entre carbonos.

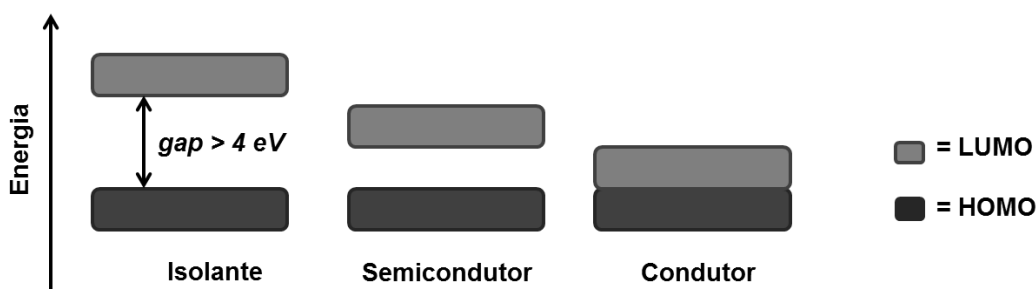


Fonte: Canestraro, 2010.²⁴

Quando o polímero absorve fótons, um elétron que habitava o orbital ligante de mais alta energia (do inglês “*higher occupied molecular orbital*” - **HOMO**) do material doador é excitado e passa a ocupar orbital antiligante de mais baixa energia (do inglês “*lower unoccupied molecular orbital*” - **LUMO**). Desta forma, o elétron passa a sofrer uma transação do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.²⁴

A lacuna existente entre as bandas de energia HOMO e LUMO, o *band gap*, é representada por E_g e determina as propriedades condutoras de um material. Os semicondutores orgânicos apresentam um *gap* de no máximo 4eV. Materiais que possuem uma lacuna de energia acima deste valor são considerados isolantes. Já quando as Bandas de energia são tão próximas que se sobrepõem, apresentando um *gap* mínimo, o material em questão é um condutor. Polímeros conjugados normalmente possuem um *gap* na faixa de 1,4 a 3,3 eV. A Figura 1.6 ilustra a diferença das bandas de energia HOMO e LUMO para os diferentes materiais condutores, semicondutores e isolantes, e o *gap* entre elas.²⁵

Figura 1.6: Representação das posições das Bandas de energia HOMO e LUMO para os diferentes materiais: isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: O autor.

1.1.4 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

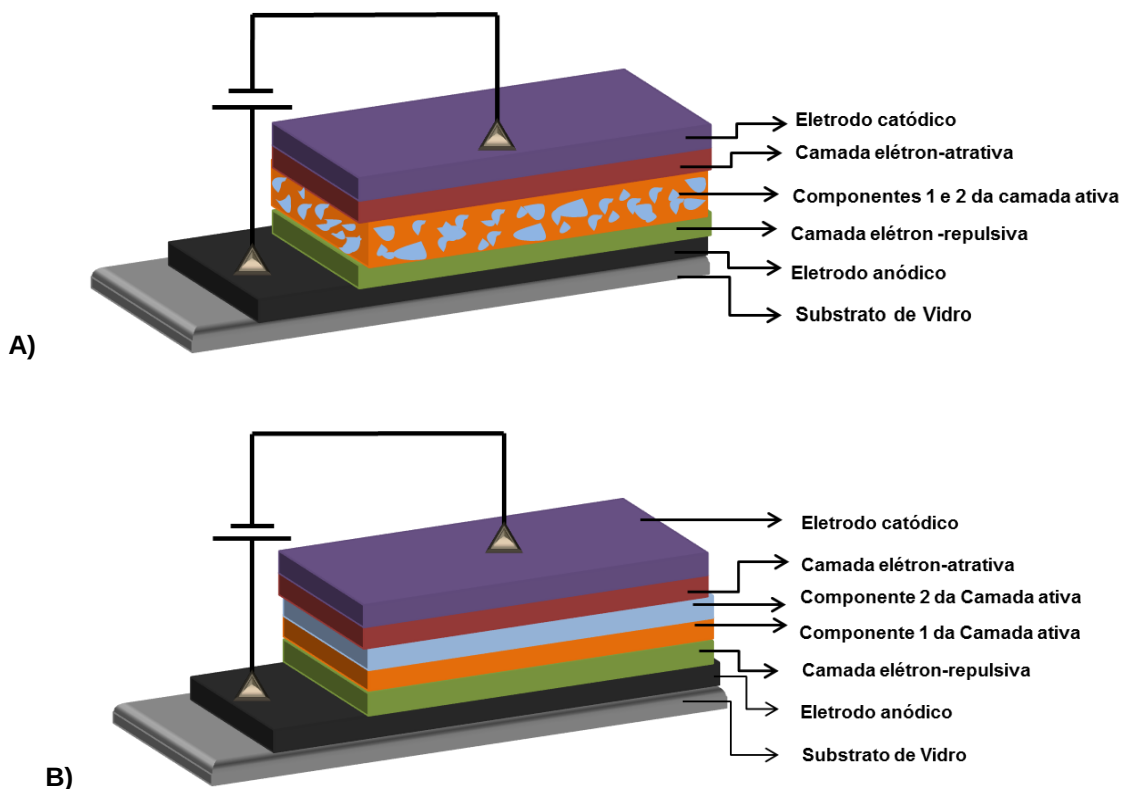
Em 1986, C. W. Tang reportou a primeira célula solar orgânica constituída pela homojunção de dois compostos orgânicos conjugados. O dispositivo constituiu-se de um doador e um aceitador (respectivamente uma ftalocianina de cobre e um derivado de perileno) na forma de **bicamada** dispostos entre dois eletrodos.²⁶

Em 1993 N. S. Sariciftci foi o primeiro pesquisador a reportar a combinação de um polímero elétron-doador, o poli[2-metoxi-5-(2'-etilexiloxi)-p-fenilenovinileno]

(MEH-PPV) e a molécula conjugada, ou *small molecule*, **fulereno** (C_{60}) como material elétron-aceptor, através da mesma estrutura de bicamada.²⁷

Os primeiros exemplos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, dispostos em bicamadas, evidenciaram a eficiente transferência dos elétrons fotoinduzidos do doador em direção ao material aceptor. Porém, a eficiência de conversão de energia ainda era baixa (0,04%), sendo que a fraca separação das cargas do éxciton seria o principal motivo. Com o intuito de aumentar a separação entre as cargas, foi desenvolvido um sistema conhecido por **heterojunção** (*bulk heterojunction* – **BHJ**). Nesta configuração, os materiais doadores e aceptores encontram-se dispostos na mesma camada, apresentando uma maior área interfacial entre os mesmos. Para tanto, faz-se necessária a preparação uma mistura dos materiais doador/aceptor de elétrons na mesma solução. A Figura 1.7 representa as arquiteturas mais comuns das disposições das camadas que constituem os dispositivos fotovoltaicos orgânicos: de heterojunção (Figura 1.7-A) e em bicamada (Figura 1.7-B).²⁸

Figura 1.7: Esquema representativo de células solares A) de heterojunção (BHJ) e B) em bicamada.



Fonte: O autor.

Independentemente do modelo adotado (bicamada ou BHJ) na construção de um dispositivo fotovoltaico orgânico, sua configuração geralmente segue uma sequência em comum. Um substrato transparente (vidro ou plástico) revestido de uma fina camada de um eletrodo condutor anódico, sendo o **ITO** (óxido de índio e estanho) e o **FTO** (óxido de estanho dopado com flúor) os mais comuns. Uma camada da blenda polimérica poli(3,4-etilenodioxityiofeno):poliestirenosulfonado (**PEDOT:PSS**) é, na maioria dos casos, adicionada sobre o eletrodo anódico a fim de se minimizar possíveis irregularidades de sua superfície e bloquear a passagem de elétrons. Logo em seguida deposita-se, em forma de filmes, a **camada ativa** dos materiais doador e aceptor de elétrons, que pode ser através de duas camadas (bicamada) ou uma camada apenas (heterojunção) quando ambos se encontram na mesma fase (em solução, por exemplo). Por último, deposita-se o eletrodo condutor catódico, geralmente por evaporação, podendo se tratar de elementos químicos metálicos tais como cálcio (Ca), alumínio (Al), ouro (Au), ou prata (Ag). Os eletrodos condutores catódico e anódico são ligados através de um contato externo.²⁹

O processo da deposição da camada ativa pode ser feito de duas maneiras: por vácuo ou por solução, sendo que ambas apresentam suas vantagens e desvantagens. A deposição por vácuo é o método mais antigo e tradicional que possibilita a deposição de materiais inorgânicos, porém requer altas temperaturas e equipamentos específicos. Os filmes gerados por este método são de espessura controlada e uniforme ao longo do dispositivo, o que se torna uma vantagem.³⁰

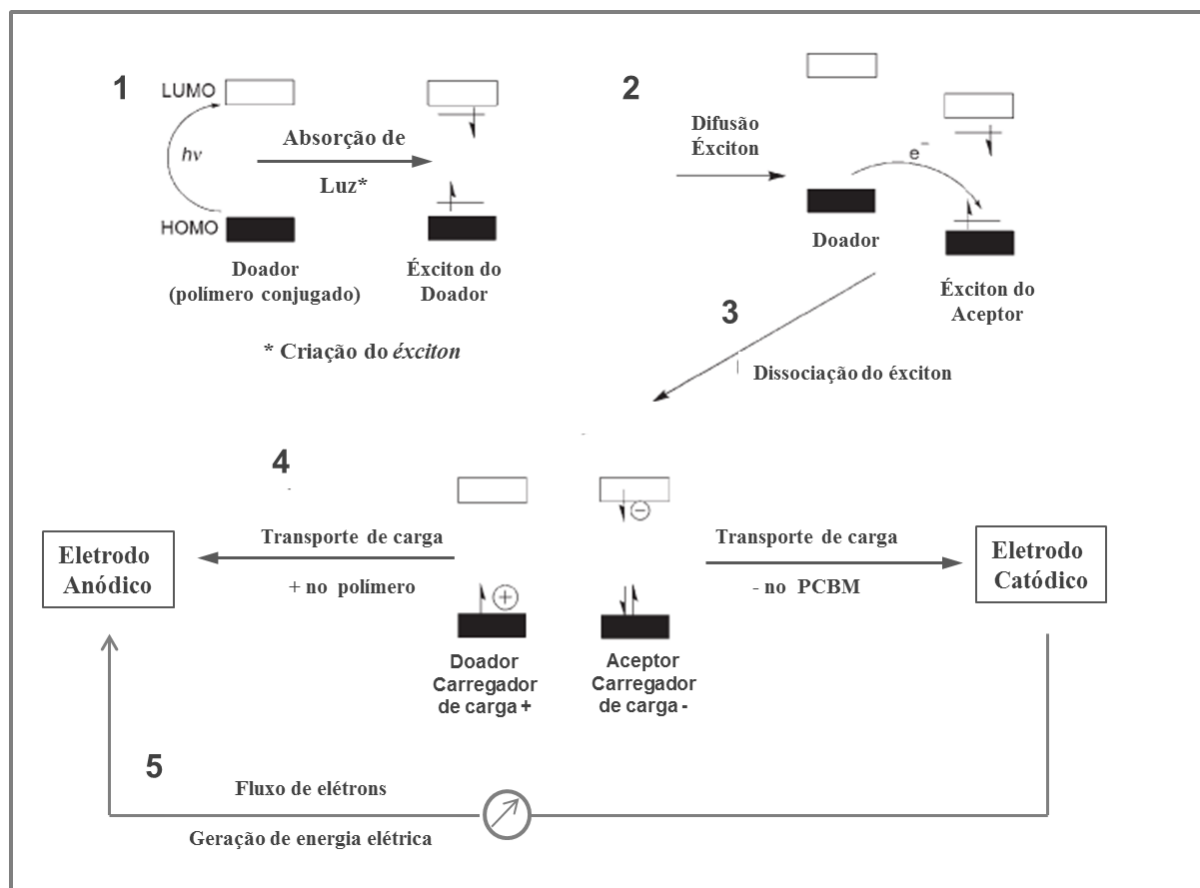
Mais recentemente os materiais solúveis, ou facilmente processados em solução, vêm sendo extensamente estudados como possível substituinte aos insolúveis. Varias formas de deposição podem ser aplicadas para formar filmes a partir de materiais solúveis: *casting* (no qual uma solução do material dissolvido em solvente volátil é gotejado sobre o substrato e o filme se forma após evaporação do solvente), *spin-coating* (faz uso da rotação para a deposição do material sobre o substrato, podendo-se controlar a velocidade e sua aceleração, a fim de preparar filmes uniformes), automontagem (quando materiais carregados são depositados sobre uma superfície de carga contrária, no qual o filme é gerado por atração eletrostática). Apesar de em muitos casos resultar em filmes menos uniformes e eficiências de conversão mais baixas, este método apresenta diversas vantagens que incluem: maior gama de materiais que podem ser utilizados; possibilidade de operação em baixas temperaturas e baixas tensões (o que leva a dispositivos mais

baratos); e a possibilidade de gerar filmes em grandes áreas (através da técnica de impressão em substrato flexível).^{31,32}

1.1.4.1 Processo da conversão fotovoltaica em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

O processo de fotoconversão de luz solar em energia elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico (**OPV**), é um mecanismo complexo que envolve as seguintes etapas, de acordo com a Figura 1.8: 1) após a incidência dos fótons solares em um meio ativo (polímero ou molécula conjugada), os elétrons do doador absorvem energia e excitam-se do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) criando pares elétron-buraco (cargas negativas e positivas), denominados **éxciton**. 2) Os elétrons excitados que não retornam ao seu orbital de origem, tendem a se **difundir** em direção à interface dos materiais doador-aceptor. 3) Ao dissociar-se, o par elétron-buraco se **separa** gerando cargas negativas e positivas. 4) As cargas são então **transportadas** e em seguida **coletadas** pelos respectivos eletrodos, sendo os elétrons direcionados para o eletrodo catódico (através do material acceptor) e os buracos para o eletrodo anódico (através do doador). 5) Através de um contato externo (ligando os eletrodos) os elétrons em excesso presentes no eletrodo que os acolheu fluem em direção ao eletrodo carregado positivamente, gerando assim a corrente fotovoltaica.³³

Figura 1.8: Esquema representativo da conversão fotovoltaica em dispositivos orgânicos.
 1) absorção de luz e geração do éxciton; 2) difusão do éxciton na interface doador-aceptor; 3) dissociação do éxciton e criação de cargas positivas e negativas; 4) transporte das cargas em direção aos eletrodos; 5) geração da fotocorrente através do fluxo de elétrons entre os eletrodos.



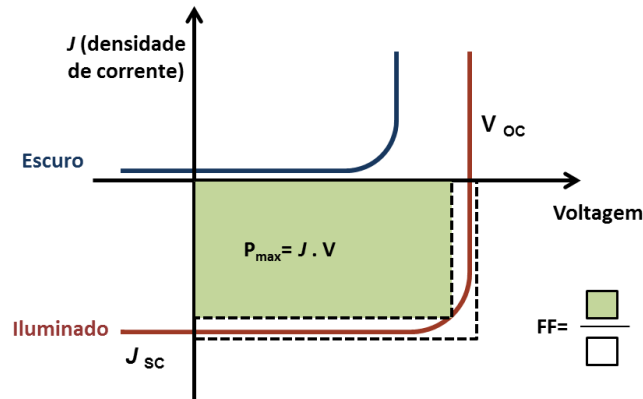
Fonte: Adaptado de Thompson, 2008.³³

O desempenho fotovoltaico de uma célula solar é avaliado sob as condições padrão de simulação AM1.5G (espectro global de irradiação quando o sol encontra-se a um ângulo de $48,2^\circ$ do zênite* da Terra) com intensidade de 100 mW cm^{-2} . Após a irradiação, vários parâmetros são medidos, entre eles a densidade de corrente de curto circuito (*Current density at Short Circuit* - J_{SC}), a voltagem de circuito aberto (*Open Circuit Voltage* - V_{OC}), o fator de preenchimento (*fill factor* - **FF**) e a eficiência de conversão (**PCE**).^{26,34}

A J_{SC} é determinada pelo número de éxcitons criados durante a irradiação, enquanto que a V_{OC} corresponde a voltagem máxima medida quando não há

corrente fluindo através do sistema. A Figura 1.9 exemplifica a resposta de uma medida fotovoltaica, a curva $J \times V$.^{26,34,35}

Figura 1.9: Exemplo de resposta que se obtém de uma medida fotovoltaica: curva $J \times V$.



Fonte: Adaptado de Canestraro, 2010.²⁴

A potencia máxima obtida (P_{max}) por uma célula solar, representada pela área em verde da Figura 1.9, é dada pelo produto dos máximos da densidade de corrente (J_{max}) e tensão (V_{max}) que a célula apresentou, e representa a potencia real da célula. O fator de preenchimento (FF) da célula indica o grau de recobrimento da camada ativa através da relação entre o produto da densidade de corrente máximos com a o produto da J_{sc} e V_{oc} produzidos pela célula, de acordo com a equação 1.³⁶

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{Equação 1})$$

É uma ferramenta útil para se comparar, por exemplo, a potencia máxima apresentada pela célula com a potencia teórica. OPV's geralmente resultam em FF nos valores entre 0,3 e 0,7, devido à perda por resistência dentro da própria célula. Essa perda pode ocorrer no ITO ou em camadas ativas muito espessas, o que leva a altas resistências devido à geração de corrente ineficiente.^{36,37}

A eficiência de uma célula (**PCE** ou η), é expressa pelo quociente numérico entre a potencia máxima produzida pela célula (P_{max}) e a irradiação de fótons total incidida (P_{in}). De uma maneira geral, a eficiência total de uma célula solar pode ser calculada de acordo com a equação 2.

$$\eta(\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = FF \cdot \frac{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\max} \times V_{\max}}{P_{\text{in}}} \quad (\text{Equação 2})$$

Outro tipo de dispositivo fotovoltaico orgânico que foi bastante explorado por M. Grätzel e colaboradores, são os sensibilizados por corantes. As chamadas *Dye-Sensitized Solar Cells* (DSSC) foram inicialmente reportadas em 1991, quando M. Grätzel produziu dispositivos fotovoltaicos de dióxido de titânio (TiO₂) contendo corantes inorgânicos à base de complexos de Rutênio. Com um poder de conversão de energia solar em elétrica na ordem de 12%, as DSSC's destacaram-se devido ao alto poder de absorção de fótons solares por parte dos corantes. Desde então estudos com corantes orgânicos também foram bastante explorados.^{38,39}

1.1.5 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

1.1.5.1 Polímeros Condutores

Após a descoberta das propriedades condutoras no poliacetileno a evolução dos polímeros semicondutores, ou polímeros conjugados (**PC**), encaminhou-se no sentido de se obter polímeros com *band gap* cada vez menores, mais estáveis e também mais solúveis, a fim de se aumentar suas propriedades opto-eletrônicas, durabilidade e facilitar seu manuseio.

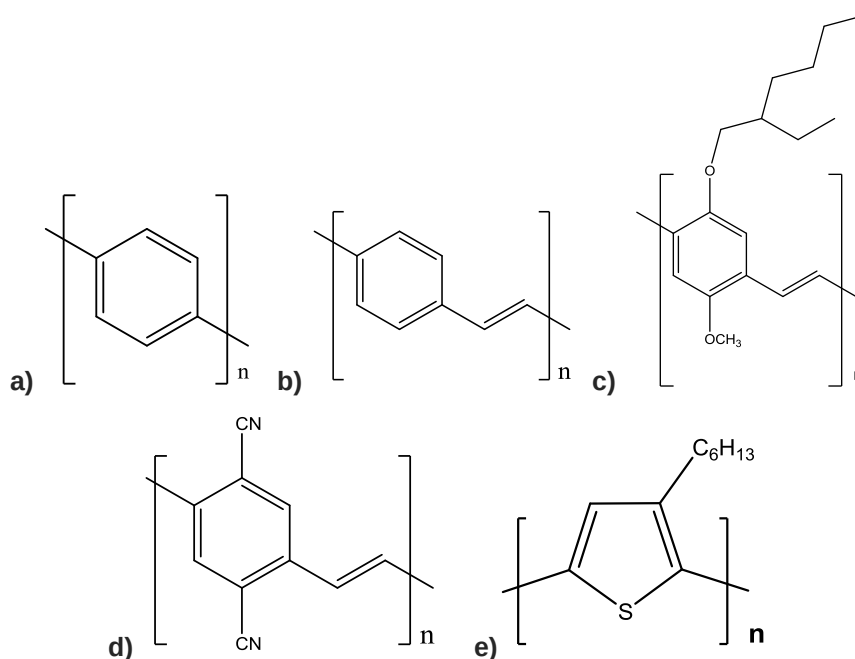
A primeira geração de PC são representadas pelos polímeros poli-*p*-fenileno (**PPP**) e poli-*p*-fenilenovinileno (**PPV**) (que apresentam *band gap* acima de 2,2 eV), e seus derivados. Um exemplo é o já mencionado **MEH-PPV** (que apresenta um *band gap* de 2 eV). A Figura 1.10 ilustra as estruturas monoméricas dos polímeros PPP (Figura 1.10-a), PPV (Figura 1.10-b) e MEH-PPV (Figura 1.10-c).

Os derivados do PPV ainda são estudados nos dias de hoje, através da modificação de sua estrutura química pela inserção de grupos laterais, principalmente no anel aromático. A adição de novos componentes na sua estrutura de polímeros conjugados (em uma espécie de dopagem), é um dos propósitos para se alcançar polímeros cada vez mais eficientes. Apesar de o PPV apresentar excelentes propriedades optoeletrônicas, ao se modificar sua estrutura através da inserção de grupos laterais, como por exemplo o grupo nitrila (CN) no anel

aromático, capacita-se a geração de um polímero mais eficiente. O DCNPPV (Figura 1.10-d), apresenta bandas de energia HOMO e LUMO mais estáveis, resultando em um polímero de menor valor de *band gap* (aproximadamente 1,95 eV).^{40,41,42}

O poli-3-hexiltiofeno (**P3HT**), Figura 1.10-e, constitui a segunda geração dos PC, com *band gap* de menor valor (aproximadamente 1,8 eV) e melhores propriedades de organização em filmes.

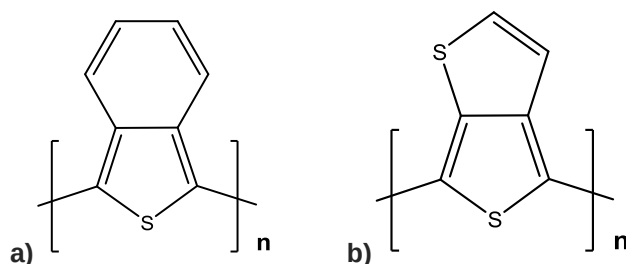
Figura 1.10: Estruturas dos polímeros: a) poli-p-fenileno; b) poli-p-fenilenovinileno (PPV); c) poli-2-metoxi-5-(2'-etilexiloxi)-p-fenilenovinileno (MEHPPV); d) poli-2,5-diciano-p-fenilenovinileno (DCNPPV) e e) poli-3-hexiltiofeno (P3HT).



Fonte: O autor.

Os polímeros semicondutores que surgiram mais recentemente, são os de terceira geração, e levaram os OPV's a ultrapassarem os 11% de eficiência. Dentro dessa geração compreendem-se os polímeros de menor *band gap*, conhecidos como "*low band gap*". Integram esta classe de polímeros condutores, os constituídos por estrutura quinoide (como o poli-isotianafteno (**PITN**) e o poli-tieno-[3,4-b]-tiofeno (**PTT**), cujas estruturas podem ser observadas na Figura 1.11), e os polímeros do tipo "*push-pull*". Nesses casos, o *band gap* apresentado pelos polímeros geralmente não ultrapassa 1,6 eV.^{43,44,45}

Figura 1.11: Estruturas dos polímeros: a) poli-isotianafteno (PITN) e b) poli-tieno-[3,4-b]-tiofeno (PTT).

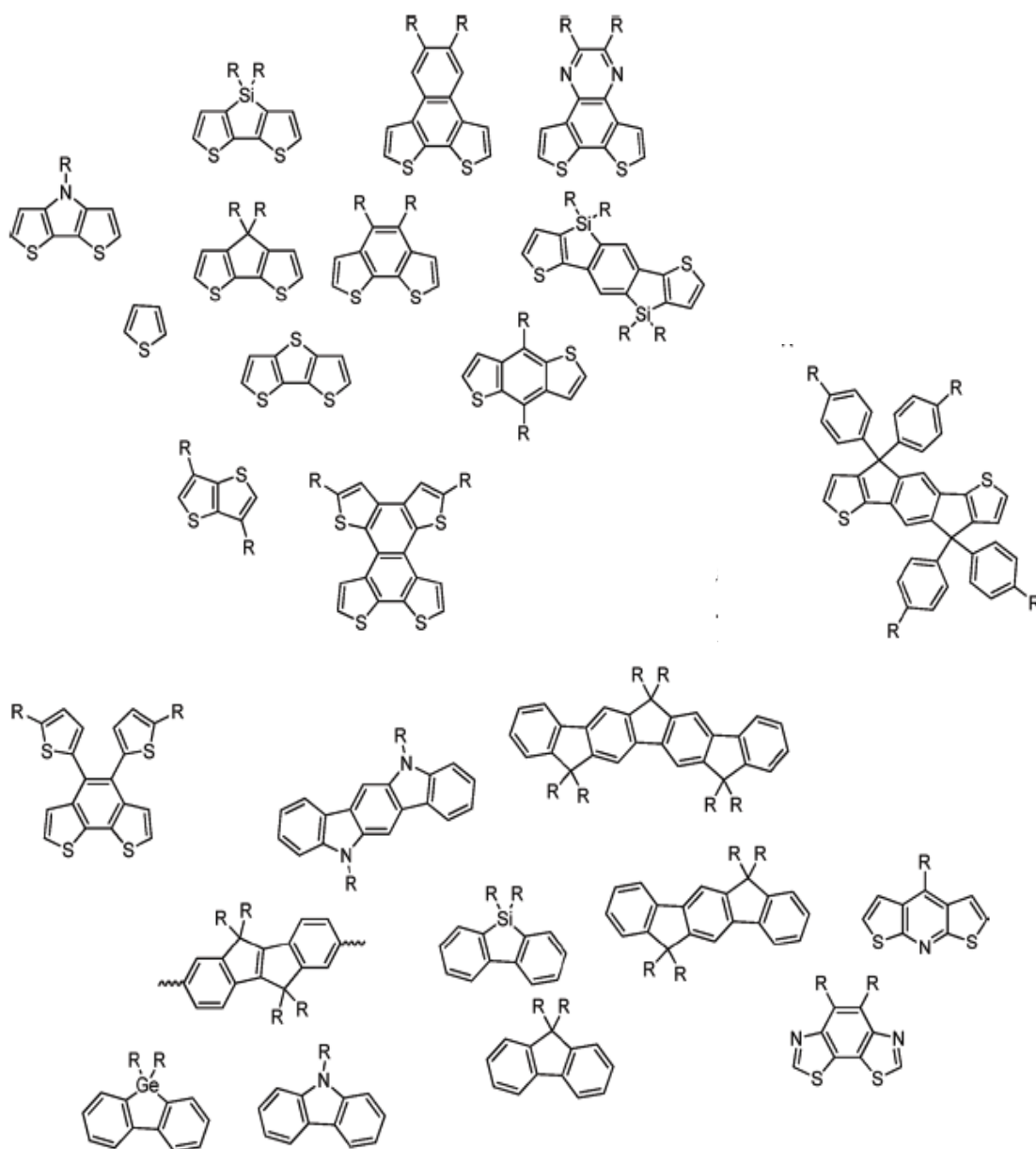


Fonte: Alves, 2010 e Scharber, 2013.^{44,45}

Polímeros do tipo *push-pull*, ou Doador-Aceptor, são formados pela ligação química de um (ou mais) monômero “facilmente doador” com um (ou mais monômeros) “facilmente aceitor” de elétrons. Esta ligação alternada de elétron-doadores e aceptores sugere a existência de espécies parcialmente carregadas ao longo da cadeia polimérica: as carregadas com cargas parcialmente positivas atraem os doadores, enquanto que as espécies carregadas com cargas parcialmente negativas atraem os aceitadores). Isto faz com que o comprimento da ligação entre as espécies diminua, favorecendo a transferência de carga intramolecular (*Intramolecular Charge Transfer - ICT*).⁴⁶

Muitos tipos de polímeros podem ser desenvolvidos com a mais variadas combinações de monômeros que apresentem boas propriedades doadoras ou aceptoras de elétrons, sendo que as espécies doadoras são as que ditam a banda de energia HOMO e as espécies aceitadoras referem-se à banda de energia LUMO. A Figura 1.12 expõe diferentes estruturas de molécula elétron doadoras que podem ser usadas como monômeros de polímeros semicondutores do tipo *low band gap*.⁴⁶

Figura 1.12: Exemplos de estruturas monoméricas doadoras de elétrons, que podem ser aplicadas em polímeros do tipo Doador-Aceptor.



Fonte: Zhou, 2012.⁴⁶

A aplicação dos polímeros semicondutores na forma de semicondutores iniciou-se nos anos 90 em diodos orgânicos emissores de luz (*Organic Light Emitting Diodes* – **OLED**). Pouco tempo depois, esta tecnologia passou a ser explorada também em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (*Organic Photovoltaics* – **OPV**), transistores orgânicos de efeito de campo (*Organic Field-Effect Transistors* – **OFET**),

displays, entre outros. Atualmente, a utilização comercial dos polímeros semicondutores em displays é mais evidente, sendo facilmente encontrado em televisores e telas de celulares.^{47,48}

Apesar das vantagens citadas e do grande progresso conquistado como camada ativa de OPV's, os PC ainda apresentam algumas limitações, que restringem sua produção em larga escala. A variação no tamanho do polímero, e a polidispersividade fazem com que sua reprodutibilidade para fins industriais e comerciais sejam restritas. A menor durabilidade (devido a sua baixa estabilidade), e o mais baixo PCE (11%), quando comparado ao das células solares inorgânicas, também são fatores que prejudicam sua larga produção comercial.³²

Sendo assim, a procura de materiais orgânicos de fácil produção, purificação, baixo custo, e manuseáveis em solução (para deposição de filmes em grandes áreas), mas que apresentem boa eficiência de conversão fotovoltaica e alta durabilidade, são os desafios a serem alcançados no ramo das células solares orgânicas.

1.1.5.2 *Small molecules*

Recentemente, importantes avanços na área de semicondutores orgânicos tem levado importantes grupos de pesquisa, como do professor A. J. Heeger, a reportarem o uso das **moléculas conjugadas** (ou *Small Molecules* - **SM**) em substituição aos polímeros semicondutores.^{49,50}

As moléculas conjugadas tratam-se de pequenas moléculas, ou oligômeros, de estrutura conjugada e com propriedades fortemente doadoras e/ou aceptoras de elétrons. As formas mais reportadas de SM são as compostas por um componente doador (D) de elétrons covalentemente ligado a um componente acceptor (A) de elétrons.^{39,51,52}

A principal característica das moléculas conjugadas, aplicadas como camada ativa de OPV's, é a capacidade da molécula em difundir o éxciton e criar uma transferência de carga interna após a absorção de luz, já que a estrutura doador-acceptor (D-A) está intrínseca na molécula. Esta ação evita que as cargas geradas recombinem-se e sejam perdidas pelo dispositivo na forma de luz e/ou calor.⁴¹

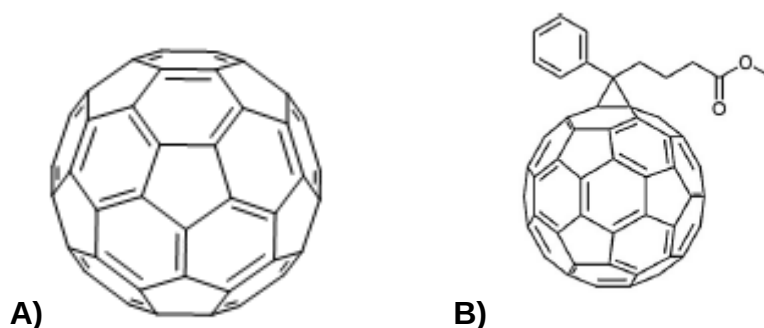
Dentre as características das moléculas conjugadas, destacam-se: a facilidade de síntese e reprodutibilidade; facilidade de purificação; estrutura

molecular bem definida; baixo peso molecular; ajuste da absorção e, em geral, maior mobilidade de cargas intrínseca a maior voltagem de circuito aberto. Tais características podem ser consideradas vantagens sobre os PC, já que OPV construídos com tais materiais pode resultar em eficiências semelhantes.^{32,41,53}

A construção de uma molécula conjugada pode adquirir diferentes arquiteturas de doadores e aceptores de elétrons (D-A-D; A-D-A; D-A-A, etc), sendo que a alta absorção do espectro solar é um dos princípios para a construção de uma nova *small molecule*. Um material que tem sido bastante reportado são derivados de oligotiofenos contendo diferentes grupos terminais fortemente aceptores de elétrons. Bäuerle (2006), Bazan (2004) e Chen (2013), por exemplo, reportaram SM derivadas de oligitiofeno com os grupos dicianovinil, benzotiadiazol e ditienobenzeno, respectivamente.^{32,54}

Devido ao seu forte caráter aceitor de elétrons, o fulereno é também um exemplo de molécula conjugada bastante utilizada na construção de OPV como material transportador de elétrons. Sua estrutura conjugada é constituída basicamente de carbono e hidrogênio e apresenta uma geometria com formato de bola. A Figura 1.13 ilustra a estrutura dos fulerenos C₆₀ (insolúvel) e [6,6]-fenil-C₆₁ ácido butírico metil éster, ou PC₆₁BM (solúvel).

Figura 1.13: Estrutura molecular dos fulerenos A) C₆₀ e B) [6,6]-fenil-C₆₁ ácido butírico metil éster (PC₆₁BM).



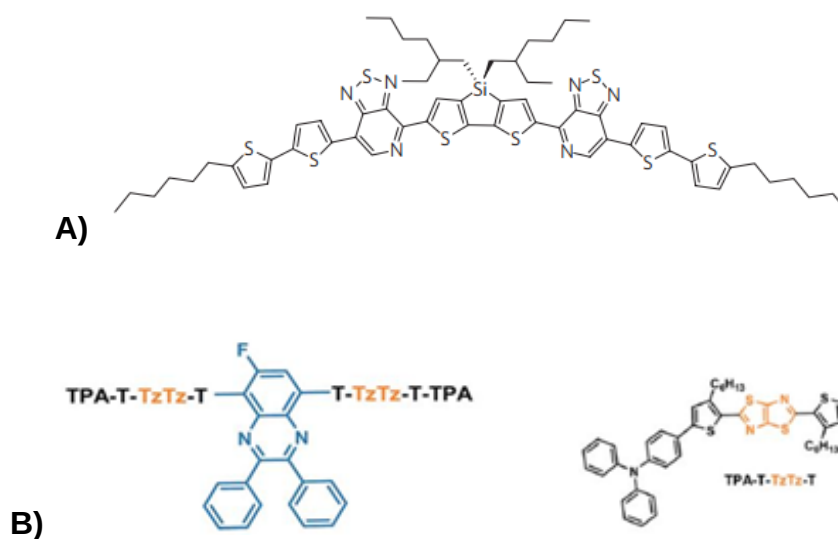
Fonte: Blunt, 2011 e Scharber, 2013.^{55,43}

Os fulerenos mais utilizados em dispositivos de bicamada, no qual a deposição ocorre por evaporação, são o C₆₀ e o C₇₀. Em dispositivos no qual

fulereno é depositado por solução, os mais utilizados são o [6,6]-fenil- C_{61} ácido butírico metil éster ($PC_{61}BM$) e o [6,6]-fenil- C_{71} ácido butírico metil éster $PC_{71}MB$.⁵⁶

Small molecules de estruturas moleculares mais simples que a do oligotiofeno, ou outros oligômeros, também tem sido intensamente estudados, como por exemplo os produzidos por Sun (2012) e Kudrjasova (2014), cujas estruturas encontram-se na Figura 1.14. O valor do PCE atingido pelos OPV's construídos por tais SM foi de 6,7% e 5,1%, respectivamente.^{49,57}

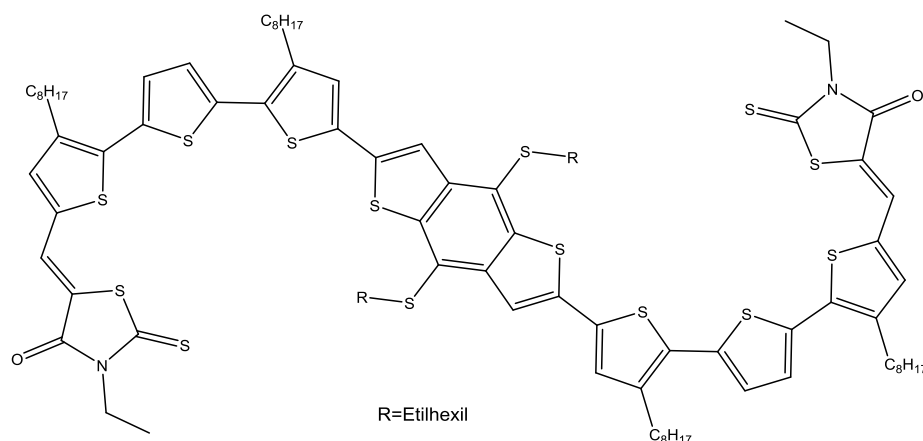
Figura 1.14: Estruturas moleculares das *small-molecules* desenvolvidas por A) Sun (2012) e B) Kudrjasova (2014) e seus colaboradores, que geraram OPV's de 6,7% e 5,1% de eficiência, respectivamente.



Fonte: Sun, 2012 e Kudrjasova, 2014.^{49,57}

Kan e colaboradores (2014) desenvolveram uma *small molecule* solúvel, constituída de um dialquiltiol ligado a um benzoditiofeno (Figura 1.15). O SM-OPV de heterojunção, construído com a molécula como camada ativa, apresentou alto desempenho, atingindo um PCE de 10%. Este valor é um dos mais altos reportados até o momento para dispositivos fotovoltaicos orgânicos do tipo BHJ construídos com moléculas conjugadas processadas em solução.^{53,58}

Figura 1.15: Estrutura molecular da molécula conjugada DR3TSBDT, baseada em um benzoditiofeno, que gerou OPV com 10% de eficiência.



Fonte: Kan, 2014.⁵⁸

Muito são os desafios ao se trabalhar com moléculas conjugadas, como a sua síntese, que geralmente exige reações delicadas, e a segregação de fases ao gerar filmes. No que se refere à morfologia dos filmes preparados com moléculas conjugadas menores, que não derivam-se de oligômeros, a falta de cristalinidade é um dos motivos que levam a dispositivos de menores eficiências.

Algumas práticas, como tratamento térmico (*thermal annealing*) são comuns, no qual o filme é aquecido a pressão reduzida. O uso de solventes aditivos como 1,8-diiodooctano (DIO) ou 1,8-octanoditiol (ODT) também é uma prática que surgiu como alternativa para melhorar a organização desses materiais na forma de filmes. Um exemplo do uso de aditivo é o trabalho de Sun (2012) que, ao adicionar 0,25% de 1,8-diiodooctano (DIO) na deposição da camada ativa (composta pela molécula representada pela estrutura da Figura 1.14-A), obteve um dispositivo com 6,7% de eficiência, enquanto que na ausência de DIO a eficiência da célula foi de 4,5%.⁴⁹

Com relação às reações de preparação das moléculas conjugadas, as mais comuns são por acoplamento cruzado (*cross-coupling reactions*). Este tipo reação capacita a formação de inúmeros compostos através da ligação entre carbonos e entre carbono e outros átomos.⁵⁹

As transformações baseadas no acoplamento cruzado fundamentam-se pelas reações entre um eletrófilo orgânico (R^1-X), como os organohalogenados, e um composto organometálico (R^2-M), gerando o produto R^1-R^2 , através da utilização de um catalisador composto por paládio (Pd).⁵⁹

Os tipos de reações *cross-coupling* dependem do material organometálico que esta sendo empregado. Os mais comumente conhecidos utilizados são através de compostos orgânicos com estanho (organoestânico – acoplamento de Stille - Mikita), boro (organoboranos – acoplamento de Suzuki – Miyaura) ou zinco (organozincos – acoplamento de Negishi).^{59,60,61}

Entre os catalisadores de paládio, o cloreto de paládio II (PdCl_2) e o complexo tetrakis (trifenilfosfina) paládio (0) ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) estão entre os mais utilizados.⁵⁹

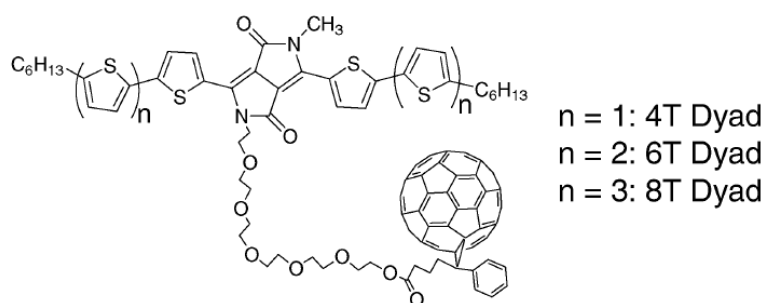
1.1.5.3 Díades

No inicio da década presente, iniciaram-se as publicações de trabalhos envolvendo o uso de compostos orgânicos na forma de **díades**. Tratam-se de espécies Doadoras/Aceptoras de elétrons ligadas quimicamente entre si através de uma “ponte” (*bridge* –B), gerando espécies do tipo D-B-A. Tríades ou estruturas ainda maiores, formadas por mais de um tipo de ponte e de espécies doadoras ou aceptoras de elétrons também foram vastamente reportadas.^{62,63,64}

Os principais objetivos de se obter este tipo de material são o aumento do tempo de duração da separação de cargas (gerada por fotoindução) para um transporte mais eficiente, resultando em menores recombinações de carga.^{63,62,65}

A Figura 1.16 apresenta uma das primeiras díades desenvolvidas que apresentou eficiência de conversão próximo a 1%. Izawa e colaboradores (2010) prepararam uma díade derivada do elétron-doador diquetopirrolopirrol ligado, através de uma ponte de hexaetileno glicol, ao elétron-aceptor PC_{61}BM .⁵¹

Figura 1.16: Estrutura de moléculas na forma de díades contendo derivados de diqueto-pirrolopirrol ligados ao fulereno PC_{61}BM , através de uma ponte de hexaetileno glicol.



Fonte: Izawa, 2010.⁵¹

As vantagens a ser citadas são as mesmas oferecidas pelas *small molecules* (facilidade de síntese e purificação; estrutura molecular uniforme; baixo peso molecular; ajuste da absorção), somando-se a uma preparação mais fácil, já que podem ser sintetizadas a partir de reações simples, como esterificação.^{51,66}

O fator limitante para um melhor desempenho desse tipo de material, quando aplicado como camada ativa em OPV, é o fator de preenchimento que normalmente não alcança 50%. Sendo assim, um dos desafios a serem contornados no desenvolvimento de novas díades é preparar compostos que apresentem um melhor recobrimento ao ser depositado na forma filme finos.

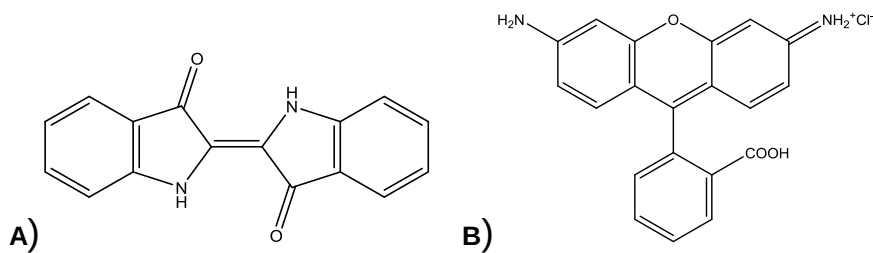
1.1.5.4 Corantes e Cromóforos

Ao se propor um novo material com potencial atuação como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, vários são os fatores a serem considerados como estratégia para se alcançar um bom desempenho: capacidade de doação do componente rico em elétrons; capacidade do componente acceptor em retirar elétrons; otimização dos valores das bandas de energia HOMO e LUMO e do *band gap*, a fim de se aumentar os valores de J_{SC} e V_{OC} ; aumento da mobilidade das cargas através de uma estrutura planar, de forma que a separação e transferência das cargas geradas durante o processo fotovoltaico sejam favorecidas e aumento da capacidade de absorver a luz solar.⁴⁶

Levando-se em consideração a necessidade de alta absorção de luz, os materiais que se destacam são os que contém cromóforos (grupo de átomos em uma molécula responsável pela absorção de luz, e que confere a ela uma coloração), como os corantes.⁶⁷

Os corantes orgânicos são moléculas insaturadas (ligações simples e duplas alternadas) e de estrutura rígida capaz de absorver comprimentos de onda na região da luz visível e emití-la na forma de luz em comprimentos de onda variados. A instauração confere à molécula alta capacidade de absorver a luz nela inserida, enquanto que sua rigidez não permite que a energia seja dissipada nos movimentos vibracionais entre os átomos, garantindo o rendimento quântico do corante. A Figura 1.17 exhibe as estruturas moleculares de dois corantes que possuem excelentes rendimentos quânticos, o índigo e a rodamina B.

Figura 1.17: Estrutura das estruturas dos corantes A)Índigo e B)Rodamina B.



Fonte: O autor.

Os corantes são normalmente compostos artificiais (sintetizados), sendo que muitos deles podem também ser extraídos da natureza, como é o caso do corante índigo. Normalmente os corantes (artificiais ou naturais) apresentam baixo custo com relação a muitos compostos conjugados que apresentam propriedades optoeletrônicas.

Desta forma, o baixo custo dos corantes aliado a suas propriedades de absorver de luz e coletar elétrons almejam os projetos realizados nos capítulos 2 e 3 deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivos:

- A preparação e caracterização de compostos orgânicos de diferentes tipos, capazes de atuar como camada ativa de células fotovoltaicas.
- A avaliação das propriedades eletroquímicas e foto-físicas dos compostos preparados em cada capítulo.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM DERIVADO DO COMPOSTO 1,8-NAFTALIMIDA: BID-NB

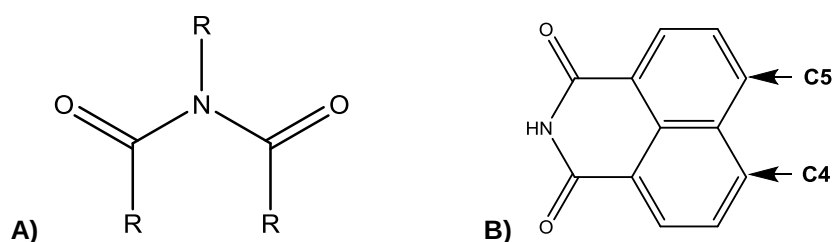
2 CAPÍTULO 2

2.1 INTRODUÇÃO

Uma tendência que se observa no setor responsável pelo desenvolvimento de novas tecnologias para dispositivos fotovoltaicos, é a procura por materiais transparentes (ou semitransparentes), que visam sua aplicação em locais que não toleram cores, como janelas inteligente e displays portáteis. Grande parte dos semicondutores orgânicos apresentam cores, pois tratam-se de matérias que absorvem com facilidade os comprimentos de onda na região do UV-Visível.

A molécula 1,8-naftalimida e seus derivados fazem parte do grupo das *imidaz* (Figura 2.1-A) e vem chamando atenção quando se fala em materiais com boas propriedades em aceitar elétrons. Este tipo de estrutura também apresenta alta estabilidade térmica e excelente absorção de luz, já que se trata de um cromóforo. Devido ao seu potencial em aceitar elétrons, os derivados de naftalimida tem sido amplamente estudadas como material do tipo n em semicondutores.^{68,69,70}

Figura 2.1: Estrutura molecular: A) do grupo das imidas e B) do composto 1,8-naftalimida.



Fonte: O autor.

As naftalimidas são moléculas que apresentam transparência, porém passam a apresentar coloração ao se adicionar unidades de compostos doadores de elétrons nos carbonos C4 ou C5 de sua estrutura (Figura 2.1-B).⁷¹

Neste capítulo foi preparada uma molécula com características diferentes dos semicondutores convencionais, como pequeno tamanho, transparência, e alta solubilidade, a fim de se avaliar sua viabilidade como camada ativa de OPV. Visando

uma molécula que apresente não somente a transparência, mas ao mesmo tempo boas propriedades de absorção de luz, sintetizou-se um derivado de 1,8-naftalimida através da inserção de um grupo benzonitrila, na posição N- de sua estrutura. A adição da benzonitrila foi inicialmente projetada com a finalidade de se avaliar a estabilização dos níveis de energia HOMO e LUMO devido à presença do grupo CN, como observa-se em materiais como o polímero poli-*p*-dicianofenilenovinileno (DCN-PPV).⁷²

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos deste capítulo incluem:

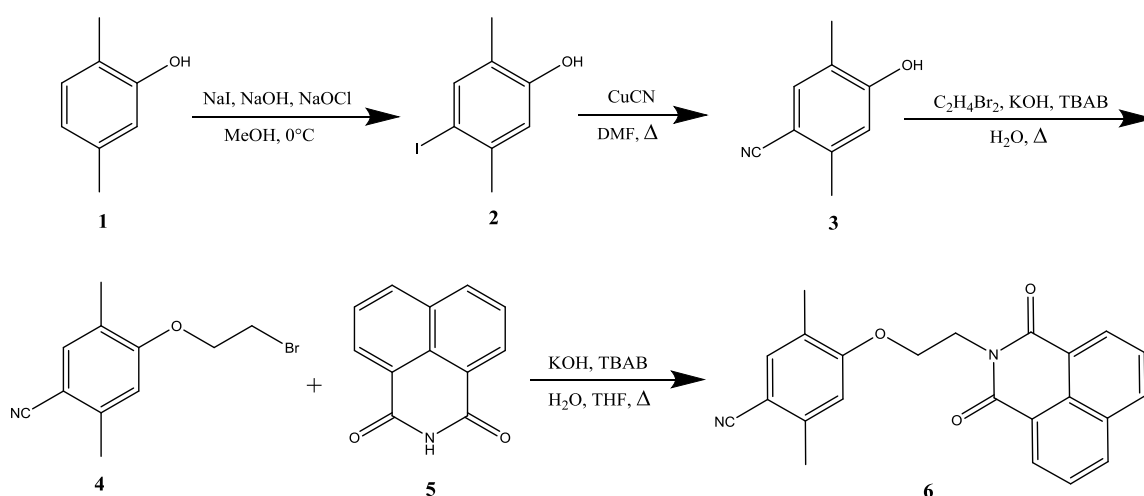
- Preparação e caracterização de um composto derivado do cromóforo 1,8-naftalimida, ligado covalentemente por uma ponte alifática a uma unidade de benzonitrila, a fim de se obter um composto orgânico semi-transparente de boas propriedades como absorção de luz e transferência de elétrons.
- Avaliação das propriedades foto-físicas do composto preparado através da construção de dispositivos fotovoltaicos em bicamada.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 SÍNTESES

A descrição das sínteses de cada intermediário e da molécula BID-NB encontram-se nos itens que se seguem, através da sequência de reações ilustrada na Figura 2.2. Cada produto obtido pelas sínteses foi caracterizado por FTIR, UV-Vis, ponto de fusão, RMN¹H e RMN¹³C. Os reagentes necessários para as reações foram utilizados sem tratamento prévio.

Figura 2.2: Rota sintética para a preparação do composto BID-NB (6).



Fonte: O autor.

2.3.1.1 Preparação do 4-iodo-2,5-dimetilfenol (2)

Para a síntese do 4-iodo-2,5-dimetilfenol (composto **2**, Figura 2.2), misturou-se 60 mmol (7,2 g) de 2,5-dimetilfenol, 66 mmol (9,9 g) de iodeto de sódio (NaI) e 66 mmol (2,6 g) de hidróxido de sódio (NaOH) em um balão de fundo redondo, e dissolveu-se em 100 mL de metanol. Resfriou-se o conteúdo do balão a uma temperatura de 0°C. Na boca do balão acoplou-se um funil de adição contendo 60 mmol (111,8 g) de uma solução de hipoclorito de sódio a 4%, que foi gotejada lentamente (durante cerca de 30 min) na mistura reacional. Sob agitação magnética, manteve-se a reação por mais uma hora, em temperatura entre 0 e 2°C.^{73,74,75}

Após o final deste período, adicionou-se 60 mL de uma solução aquosa de concentração 10% m/V de tiosulfato de sódio, para parar a reação, e em seguida o ajustou-se o pH da mistura para 7,0 usando uma solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 10%. Usando um funil de separação, o produto foi extraído com clorofórmio (CHCl_3) (4 x 20 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de cloreto de sódio (NaCl), seguida de água (3 x 20 mL cada processo) e mantida com sulfato de magnésio (MgSO_4). Após filtração para remoção do sal inorgânico e evaporação do solvente a pressão reduzida, formou-se um precipitado, que foi filtrado e seco em dessecador. O produto final foi obtido com 75% de rendimento, apresentando 11,1 g do composto **2** na forma de um sólido branco.

2.3.1.2 Preparação da 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (3)

Para a síntese da 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (composto **3**, Figura 2.2), foram dissolvidos em um balão de fundo redondo 40 mol (9,0 g) do composto **2** e 44 mmol (3,9 g) de cianeto de cobre (I) (CuCN) em 40 mL do solvente *N,N*-dimetilformamida (DMF). Manteve-se a reação sob refluxo e agitação magnética por 12 horas. Após o período, esperou-se a mistura atingir temperatura ambiente e adicionou-se ao conteúdo do balão, 60 mL de uma solução de concentração 2% do complexante ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Manteve-se sob agitação constante por mais duas horas.⁷⁶

O conteúdo do balão foi levado à filtração sob pressão reduzida, e a fase aquosa foi lavada com clorofórmio (4 x 30 mL) para extração do produto. Lavou-se a fase orgânica extraída primeiramente com uma solução de NaOH a 10% (3 x 30 mL) seguida de lavagem com água (3 x 20 mL). Secou-se a fase orgânica com MgSO_4 e após um dia filtrou-se o sal e removeu-se o solvente por evaporação sob pressão reduzida. O composto oleoso resultante foi aquecido com água em ebulição, e efetuou-se uma filtração a quente. Após o resfriamento da água, cristais amarelados são formados, resultando em 1,66 g (30 % de rendimento) do composto **3**.

2.3.1.3 Preparação da 4-(2-bromoetoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila (4)

A síntese da molécula 4-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila (composto **4**, Figura 2.2), segue a metodologia de Attanasi (2004) e seus colaboradores. Em um

balão de reação foram misturados 0,01 mol (1,5 g) do composto **3** com 0,011 mol (2,0 g) de 1,2-dibromoetano, 0,011 mol (0,6 g) de hidróxido de potássio (KOH) e 1 mmol (0,3 g) de brometo de tetrabutilamônio (TBAB). Dissolveu-se o conteúdo do balão em 100 mL de água e manteve-se sob refluxo e agitação magnética constante durante um dia.^{77,78}

A extração do produto iniciou-se pela adição de 40 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) seguida pela lavagem da fase orgânica com uma solução aquosa a 10 de NaOH (3 x 20 mL) e após com água (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 , o qual foi removido por filtração comum, depois do período de um dia. Removeu-se o solvente por evaporação sob pressão reduzida.

A purificação do produto **4** deu-se por cromatografia em coluna se sílica, utilizando sílica-gel de 60 A de alto grau de pureza, e o solvente diclorometano como eluente. A molécula 4-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila foi então obtida na forma de um sólido branco com um rendimento de 50% (1,3 g). Durante o processo de purificação por cromatografia em coluna, 20% do composto **3** foi recuperado, após a remoção do produto **4**, podendo ser levado a novas reações.

2.3.1.4 Preparação da 4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila – BID-NB (6).

Para a síntese da molécula BID-NB (composto **6** da Figura 2.2), uma solução contendo 2,7 mmol (1,0 g) do composto **4** dissolvidos em 20 mL do solvente tetrahydrofurano (THF), foi adicionada lentamente (gotejada por mais de 15 minutos) a um balão de três bocas contendo a mistura, sob refluxo e agitação constante, dos compostos 1,8-naftalimida (2,9 mmol, 0,58 g), KOH (2,9 mmol, 0,16 g) e TBAB (0,27 mmol, 0,087 g) dissolvidos em 50 mL de água e 20 mL de THF. Após a adição, manteve-se a reação sob refluxo por um período de 24 horas.^{77,78}

Ao término do período, esperou-se a reação atingir temperatura ambiente e conteúdo do balão foi levado para remoção do THF por evaporação sob pressão reduzida. O produto foi extraído com 40 mL CH_2Cl_2 e a fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl (3 x 20 mL) e água (3 x 20 mL). A solução orgânica foi seca em MgSO_4 , e seguiu-se com a filtração deste sólido e remoção do solvente por evaporação sob pressão reduzida.

O conteúdo resultante foi levado à cromatografia em coluna de sílica para purificação, usando diclorometano como eluente, o qual resultou em 0,62 g (rendimento de 62%) de um sólido levemente amarelado. 20% do composto **4** foi recuperado durante o processo de purificação por cromatografia (após a remoção do composto **6** da coluna), podendo ser levado à novas reações.

2.3.2 CARACTERIZAÇÕES E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS

As caracterizações dos compostos sintetizados foram realizadas através dos seguintes métodos:

- ❖ Pontos de fusão, medidos no equipamento MQAPF – 302 (L10 – UEPG), através do aquecimento dos materiais entre lâminas de vidro;
- ❖ Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando o aparelho Shimadzu FTIR-8400 (C-LABMU – UEPG) e misturando os compostos em pastilhas de KBr;
- ❖ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, utilizando o equipamento Bruker AVANCE III 400 (C-LABMU – UEPG) em clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo tetrametilsilano como padrão interno;
- ❖ Espectroscopia de absorção na região do espectro UV-Visível (UV-Vis), dissolvidos em soluções de clorofórmio e na forma filmes depositados sobre substrato de vidro, no equipamento Varian Cary 50 (GDEM – UEPG);
- ❖ Emissões de Fluorescência, utilizando o equipamento Varian Cary Eclipse (Grupo de Síntese e Caracterização Espectroscópica de Compostos Orgânicos e Materiais– UEPG), foram medidas na forma de soluções de diferentes concentrações diluídas em clorofórmio;

- ❖ Voltametria cíclica, medidas no equipamento Autolab PGSTAT12 potentiostato/galvanostato/Metrohm (GDEM – UEPG) utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: platina (Pt) como eletrodo de trabalho, tarugo de grafite como contra-eletrodo e um fio de prata (Ag) atuando como eletrodo de quase-referência. As medições foram realizadas com velocidade de 100 mV s^{-1} em uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de tetrabutylamônio (TBAP) em diclorometano. A concentração dos materiais medidos foi de 1 mmol L^{-1} .
- ❖ Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Gun* – FEG), que avaliou a morfologia de filmes preparados por gotejamento seguido de evaporação do solvente (*casting*), utilizando o equipamento Mira 3/Tescan (C-Labmu – UEPG).
- ❖ A análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* – TG) foi realizada em um equipamento Thermo-analyzer STA 6000 (Perkin Elmer), no qual 6,0 mg do composto foi aquecido, em um recipiente de platina (Pt), de 50 a 600°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (N_2).
- ❖ Com a finalidade de se avaliar o comportamento de excitação do composto BID-NB, foram realizados cálculos teóricos pelo Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As simulações computacionais foram realizadas em duas partes. Primeiramente, foram obtidas as estruturas geométricas mais estáveis das moléculas, através dos métodos semi- empíricos AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7, como implementados no programa MOPAC2016⁷⁹. Usando as geometrias obtidas por estas metodologias, o segundo passo foi examinar suas estruturas eletrônicas usando o conjunto b3lyp/6-31+G(d,p) através da técnica Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (Time Dependent Density Functional Theory – TD-DFT), que permite, além da determinação das posições do HOMO e do LUMO, as transições do espectro de absorção da molécula, como implementado no programa GAMESS.⁸⁰

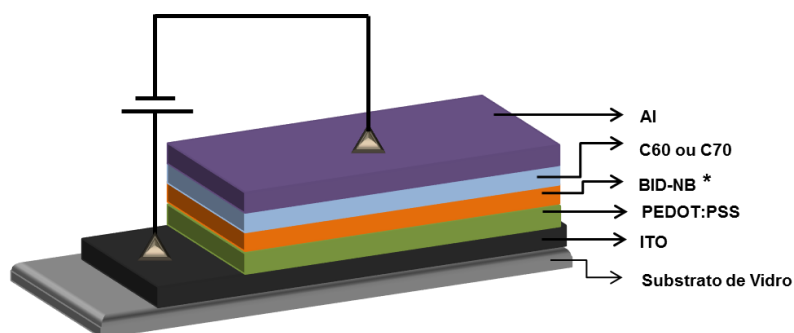
2.3.3 APLICAÇÃO DA MOLÉCULA BID-NB EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

Os dispositivos fotovoltaicos descritos neste capítulo foram preparados e avaliados nas dependências do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE) situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, de responsabilidade da Professora Dr^a Lucimara Stolz Roman.

Foram construídas quatro lâminas de dispositivos fotovoltaicos, utilizando a arquitetura de **bicamada**, cuja camada ativa foi formada por uma camada da molécula BID-NB e uma camada de fulereno.

Duas variações foram realizadas: a inclusão do aditivo 1,8-diiodooctano (DIO) na solução de deposição do composto BID-NB, e a utilização dos diferentes fulerenos C60 e C70. Os dispositivos foram construídos de acordo com a descrição a seguir, como pode ser visualizado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Esquema representativo das células fotovoltaicas de bicamada formadas com a molécula BID-NB.



Fonte: O autor.

- ❖ Sobre a metade de uma superfície limpa de vidro, contendo o eletrodo anódico ITO, depositou-se por spin-coating, uma camada da blenda solúvel PEDOT:PSS, formada pelos polímeros poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e poliestirenosulfonado, seguida de um tratamento térmico em ar (*annealing*) a 100°C por 15 minutos.

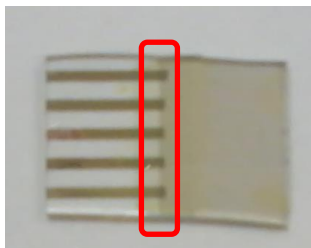
- ❖ A deposição da camada ativa composta pela molécula BID-NB foi realizada por spin-coating a partir de uma solução de concentração 4 mg mL^{-1} em THF. Em dois dos dispositivos construídos, foi adicionado o aditivo 1,8-diiodooctano (DIO). A adição ocorreu na solução da molécula a ser depositada, em uma quantidade de 0,25% do total de BID-NB. Os filmes sofreram tratamento térmico de 200°C a pressão reduzida durante 20 min.
- ❖ Uma camada de 30 nm do fulereno C60 foi termicamente evaporado sob vácuo de 6×10^{-6} bar sobre a superfície de uma lamina com DIO na sua composição, e sem DIO na sua composição. Antes de efetuar a deposição do fulereno, utilizou-se uma mascara com cortes no tamanho de 1mm de largura, para delimitar a área da deposição. O mesmo procedimento foi realizado para o fulereno C70.
- ❖ Seguiu-se com a evaporação do eletrodo catódico, constituído de uma camada de 80 nm de Al para todos os dispositivos. Após a montagem, os mesmos foram termicamente tratados a 70°C por 5 min.

Ao final, foram construídos quatro tipos OPV's com as seguintes arquiteturas, no qual o sinal “ * ” representa a adição do aditivo DIO durante a deposição da camada ativa:

- 1)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB/C60/Al
- 2)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB/C70/Al
- 3)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB*/C60/Al
- 4)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB*/C70/Al

A Figura 2.4 ilustra a lamina construída a partir da arquitetura **1**, nos quais os dispositivos fotovoltaicos encontram-se em uma área de aproximadamente 1 mm^2 .

Figura 2.4: Dispositivos Fotovoltaicos de 1 mm^2 (no detalhe em vermelho) construídos sobre uma superfície de vidro com a arquitetura Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB/C60/Al.



Fonte: Grupo de pesquisa DINE.

O desempenho dos dispositivos construídos foram avaliados pela iluminação da amostra, através do eletrodo de ITO, fazendo-se uso de uma lâmpada de 150 W de potencia. As respostas obtidas resultaram nas curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada (curvas $J \times V$).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

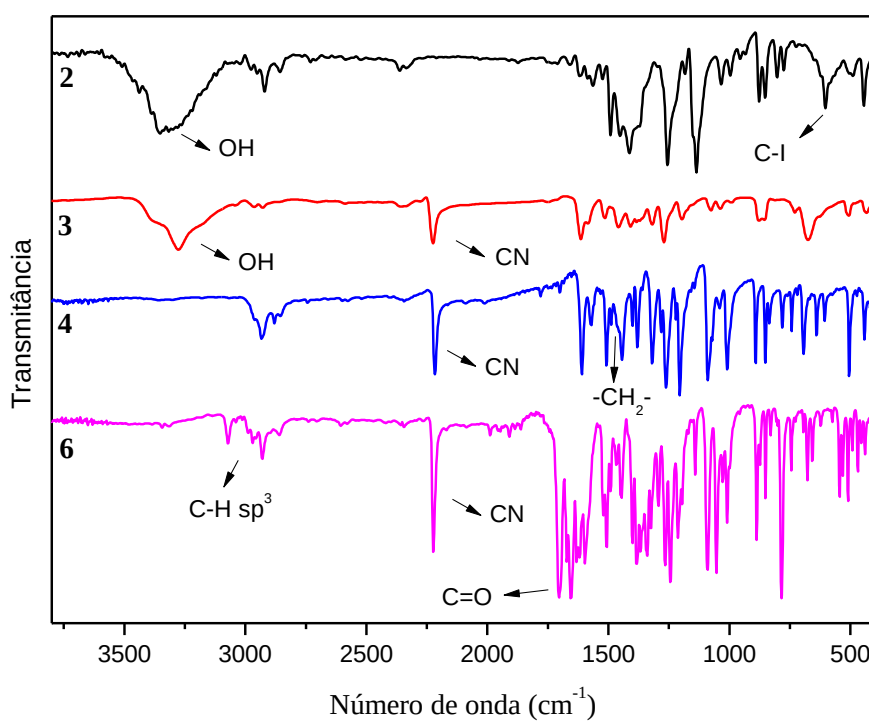
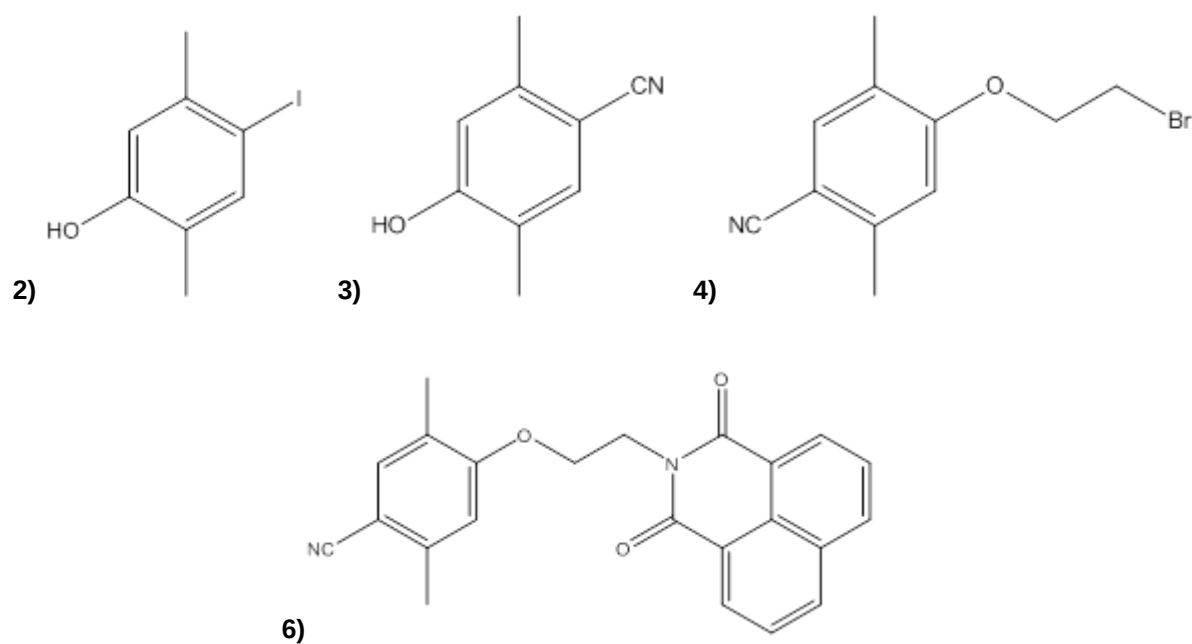
2.4.1 CARACTERIZAÇÕES

2.4.1.1 4-Iodo-2,5-dimetilfenol (2)

O composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol (**2**) apresentou um ponto de fusão (p.f.) de 95-97°C. Comparando-se com o p.f. do composto de partida 2,5-dimetilfenol (**1**), de 75°C, percebe-se que o aumento significativo da temperatura é coerente, uma vez que a adição de um átomo de iodo, de alto peso molecular, aumenta a massa molar do composto, conseqüentemente aumentando seu ponto de fusão.

A Figura 2.5 expõem os espectros obtidos pelas medidas de espectroscopia na região do infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), dos compostos **2**, **3**, **4** e **6** preparados neste capítulo.

Figura 2.5: Espectros obtidos por espectroscopia de FTIR dos compostos 2, 3, 4 e 6, e suas estruturas químicas.



Fonte: O autor.

As bandas características encontradas no espectro de FTIR do composto **2** (Figura 2.5-2), estão detalhadas na Tabela 2.1. Observa-se a presença de uma banda na frequência de 606 cm^{-1} , referente a deformação da ligação carbono-iodo.⁸¹

Tabela 2.1: Principais absorções características encontradas no espectro de FTIR do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol (**2**).

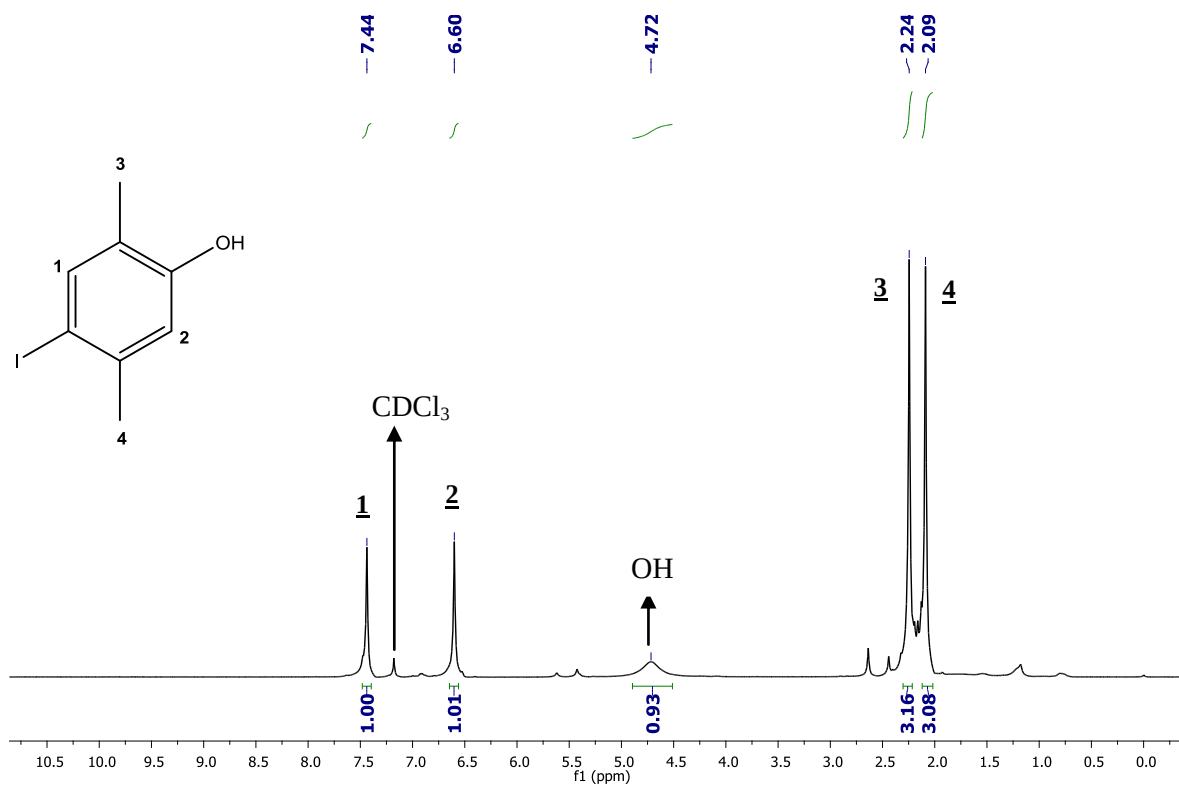
Frequências (cm^{-1})	Frequências Teóricas (cm^{-1}) ⁸¹	Tipo de ligação	Tipo de vibração	Intensidade
3323	3650-3200	-OH	Estiramento	média
2920	3000-2850	C-H de carbono saturado (-CH ₃)	Estiramento	média
1600/1445	1600-1475	C=C de anel aromático	Estiramento	média
1258	1300-1000	C-O	Estiramento	forte
606	<667	C-I	Estiramento	média

Fonte: Pavia, 2009.⁸¹

A caracterização por espectroscopia de RMN¹H do composto **2**, Figura 2.6, confirma que a ligação do iodo foi formada no anel aromático em posição “*para*” à hidroxila. Esta constatação deve-se pela multiplicações dos sinais (dois simpletos em 7,44 e 6,60 ppm) dos deslocamentos químicos (δ) dos átomos de hidrogênio aromáticos.

Teoricamente, os sinais de hidrogênios aromáticos em posição “*para*” um ao outro resultam em dupletos com constante de acoplamento ($^5J_{\text{HH}}$) menor que 1 Hz de frequência. Por ser uma constante pequena, muitas vezes ela não é detectada pelo equipamento, resultando em sinais na forma de simpletos. Se a adição do iodo ao anel aromático fosse em posição “*orto*” ou “*meta*”, em relação à hidroxila, os deslocamentos químicos seriam apresentados na forma de dupletos com constantes de acoplamento no valor de 8 Hz ($^3J_{\text{HH}}$) ou 3 Hz ($^4J_{\text{HH}}$).⁸¹

Figura 2.6: Espectro de RMN¹H do composto 4- iodo-2,5-dimetilfenol (**2**).



Fonte: O autor.

A Tabela 2.2 relaciona os deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto **2** com os hidrogênios numerados na Figura 2.6.

Tabela 2.2: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol (**2**).

δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral
7,44	<u>1</u>	Simpleto	1H
6,60	<u>2</u>	Simpleto	1H
4,72	OH	Simpleto	1H
2,24	<u>3</u>	Simpleto	3H
2,09	<u>4</u>	Simpleto	3H

Fonte: O autor

O deslocamento químico em 4,72 ppm corresponde ao hidrogênio da hidroxila (OH). Em muitos casos este sinal não é encontrado nos espectros de RMN¹H, por estar ligado a um átomo muito eletronegativo, como o oxigênio.

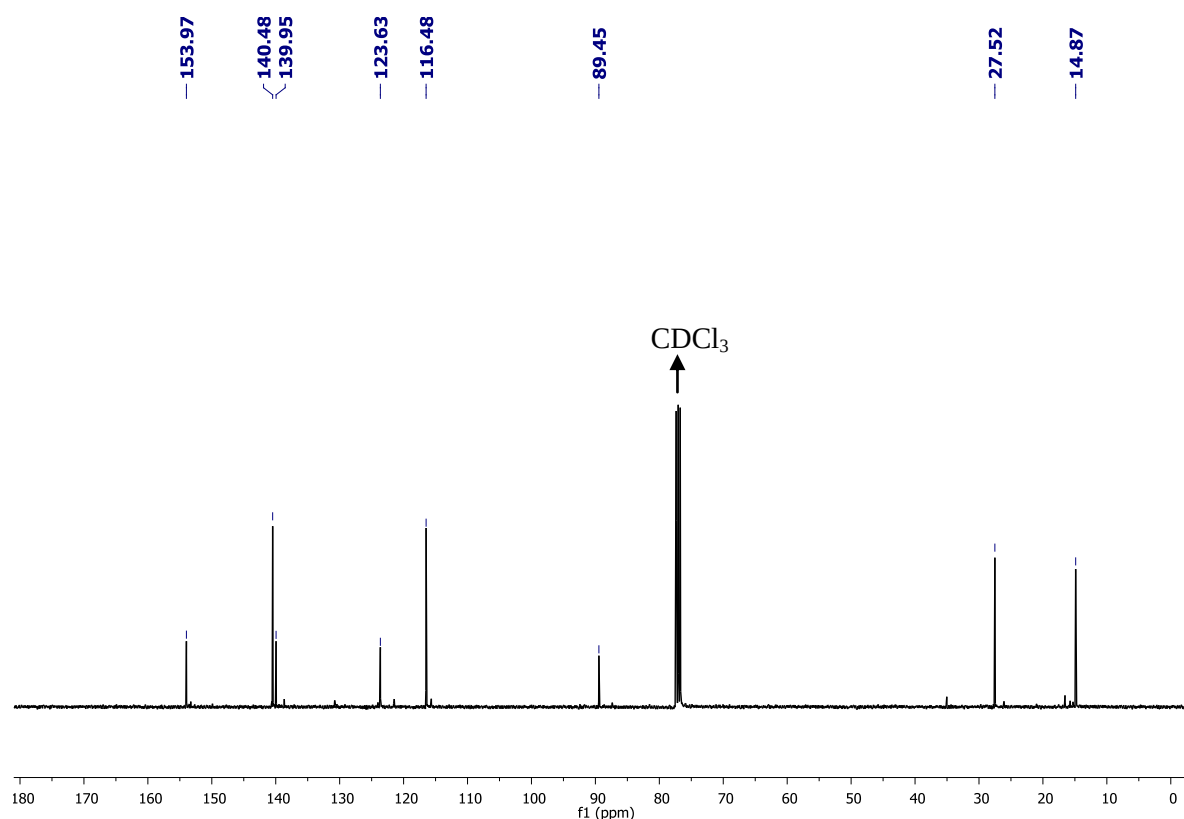
O deslocamento químico em 7,26 ppm aparece em todos os espectros de RMN¹H, pois trata-se de um sinal residual de clorofórmio presente no solvente CDCl₃, utilizado nas medidas.⁸²

A Figura 2.7 ilustra o espectro de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN¹³C) do composto **2**, que resultou nos seguintes deslocamentos químicos:

RMN¹³C (ppm) δ = 153,9; 140,4; 139,9; 123,6; 116,4; 89,4; 27,5 e 14,8.

O sinal residual do clorofórmio, presente nos espectros de RMN¹³C, apresenta deslocamento químico de 77 ppm.⁸²

Figura 2.7: Espectro de RMN¹³C do composto 4-iodo-2,5-dimetilfenol (2).



Fonte: O autor.

Os deslocamento químicos em 14,8 e 27,5 ppm, da Figura 2.7, correspondem aos carbonos das metilas (-CH₃). O carbono do anel aromático ligado ao iodo (C-I), apresentou deslocamento químico em 89,4 ppm. Carbonos aromáticos têm seu deslocamento químico em campo de maior frequência quando ligado a halogênios e menor frequência quando ligado a átomos de oxigênio. Em decorrência disso, o deslocamento químico do carbono aromático ligado à hidroxila (C-OH) apresentou um valor de 153,9 ppm.

2.4.1.2 4-Hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (3)

O produto resultante da reação de substituição do átomo de iodo por um grupo CN, composto **3**, apresentou um ponto de fusão de 165-168°C. Pelo fato de o grupo CN possibilitar ligações de hidrogênio intermoleculares, o p.f. do composto **3** foi consideravelmente maior que o de seu composto de partida (composto **2**, 96°C).

A confirmação da presença do grupo CN no composto **3** foi observada através de estiramento em 2225 cm⁻¹. Normalmente as absorções das nitrilas ocorrem entre 2260 e 2240 cm⁻¹, porém, quando o grupo CN encontra-se ligado a carbono conjugado, sua absorção diminui. Por este motivo, a absorção da ligação CN do composto **3** ocorreu em 2225 cm⁻¹. A Tabela 2.3 lista as principais absorções encontradas no espectro de FTIR (Figura 2.5-3) do composto **3**.

Tabela 2.3: Principais absorções características encontradas no espectro de FTIR do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (3).

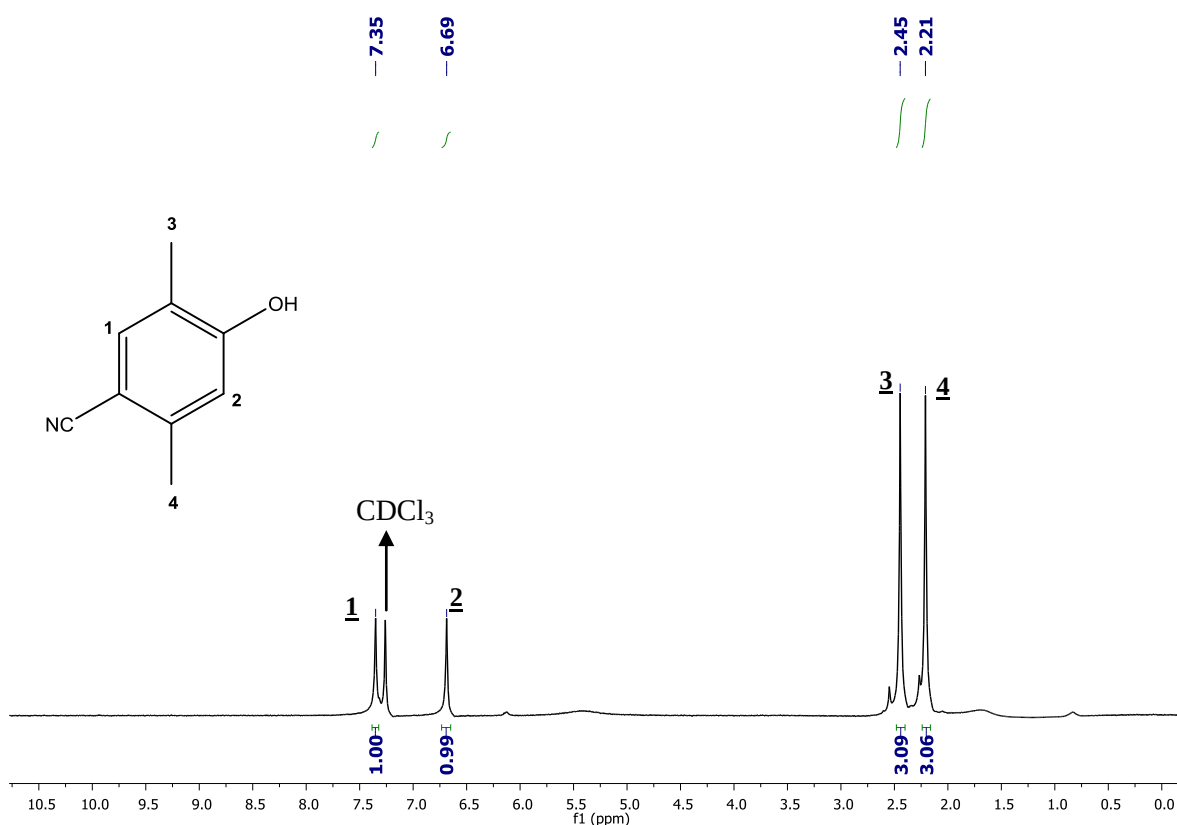
Frequência (cm ⁻¹)	Frequências Teóricas (cm ⁻¹) ⁸¹	Tipo de ligação	Tipo de vibração	Intensidade
3271	3650-3200	-OH	Estiramento	forte
2922	3000-2850	C-H de carbono saturado (-CH ₃)	Estiramento	fraca
2225	2240-2222	C≡N	Estiramento	forte
1600/1445	1600-1475	C=C de anel aromático	Estiramento	média
1258	1300-1000	C-O	Estiramento	forte

Fonte: Pavia, 2009.⁸¹

O espectro de RMN¹H do composto **3** pode ser observado pela Figura 2.8, sendo que seus deslocamentos químicos encontram-se detalhados na Tabela 2.4.

Constatou-se que, após a reação de substituição do átomo de iodo pelo grupo CN em posição “*para*” à hidroxila, o átomo de hidrogênio **1** (do composto **3**) sofreu uma variação de deslocamento químico em relação ao hidrogênio **1** equivalente do composto **2**. No espectro da Figura 2.6 o deslocamento químico do próton ne numero **1** foi de 7,44 ppm, enquanto que no espectro da Figura 2.8 este valor foi de 7,35 ppm. Os valores são condizentes com próton aromático localizado em posição “*meta*” com uma hidroxila (-OH) e em posição “*orto*” com um átomo de iodo e com o grupo nitrila, respectivamente.⁸¹

Figura 2.8: Espectro de RMN¹H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (**3**).



Fonte: O autor.

Tabela 2.4: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (**3**).

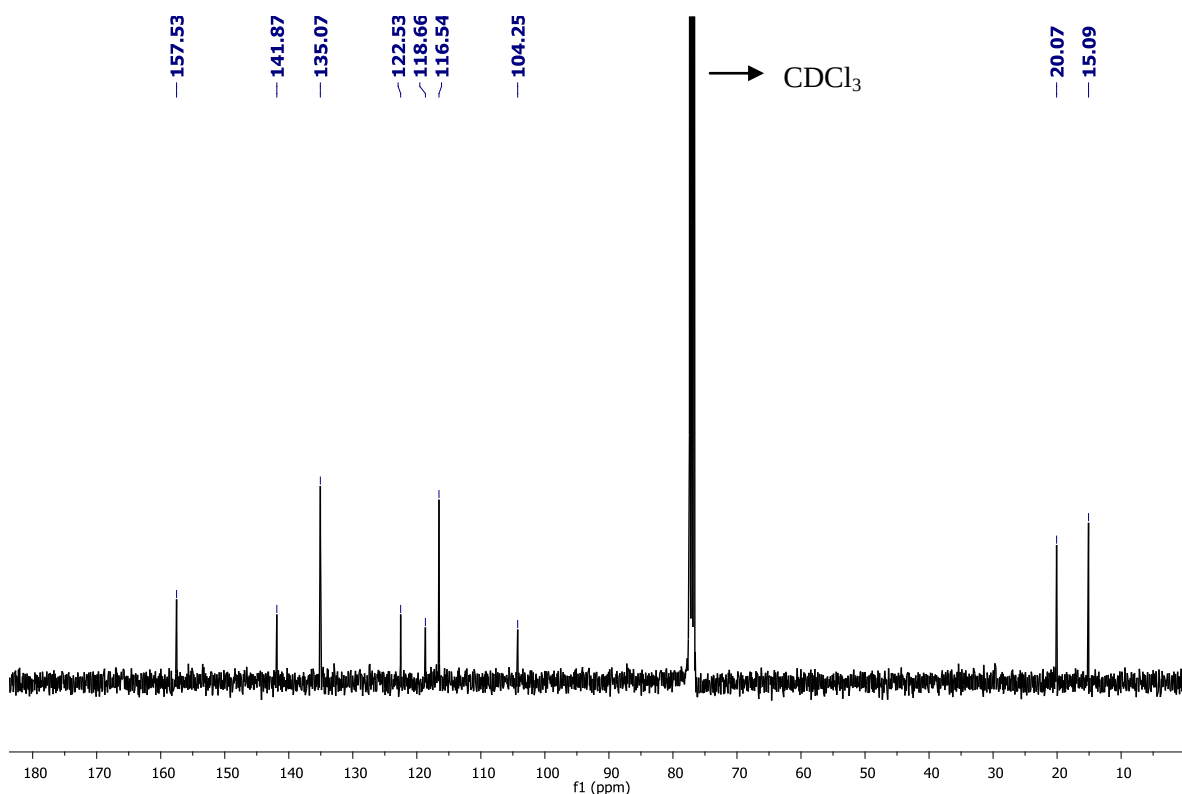
δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral
7,35	<u>1</u>	Simpleto	1H
6,69	<u>2</u>	Simpleto	1H
2,45	<u>3</u>	Simpleto	3H
2,21	<u>4</u>	Simpleto	3H

Fonte: O autor.

O espectro de RMN¹³C do composto **3** (Figura 2.9) apresentou os seguintes deslocamentos químicos:

RMN¹³C (ppm) δ = 157,5; 141,8; 135,0; 122,5; 118,6; 116,5; 104,2; 20,0 e 15,0.

Figura 2.9: Espectro de RMN¹³C do composto 4-hidroxi-2,5-dimetilbenzonitrila (**3**).



Fonte: O autor.

No espectro da Figura 2.9 pode-se conferir a presença do sinal referente ao carbono do grupo CN, em 104,25 ppm. Notou-se também a variação do deslocamento químico referente ao carbono aromático ligado à nitrila (**C-CN**): no espectro da Figura 2.7, o carbono equivalente que fazia ligação com um átomo de iodo (**C-I**), apresentou deslocamento químico em 89,4 ppm, já no espectro da Figura 2.9, seu deslocamento químico foi de 118,66 ppm.⁸¹

2.4.1.3 4-(2-bromoetiloxi]-2,5-dimetilbenzonitrila (4)

O composto **4**, gerado a partir da adição de um grupo *bromoetila* ao oxigênio da hidroxila presente no composto **3**, apresentou um ponto de fusão de 109-111°C. A diminuição de 57°C, com relação ao ponto de fusão de seu composto de partida (composto **3**, 167°C), é consequência da eliminação das forças intermoleculares da ligação de hidrogênio OH, que não se faz presente no composto **4**.

A Tabela 2.5 relaciona as frequências das principais absorções características apresentados pelo espectro de FTIR (Figura 2.5-4) do composto **4**. Observa-se no espectro a ausência da banda característica do estiramento da ligação OH, o que previamente confirma a formação do produto.

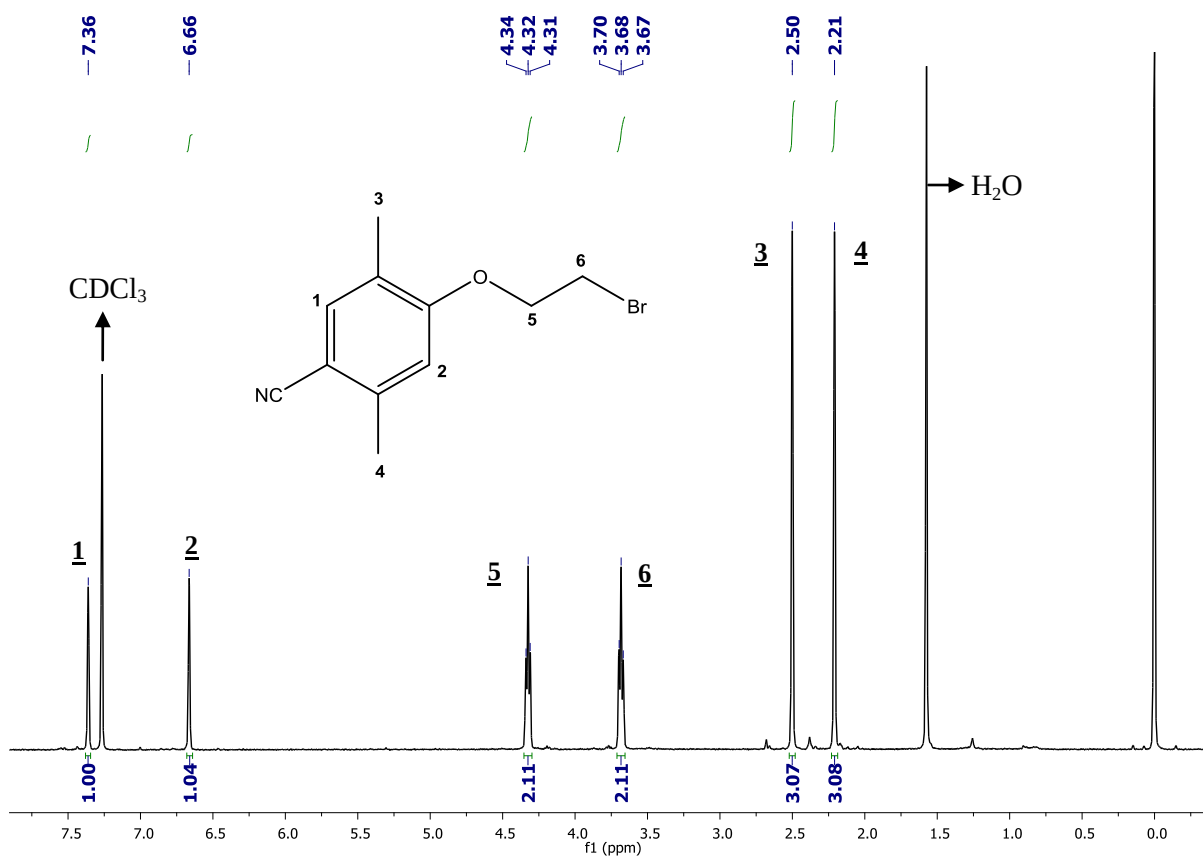
Tabela 2.5: Principais absorções características encontradas no espectro de FTIR do composto 4-(2-bromoetiloxi]-2,5-dimetilbenzonitrila (4).

Frequências (cm ⁻¹)	Frequências Teóricas (cm ⁻¹) ⁸¹	Tipo de ligação	Tipo de vibração	Intensidade
2933/28840	3650-3200	C-H de carbono saturado (-CH₃)	Estiramento	média
1463	1465	-CH₂-	Estiramento	média
2217	2240-2222	C≡N	Estiramento	forte
1602/1507/1445	1600-1475	C=C de anel aromático	Estiramento	média
1258	1300-1000	C-O	Estiramento	forte
599	<606	C-Br	Estiramento	fraca

Fonte: Pavia, 2009.⁸¹

As análises de RMN¹H e RMN¹³C corroboraram com o resultado da espectroscopia de FTIR. A Figura 2.10 representa o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para composto **4**. Neste espectro observa-se um sinal com deslocamento químico de 1,56 ppm que corresponde a presença de água, ou umidade, no material que foi analisado.

Figura 2.10: Espectro de RMN¹H do composto 4-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila (4**).**



Fonte: O autor.

A Tabela 2.6 lista os deslocamentos químicos dos prótons encontrados no espectro de RMN¹H do composto **4**.

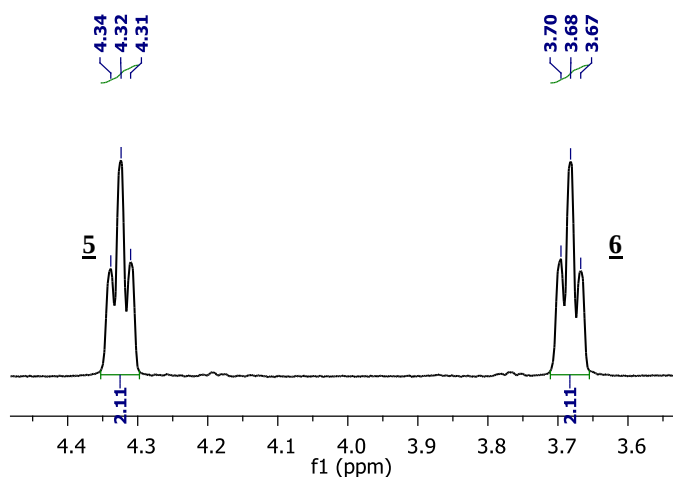
Tabela 2.6: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN^1H do composto 4-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila (**4**).

δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral
7,36	<u>1</u>	Simpleto	1H
6,66	<u>2</u>	Simpleto	1H
4,32	<u>5</u>	Tripleto	2H
3,68	<u>6</u>	Tripleto	2H
2,50	<u>3</u>	Simpleto	3H
2,21	<u>4</u>	Simpleto	3H

Fonte: O autor.

Para a reação de preparação do composto **4**, utilizou-se o 1,2-dibromoetano como um dos reagentes, no qual os metilenos se encontram no mesmo ambiente químico. Na Figura 2.10 nota-se que os sinais referentes aos hidrogênios dos metilenos ($-CH_2-$) estão em ambientes químicos diferentes. Ambos os sinais apresentam-se na forma de tripletos, como pode ser observado no espectro expandido da Figura 2.11. O hidrogênio de número 5 apresentou deslocamento químico de 4,32 ppm, por encontrar-se próximo ao átomo de oxigênio, enquanto que o hidrogênio de número 6, próximo ao átomo de bromo, apresentou um deslocamento químico de 3,68 ppm. Este indício, aliado à ausência de hidroxila no espectro de FTIR, confirma a nova estrutura.⁸¹

Figura 2.11: Espectro de RMN^1H do composto **4** expandido entre 4,4 e 3,6 ppm.

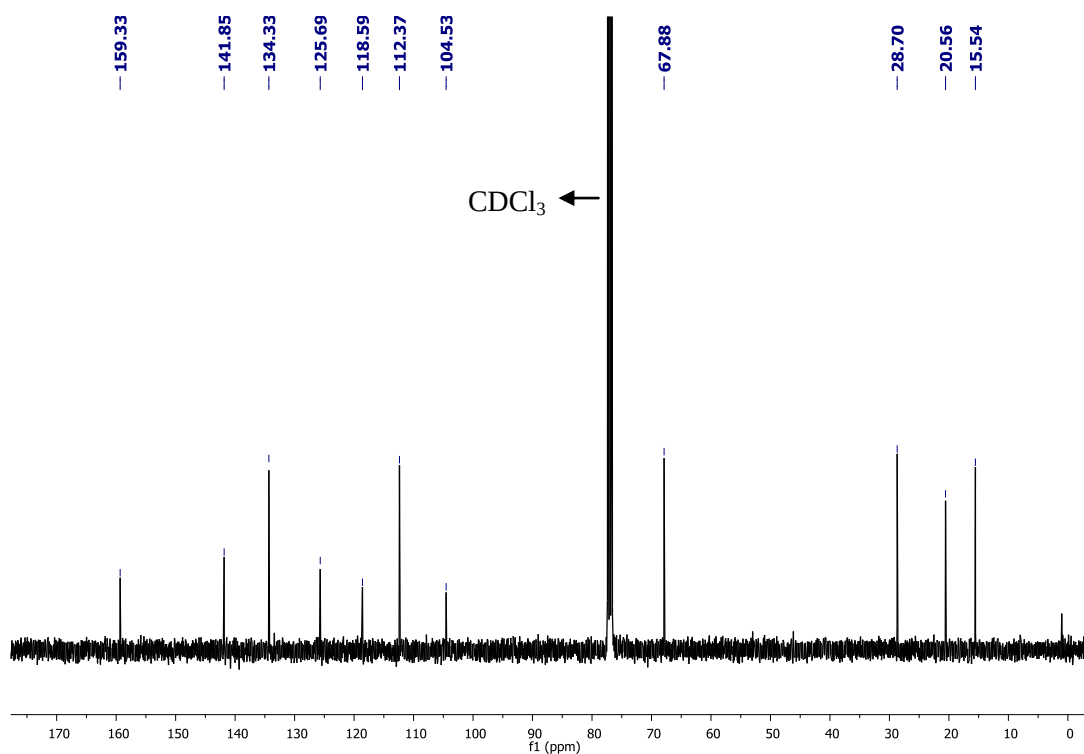


Fonte: O autor.

A Figura 2.12 ilustra o espectro de RMN¹³C do composto **4**, cujos deslocamentos químicos encontrados foram:

RMN¹³C (ppm) δ = 159,3; 141,8; 134,3; 125,6; 118,5; 112,3; 104,5; 67,8; 28,7; 20,5 e 15,5.

Figura 2.12: Espectro de RMN¹³C do composto 4-(2-bromoetoxi]-2,5-dimetilbenzonitrila (**4**).



Fonte: O autor.

Neste espectro destaca-se o aumento da quantidade de sinais de carbono alifático, em comparação ao seu composto (**3**), nos deslocamentos químicos 28,7 e 67,8 ppm, o que confirmou a presença do radical *bromoetila* na estrutura do composto 4-(2-bromoetoxi]-2,5-dimetilbenzonitrila.

2.4.1.4 4-(2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi)-2,5-dimetilbenzonitrila – BID-NB (6)

A preparação do composto BID-NB foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), a partir da qual se observou que a reação teve seu início somente após a adição do catalisador TBAB.

O ponto de fusão medido para o composto **6** foi de 217 – 220°C. Em relação ao ponto de fusão de seu composto de partida (composto **5**, Figura 2.2), que é de 299 – 300°C, observa-se uma diminuição significativa de 80°C. Esta diferença dá-se pela saída da ligação de hidrogênio intermolecular N–H, que era presente no cromóforo mas foi substituída pela entrada do grupo 4-etiloxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

Na Figura 2.5-6, pode-se observar o espectro de FTIR da molécula BID-NB (**6**), no qual percebe-se a presença de duas bandas intensas nas regiões de frequências 1701 e 1647 cm⁻¹. Estas bandas são características de estiramento da ligação C=O, presentes na estrutura referente à naftalimida. A Tabela 2.7 resume as principais bandas de absorção no infravermelho apresentadas pelo composto **6**.⁸¹

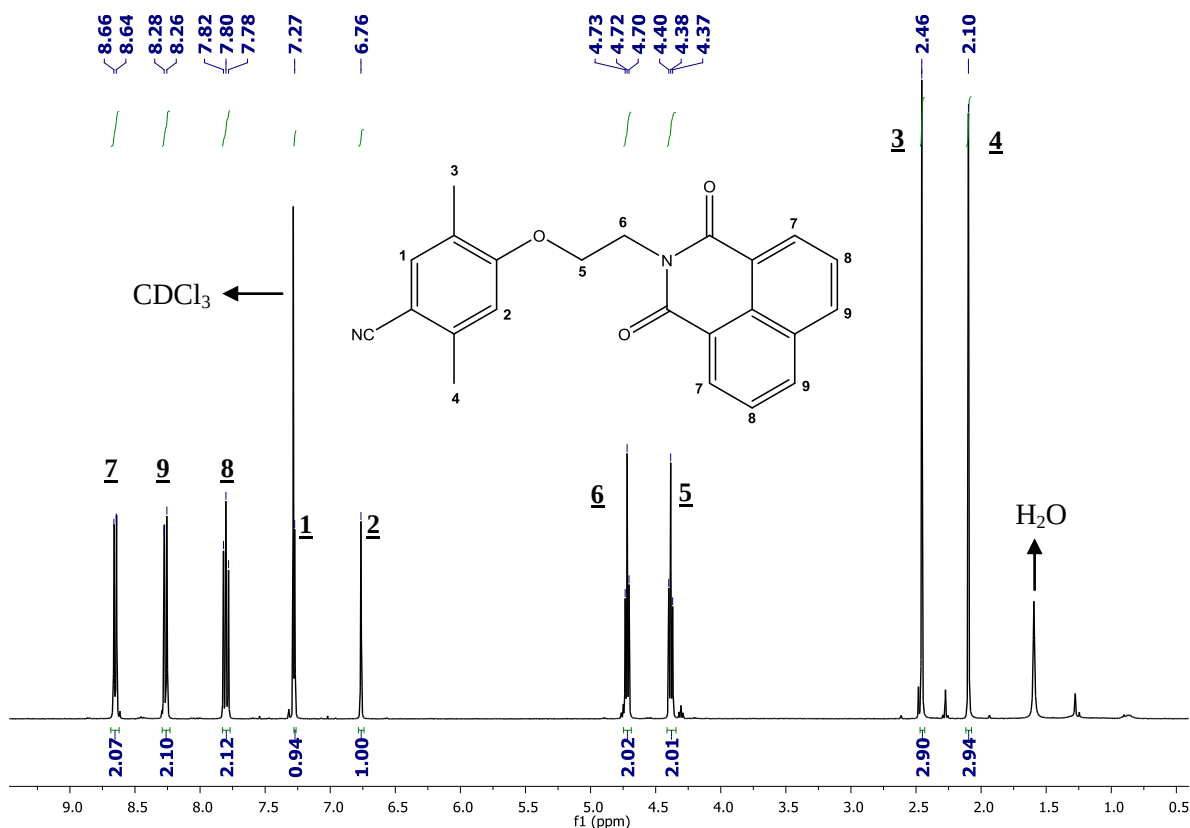
Tabela 2.7: Principais absorções características encontradas no espectro de FTIR do composto BID-NB (6).

Frequência (cm ⁻¹)	Frequências Teóricas (cm ⁻¹) ⁸¹	Tipo de ligação	Tipo de vibração	Intensidade
3074	3150-350	C–H de carbono aromático	Estiramento	fraca
2964/2921	3650-3200	C–H de carbono saturado (-CH₃)	Estiramento	fraca
2217	2240-2222	C≡N	Estiramento	forte
1701/1647	1780-1630	C=O	Estiramento	forte
1591/1507	1600-1475	C=C de anel aromático	Estiramento	média
1258/1236	1300-1000	C–O	Estiramento	forte

Fonte: Pavia, 2009.⁸¹

O RMN¹H do composto **6** (Figura 2.13) apresentou os deslocamentos químicos referentes à molécula BID-NB.

Figura 2.13: Espectro de RMN¹H do composto BID-NB (**6**).



Fonte: O autor.

Observou-se, na Figura 2.13, a presença de umidade na amostra analisada devido a presença de um deslocamento químico em 1,56 ppm, típico da presença de água em clorofórmio.

A Tabela 2.8 resume os deslocamentos químicos do composto **6**, encontrados no espectro de RMN¹H obtido em clorofórmio.

Tabela 2.8: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto BID-NB (6).

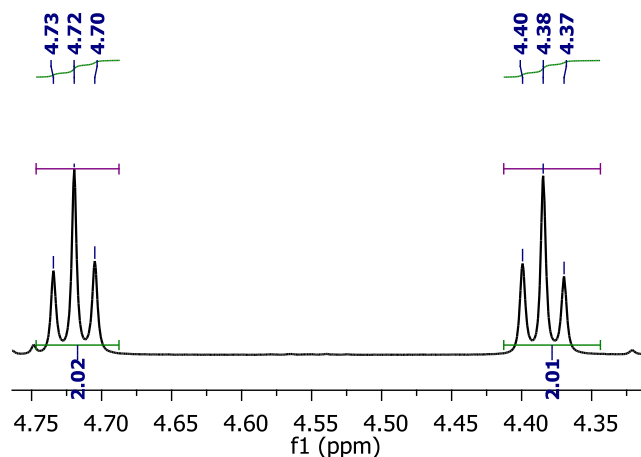
δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral
8,65	<u>7</u>	Duplete de dupletos	2H
8,26	<u>9</u>	Duplete de dupletos	2H
7,80	<u>8</u>	Tripleto	2H
7,27	<u>1</u>	Simpleto	1H
6,76	<u>2</u>	Simpleto	1H
4,72	<u>6</u>	Tripleto	2H
4,38	<u>5</u>	Tripleto	2H
2,46	<u>3</u>	Simpleto	3H
2,10	<u>4</u>	Simpleto	3H

Fonte: O autor.

A Figura 2.14 representa a expansão da região de 4,75 a 4,35 ppm do espectro de RMN¹H do composto BID-NB. Neste espectro expandido nota-se que os hidrogênios 5 e 6, da ponte alifática, resultaram em sinais na forma de tripletos, assim como os hidrogênios análogos do composto **4**, porém com deslocamentos químicos diferentes. O hidrogênio 5 do composto **6** apresentou um deslocamento químico semelhante ao de seu análogo do composto **4** (4,38 e 4,32 ppm, respectivamente). Já o hidrogênio 6, que no espectro do composto **4**-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila apresentou sinal em 3,68 ppm, deslocou-se para uma região de maior frequência no espectro do composto **6**, apresentando um deslocamento químico de 4,72 ppm. Isto ocorre devido a substituição do bromo pelo grupo imida próximo a este hidrogênio.⁸¹

A presença de um átomo de bromo na molécula, que tem ao seu redor uma “nuvem de elétrons”, acaba por “blindar” o núcleo dos átomos ao seu redor, fazendo com que eles apresentem deslocamento químico em regiões de menor frequência. Sendo assim, a saída do átomo de bromo, provocou o deslocamento químico do hidrogênio 6 para uma região de maior frequência no espectro.⁸¹

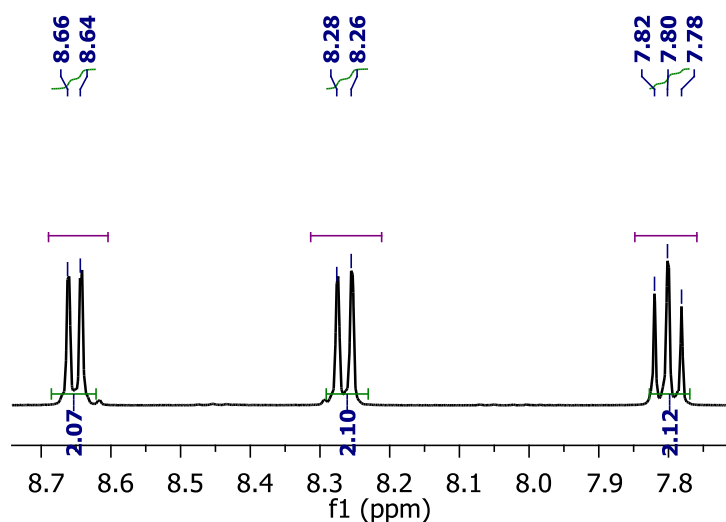
Figura 2.14: Espectro de RMN¹H do composto **6** expandido entre 4,75 e 4,35 ppm.



Fonte: O autor.

No espectro de RMN¹H do composto **6**, expandido de 8,7 a 7,8 ppm (Figura 2.15), é possível diferenciar as multiplicidades nos hidrogênios presentes na parte da naftalimida na molécula: dois dupletos de dupletos dos átomos de hidrogênios de números 7 e 9 e um triplete referente ao átomo de hidrogênio de número 8.

Figura 2.15: Espectro de RMN¹H do composto **6** expandido entre 8,7 e 7,8 ppm.



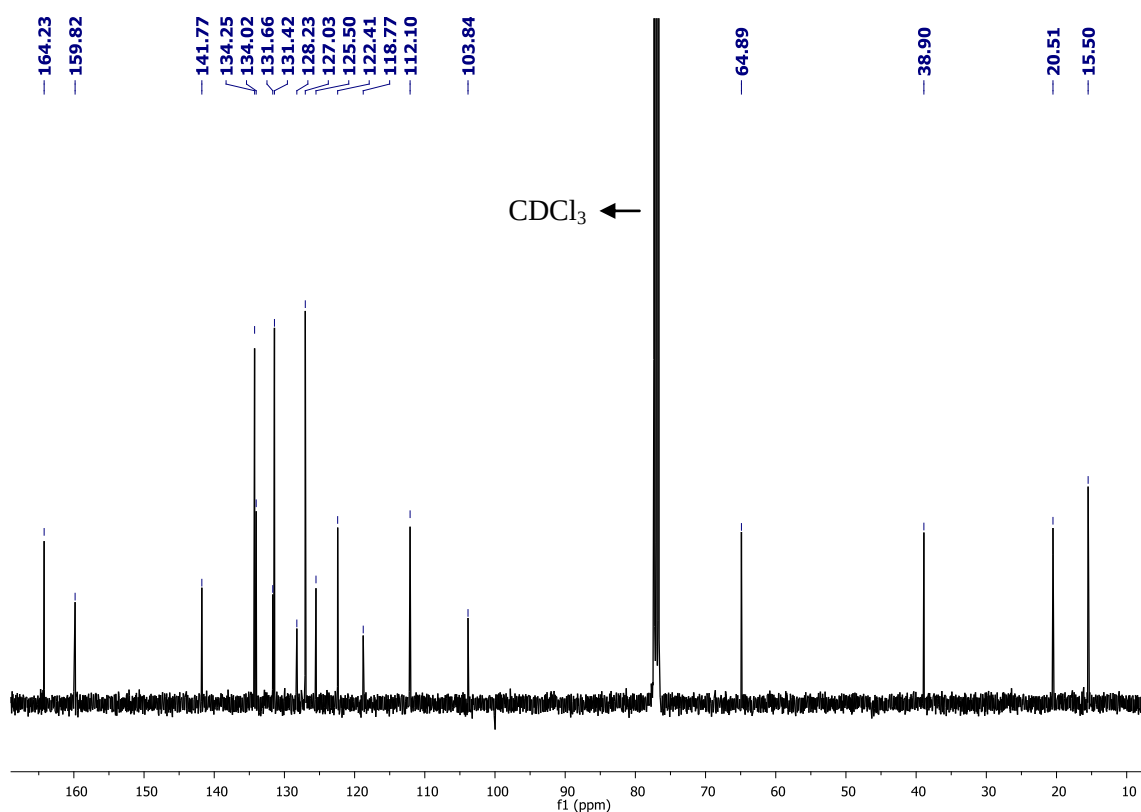
Fonte: O autor.

O espectro de RMN¹³C da molécula BID-NB está representado pela Figura 2.16. Os seguintes deslocamentos químicos foram encontrados no espectro:

RMN¹³C (ppm) δ = 164,23; 159,82; 141,77; 134,25; 134,02; 131,66; 131,42; 128,23; 127,03; 125,50; 122,41; 118,77; 112,09; 103,84; 99,96; 64,89; 38,90; 20,51 e 15,50.

Os deslocamentos químicos em 164,23; 134,02; 131,66; 131,42; 128,23; 127,03 e 122,41 ppm da Figura 2.16 correspondem aos carbonos presentes na porção da molécula referente à naftalimida, sendo que o sinal de maior frequência (164,23 ppm) refere-se às carbonilas (C=O).

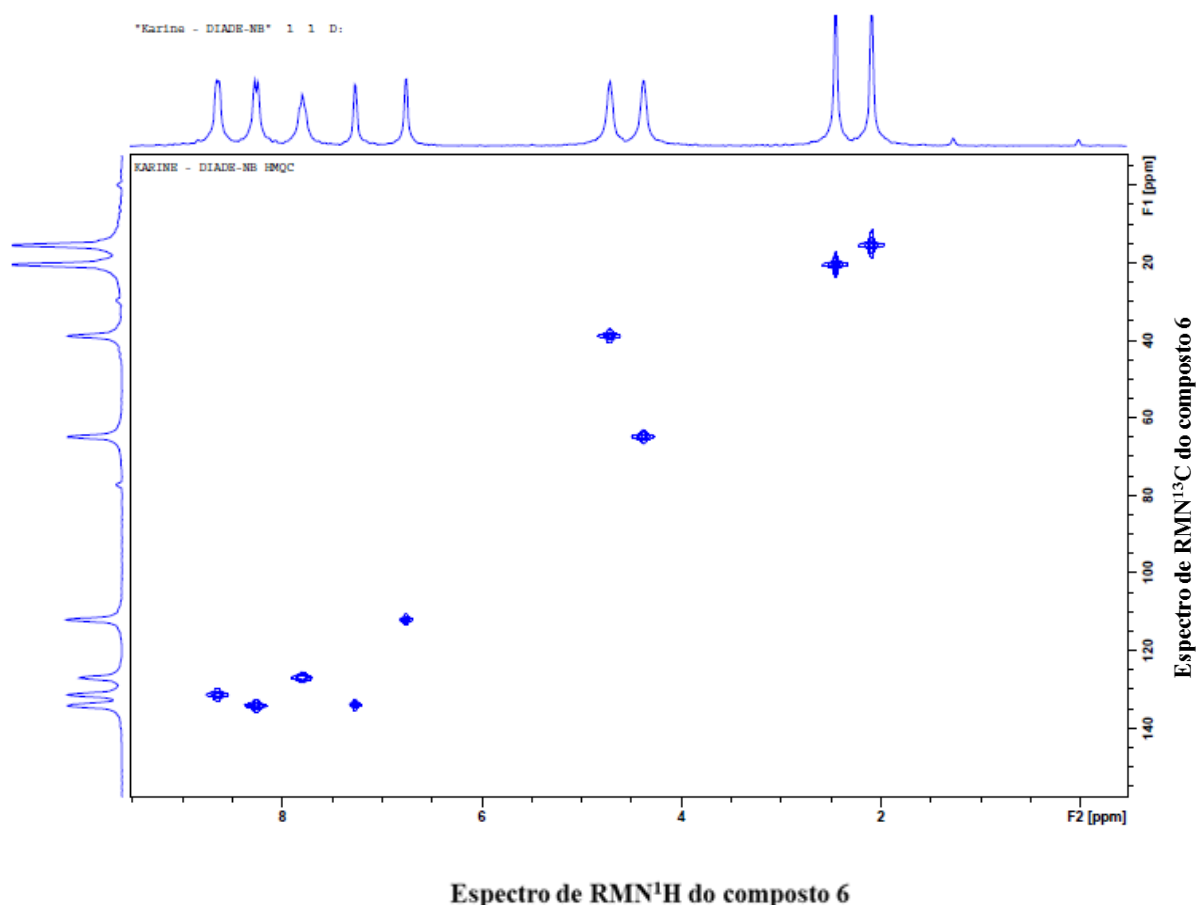
Figura 2.16: Espectro de RMN¹³C do composto BID-NB (6).



Fonte: O autor.

Para melhor identificar e elucidar a estrutura do composto **6**, foram obtidos espectros de RMN bidimensionais (RMN 2D) partindo de duas diferentes correlações entre os seus espectros de RMN¹H e RMN¹³C. O primeiro RMN 2D correlaciona os carbonos e os hidrogênios do composto **6** que **se ligam diretamente entre si**. Trata-se do espectro denominado de **HSQC** (*Heteronuclear Single Bond Correlation*), representado pela Figura 2.17.

Figura 2.17: Espectro de RMN do composto **6** BID-NB em duas dimensões (HSQC): relação dos prótons do espectro de RMN¹H com os átomos de carbono do RMN¹³C, diretamente ligados entre si.

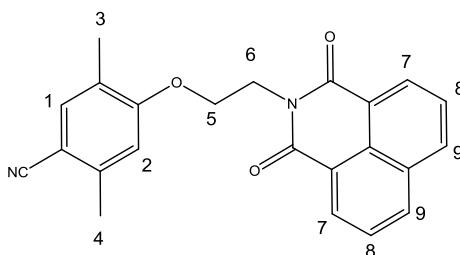


Fonte: O Autor.

* O espectro de RMN¹³C do composto **6**, presente no eixo y da Figura 2.17, apresenta apenas os carbonos que se relacionam de forma direta (a uma ligação de distancia) com os hidrogênios do espectro de RMN¹H, presente no eixo x.

A partir do espectro da Figura 2.17 foi possível identificar os carbonos ligados a átomos de hidrogênios do composto **6**, como pode ser observado na Tabela 2.9. Esta correlação comprova a identificação dos prótons **5** e **6** nos deslocamentos químicos 4,38 e 4,72 ppm respectivamente.

Tabela 2.9: Relação entre carbonos e hidrogênios identificados no espectro de RMN 2D - HSQC do composto 6.



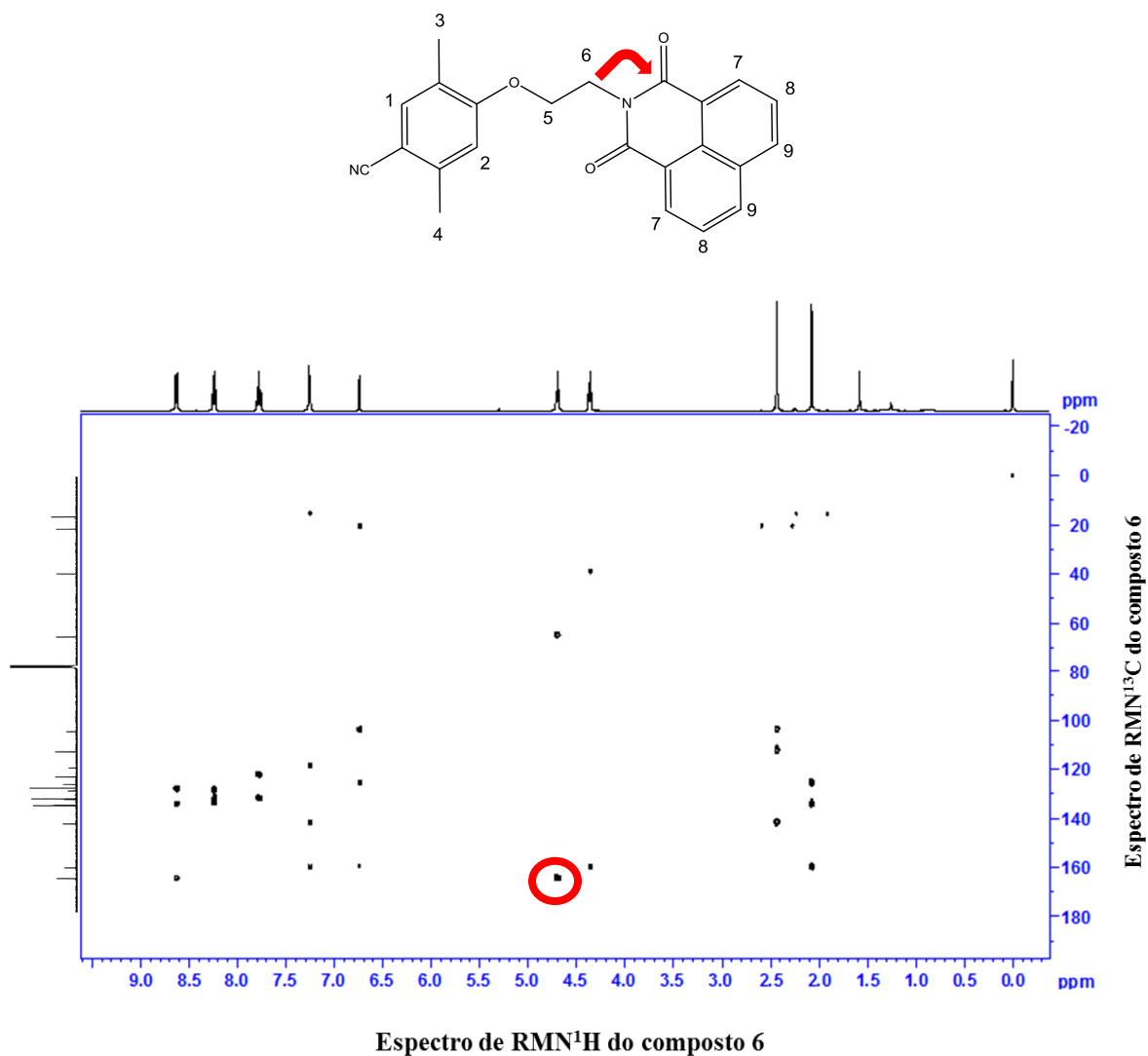
Numeração dos prótons	δ (ppm) RMN ¹ H	δ (ppm) RMN ¹³ C
<u>1</u>	7,27	134,25
<u>2</u>	6,76	112,09
<u>3</u>	2,46	20,51
<u>4</u>	2,10	15,50
<u>5</u>	4,38	64,89
<u>6</u>	4,72	38,90
<u>7</u>	8,65	131,42
<u>8</u>	7,80	127,03
<u>9</u>	8,26	134,02

Fonte: O autor.

Apesar de todos os resultados apresentados possibilitarem a elucidação da estrutura molecular proposta para a molécula BID-NB, a averiguação do espectro de RMN bidimensional **HMBC** (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) confirmou a obtenção do composto **6**. O espectro HMBC relaciona os espectros obtidos de RMN¹H e RMN¹³C, no qual os hidrogênios e os carbonos do composto correlacionam-se entre si por **duas ou mais ligações de distância**.

A Figura 2.18 representa o espectro HMBC do composto **6** BID-NB. De acordo com o espectro, observa-se uma correlação entre os hidrogênios da posição **6** com o carbono da ligação C=O da naftalimida (cujo deslocamento químico no espectro de RMN¹³C aparece em 164 ppm). Esta correlação ocorre a três ligações de distância, confirmando a estrutura molecular proposta para o composto BID-NB.

Figura 2.18: Espectro de RMN do composto 6 BID-NB em duas dimensões (HMBC): relação dos prótons do espectro de RMN¹H com os átomos de carbono do RMN¹³C, correlacionados entre si a duas ou mais ligações de distância.

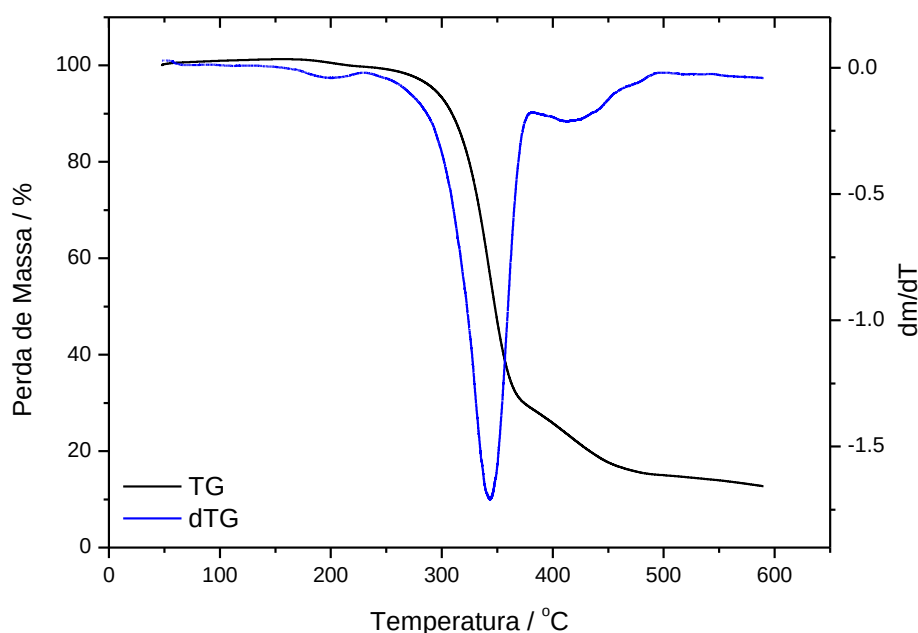


Fonte: O autor.

Outra relação da Figura 2.18 que pode ser destacada ocorre entre o hidrogênio **5** (4,38 ppm) e o hidrogênio do anel aromático que se encontra ligado diretamente ao oxigênio da cadeia lateral (em 159,82 ppm), comprovando a existência da cadeia alifática entre a benzonitrila e a naftalimida.

A estabilidade térmica da molécula BID-NB foi analisada por termogravimetria (TG) nas condições descritas no item 2.3.2, o qual resultou nas curvas de TG e dTG (primeira derivada da curva TG) da Figura 2.19.

Figura 2.19: Curvas de TG e dTG resultantes do aquecimento do composto BID-NB de 50 a 600°C em atmosfera de N₂.

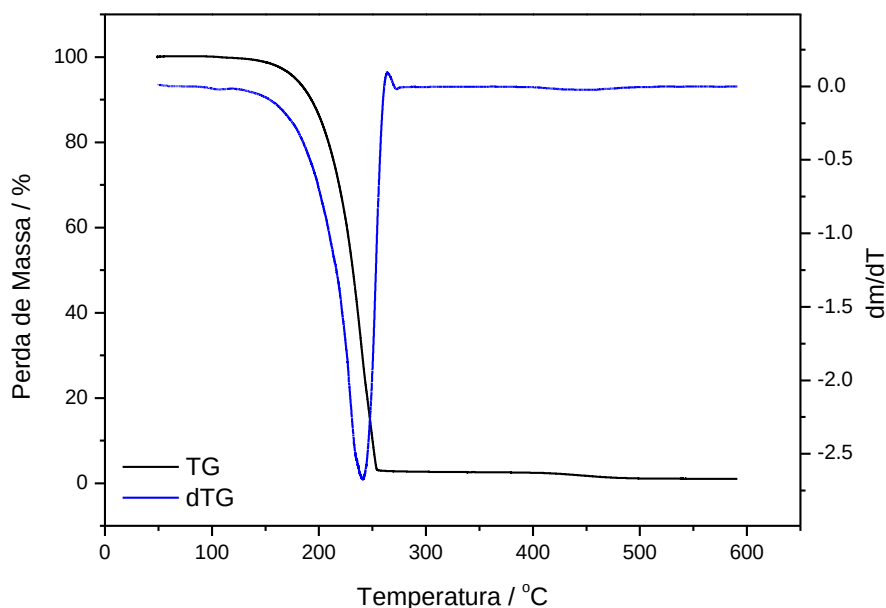


Fonte: O autor.

A primeira derivada (dTG) da Figura 2.18 revelou três processos de degradação, em aproximadamente 190, 350 e 420°C. A princípio atribuiu-se o processo a 190°C para a perda do grupo CN, porém a curva termogravimétrica resultante da análise do composto **4** (como pode ser observado na Figura 2.20) não indicou tal perda, e sim a desintegração do composto em si, a uma temperatura de 240°C. Sendo assim, o processo existente em 190°C no espectro de TG do composto **6** (Figura 2.19) foi atribuída a perda de solventes.

A curva de TG da Figura 2.19 revelou ainda que o material permaneceu estável até 350°C, em nitrogênio, quando então perdeu 70% de sua massa. Esta perda corresponde à massa que constitui a estrutura da naftalimida somada à cadeia alifática a ela ligada.

Figura 2.20: Curvas de TG e dTG resultantes do aquecimento do composto 4-(2-bromoetiloxy)-2,5-dimetilbenzonitrila (**4**) de 50 a 600°C em atmosfera de N₂.



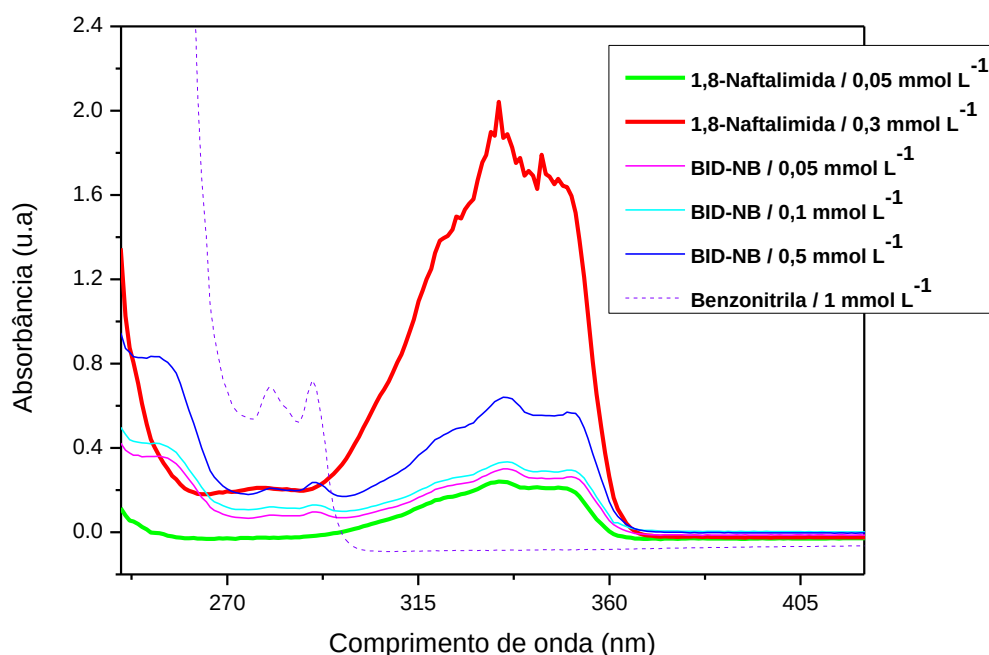
A partir das análises de termogravimetria realizadas sob nitrogênio foi possível afirmar que o composto **6** é mais estável que o composto **4**, ao desintegrar-se a 350°C.

2.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS DO COMPOSTO BID-NB

Após a confirmação da estrutura da molécula BID-NB, a mesma, juntamente com os compostos de partida 4-(2-bromoetiloxy)-2,5-dimetilbenzonitrila e 1,8-naftalimida, foi submetida às análises espectroscópicas na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência, a fim de se avaliar suas propriedades ópticas.

A Figura 2.21 ilustra o espectro de UV-Vis dos compostos **4**, **5** e **6**, diluídas em clorofórmio em diferentes concentrações. Os compostos de partida **4** e **5** apresentaram os máximos de absorção nos comprimentos de onda 254 nm (**4**) e em 334 e 344 nm (**5**). A molécula BID-NB apresentou absorções nos máximos de 336 e 351 nm, que correspondem a porção da molécula referente à naftalimida, e em 254 nm, referente à absorção da porção pertencente à benzonitrila. Os máximos das absorções dos compostos **5** e **6**, de 344 e 351 nm respectivamente, correspondem à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (do orbital π ligante para o orbital π antiligante).⁸³

Figura 2.21: Espectros de UV-Vis dos compostos: 4-(2-bromoetiloxi]-2,5-dimetilbenzonitrila, 1,8-naftalimida e BID-NB em solução de clorofórmio.



Fonte: O autor.

A partir do espectro da Figura 2.21 é possível estimar o valor do *band gap* óptico (E_g^{OP}) dos compostos através do comprimento de onda *on-set* (λ_{onset}), pela suposição de que o valor do comprimento de onda apresentado pelo início da absorção equivale à energia do E_g^{OP} . Para determinar o comprimento de onda *on-set* dos compostos, extrapolou-se uma reta formada no eixo do início da absorção com o eixo do comprimento de onda. A partir do valor de λ_{onset} , calculou-se o *band gap* óptico dos compostos através das equações 3 e 4, nos quais h corresponde à constante de Plank ($4,13 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$), c corresponde à velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$).^{84,85}

$$E_g^{opt} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{onset}} \quad (\text{Equação 3})$$

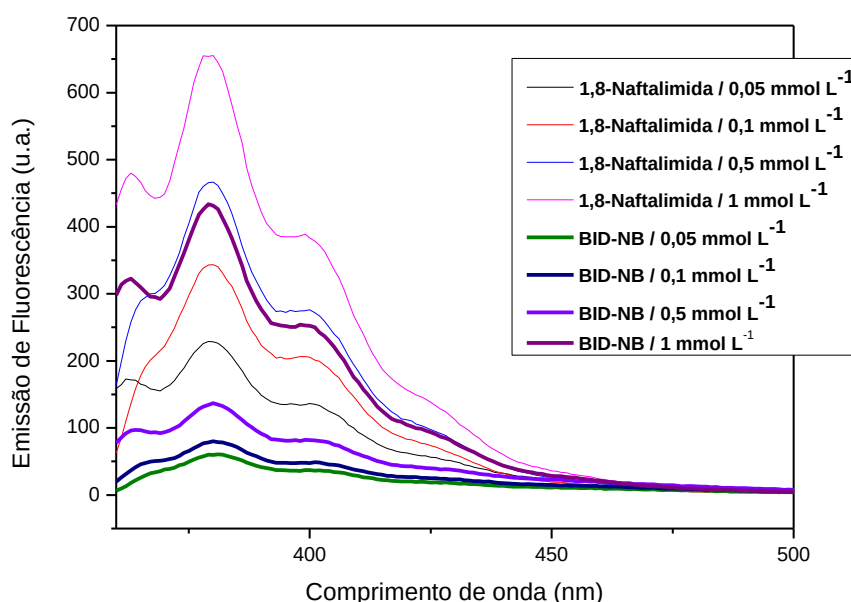
$$E_g^{op} = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \quad (\text{Equação 4})$$

O E_g^{OP} estimado para o composto de partida 4-(2-bromoetilo)-2,5-dimetilbenzonitrila foi de 4,16 eV, tratando-se de um composto isolante. O E_g^{OP} do cromóforo 1,8-naftalimida do composto BID-NB foram estimados em 3,44 e 3,41 eV, respectivamente. Estes valores aproximam-se do limite que define os materiais semicondutores, porém, permanece dentro da faixa deste tipo de material. Os valores de E_g^{OP} estão dispostos na Tabela 2.10.

A absorbância máxima da molécula BID-NB, com relação ao máximo da 1,8-naftalimida, não sofreu alteração significativa. Os valores de E_g^{OP} também foi igual para estes compostos. Tal fato leva a crer que a inclusão de um grupo na posição N-da naftalimida, não influenciou na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da molécula.^{69,70}

As análises de emissão de fluorescência dos compostos **5** e **6** (Figura 2.22) foram realizada em solução de clorofórmio, através de excitação em 340 nm. Tanto a 1,8-naftalimida como seu derivado BID-NB emitiram fluorescência em três comprimentos de onda diferentes, em aproximadamente 362, 380 e 397 nm. Estas emissões correspondem à transição $S_1 \rightarrow S_0$ (transição entre o estado excitado de singlete em direção ao estado fundamental de singlete) e à bandas de vibração características dos derivados de naftalimida. Ambos os compostos apresentaram deslocamentos de Stokes no valor de 30 nm.^{69,70,83}

Figura 2.22: Espectros de Emissão de Fluorescência dos compostos 1,8-naftalimida (**5**) e BID-NB (**6**) sob excitação de 340 nm.



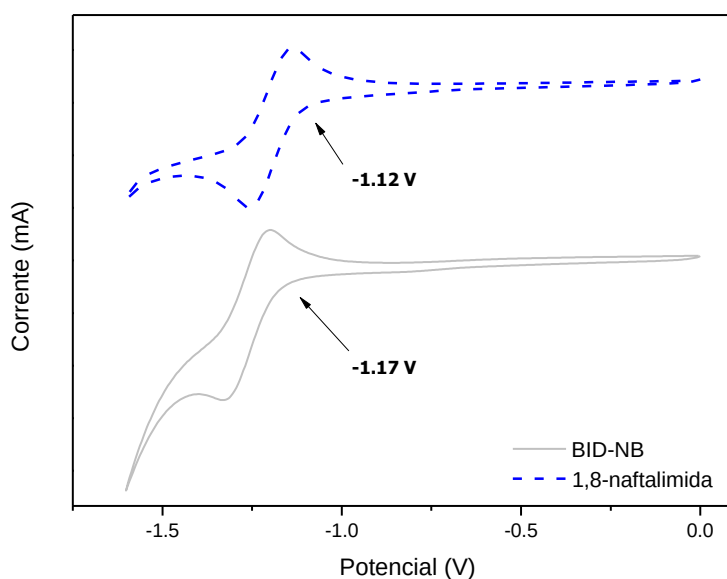
Fonte: O autor.

Assim como as espectroscopias de UV-Vis, as espectroscopias de emissão de fluorescência dos compostos **5** e **6** não apresentaram alteração. Porém, observou-se que a intensidade de emissão da molécula BID-NB foi menor para todos os comprimentos de onda. Esta observação leva a crer que a presença de ligantes na posição N- da naftalimida, omite parte da emissão de fluorescência. Para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, este fato pode representar uma vantagem, já que a recombinação de carga do composto BID-NB (perda da energia por luz ou calor) durante a fotoconversão, pode ser menor em relação ao seu análogo 1,8-naftalimida.

As moléculas BID-NB e 1,8-naftalimida foram submetidas a análises eletroquímicas através da técnica de voltametria cíclica (VC), realizada a uma velocidade de 100 mV s^{-1} , de acordo com descrito no item 2.3.2 deste capítulo.

A Figura 2.23 representa as curvas resultantes do processo de redução dos compostos **5** e **6**, cujos perfis voltamétricos foram bastante semelhantes e com picos redox bem definidos. Os potenciais do início da redução ($E_{\text{onset red}}$) dos compostos foram de -1,12 e -1,17 V (vs eletrodo de quase-referência de Ag), respectivamente.

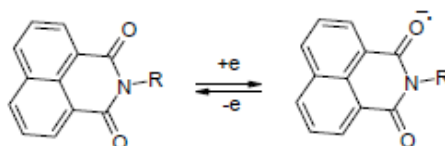
Figura 2.23: Perfil eletroquímico de redução dos compostos 1,8-naftalimida e BID-NB em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAP em diclorometano (vs eletrodo de quase-referência de Ag).



Fonte: O autor.

O par redox responsável por definir a curva do processo de redução, de ambos os compostos, está ilustrado na Figura 2.24. É um processo reversível que envolve o ganho/perda de elétrons pelo átomo de oxigênio presente na ligação C=O do cromóforo naftalimida.⁸⁶

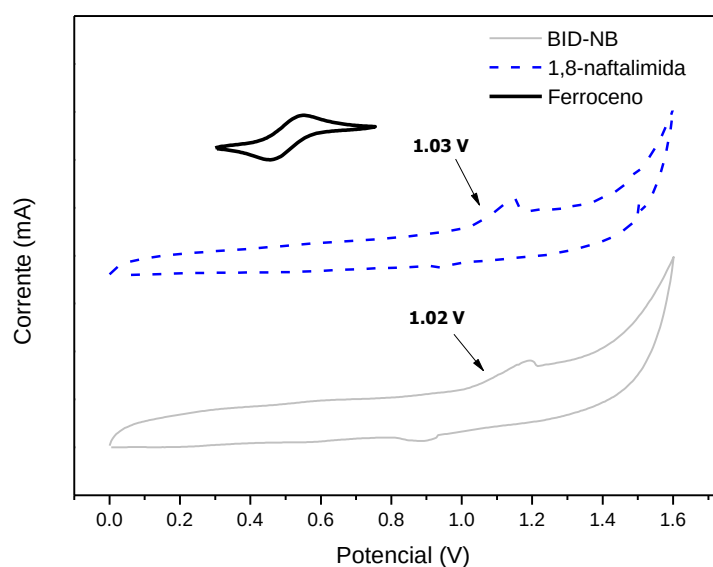
Figura 2.24: Processo redox que ocorre na estrutura da naftalimida.



Fonte: Barooah, 2005.⁸⁶

A Figura 2.25 ilustra as curvas resultantes do processo de oxidação dos mesmos compostos. Seus perfis voltamétricos também apresentaram semelhança, porém, com picos redox pouco acentuados. Os potenciais do início da oxidação (E_{ox}^{onset}) dos compostos **5** e **6** foram de 1,03 e 1,02 V (vs eletrodo de quase-referência de Ag), respectivamente.

Figura 2.25: Perfil eletroquímico de oxidação dos compostos 1,8-naftalimida e BID-NB em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAP em diclorometano (vs eletrodo de quase-referência de Ag).



Fonte: O autor.

Os picos reversíveis que correspondem à oxirredução, resultante do processo de oxidação do composto BID-NB, deveria aparecer em decorrência da oxidação da porção da benzonitrila, presente na molécula. Mas observa-se que estes mesmos picos são encontrados na 1,8-naftalimida. Isso leva a crer que a própria naftalimida seja a responsável pelos processos HOMO e LUMO. Sendo assim, a inserção de grupos na posição N- da 1,8-naftalimida não interfere nas propriedades ópticas nem eletroquímicas deste cromóforo.

As bandas de energia HOMO e LUMO, e o *band gap* eletroquímico (E_g^{EC}) resultante entre elas, foram calculadas através de uma relação empírica, descrita por J. L. Brédas e seus colaboradores (1983),^{87,88} entre os potenciais eletroquímicos e o nível de vácuo. Esta relação foi desenvolvida experimentalmente utilizando-se um eletrodo de calomelano.

Os valores referentes aos níveis HOMO e LUMO são relativos dos valores de Potencial de Ionização (PI) e Afinidade Eletrônica (AE), respectivamente. De acordo com J. L. Brédas, tais valores são calculados através dos potenciais do início do processo de oxidação (E_{ox}^{onset}) e do processo de redução (E_{red}^{onset}), utilizando-se as equações 5, 6 e 7.

$$\text{HOMO (eV)} = - (E_{ox}^{onset} + 4,4) \quad (\text{Equação 5})$$

$$\text{LUMO (eV)} = - (E_{red}^{onset} + 4,4) \quad (\text{Equação 6})$$

$$E_g^{EC} = (\text{LUMO} - \text{HOMO}) \quad (\text{Equação 7})$$

A Tabela 2.10 resume os valores calculados de HOMO, LUMO, E_g^{EC} e E_g^{OP} dos compostos 1,8-naftalimida (5) e BID-NB (6).

Tabela 2.10: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos compostos BID-NB (6) e 1,8-naftalimida (5).

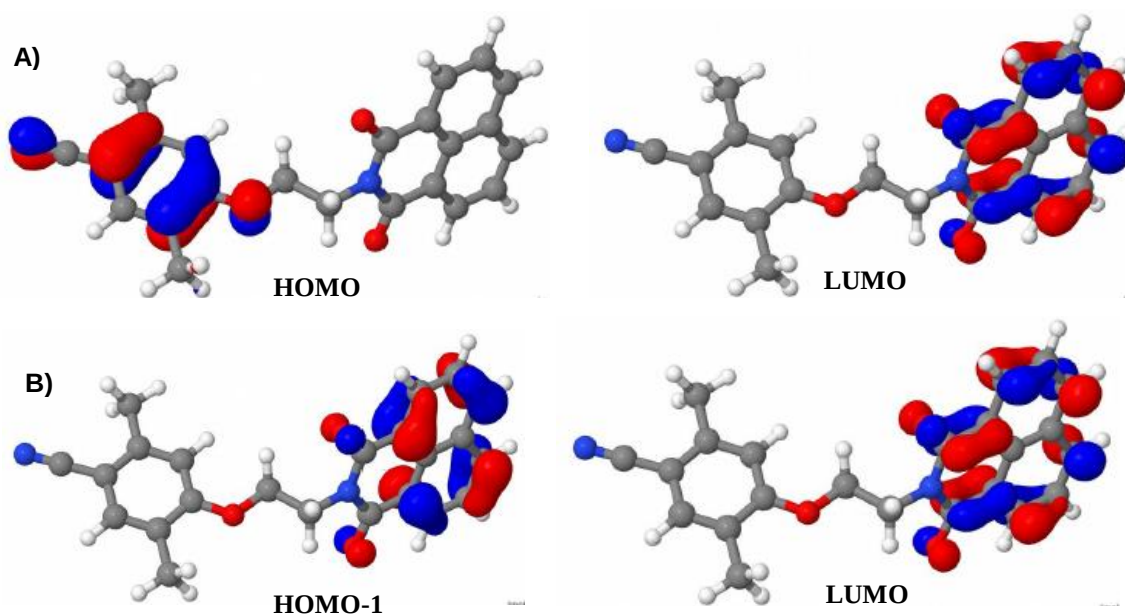
Composto	E_{ox}^{onset} (V)	HOMO (eV)	E_{red}^{onset} (V)	LUMO (eV)	E_g^{EC} (eV)	λ_{onset} (nm)	E_g^{OP} (eV)
5	1,03	-5,73	-1,12	-3,58	2,15	361	3,44
6	1,02	-5,72	-1,17	-3,53	2,19	363	3,41

Fonte: O autor.

Apesar da absorção na região do espectro UV-Vis dos compostos **5** e **6** ocorrer através da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, nota-se uma grande diferença entre os *band gap* óptico e eletroquímico, de magnitude maior que 1,2 eV.

A molécula BID-NB foi submetida a simulações computacionais através dos métodos semi-empíricos AM1, RM1, PM3, PM6 e PM7, para obtenção da geometria mais estável. Para a determinação da estrutura eletrônica destas moléculas, foram usados métodos mais adequados a esta análise, TD-DFT usando o conjunto b3lyp/6-31+G(d,p). Foram determinados as posições do HOMO e do LUMO, além das transições permitidas do espectro de absorção. A Figura 2.26 representa a geometria molecular obtida pelo método semi-empírico PM3, com as respectivas posições dos orbitais HOMO, LUMO e HOMO-1 do composto **6**, que correspondem às duas primeiras transições permitidas.

Figura 2.26: Geometria molecular da molécula BID-NB. A) Transição HOMO $\rightarrow$ LUMO; B) Transição HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO.



Fonte: Prof. Dr. A. Camilo Jr.

A primeira transição (Figura 2.26-A), no qual a porção da benzonitrila atua como HOMO e a porção da naftalimida atua como LUMO, apresentou *band gap* de 2,94 eV. Esta transição era a esperada para a molécula, porém a força do oscilador

(f.o.) apresentou intensidade muito baixa ($5,0 \times 10^{-5}$), ou seja, tal transição não ocorre de fato.

A segunda transição eletrônica (Figura 2.26-B) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO que apresentou um band gap de 3,26 eV, no qual a força do oscilador resultou em uma intensidade mais elevada (0,23), nas como regiões HOMO e LUMO a própria naftalimida.

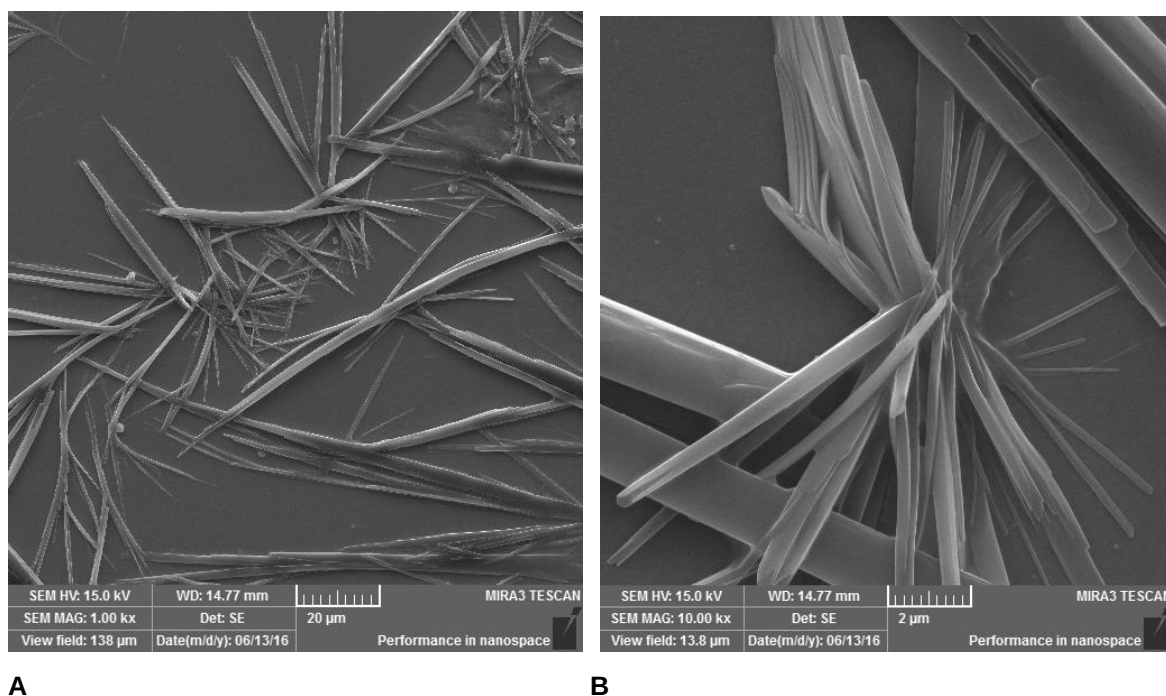
Esta observação corrobora com os resultados das análises espectroscópicas de UV-Vis e emissão de fluorescência e de voltametria cíclica, que indicaram que a adição de grupos ligados na posição N- da 1,8-naftalimida não influenciam em suas propriedades ópticas e eletroquímicas. Que as transições eletrônicas ocorrem intrínsecas na porção da molécula que corresponde a naftalimida.

2.4.3 ANALISE DA MORFOLOGIA DOS FILMES DOS COMPOSTOS 1,8-NAFTALIMIDA E BID-NB

As propriedades relativas à facilidade de formação de filmes, dos compostos 1,8-naftalimida e BID-NB, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG). Os filmes foram montados por *casting*, no qual goteja-se uma solução do material (dissolvido em um solvente volátil) e uma camada do mesmo é formado por evaporação do solvente.

As Figuras 2.27 ilustram as imagens dos filmes do composto **5** 1,8-naftalimida, formados em substrato de vidro contendo ITO, após a evaporação do clorofórmio. De acordo com as imagens da superfície de ITO contendo a 1,8-naftalimida aumentadas em 1.000 e 10.000 vezes (Figuras 2.27-A e 2.27-B, respectivamente), pode-se claramente observar que esta molécula não apresenta tendência a formar filmes. Sobre um substrato, esta molécula dispõe-se na forma de agulhas, cristalizando-se. Por este motivo, a 1,8-naftalimida sem modificações não apresenta capacidade de ser empregada na forma de filmes ou camadas.

Figura 2.27: *Imagens de MEV-FEG do filme do composto 1,8-naftalimida depositado por casting em superfície de ITO, com aumentos de A) 1.000 x; B) 10.000 x.*

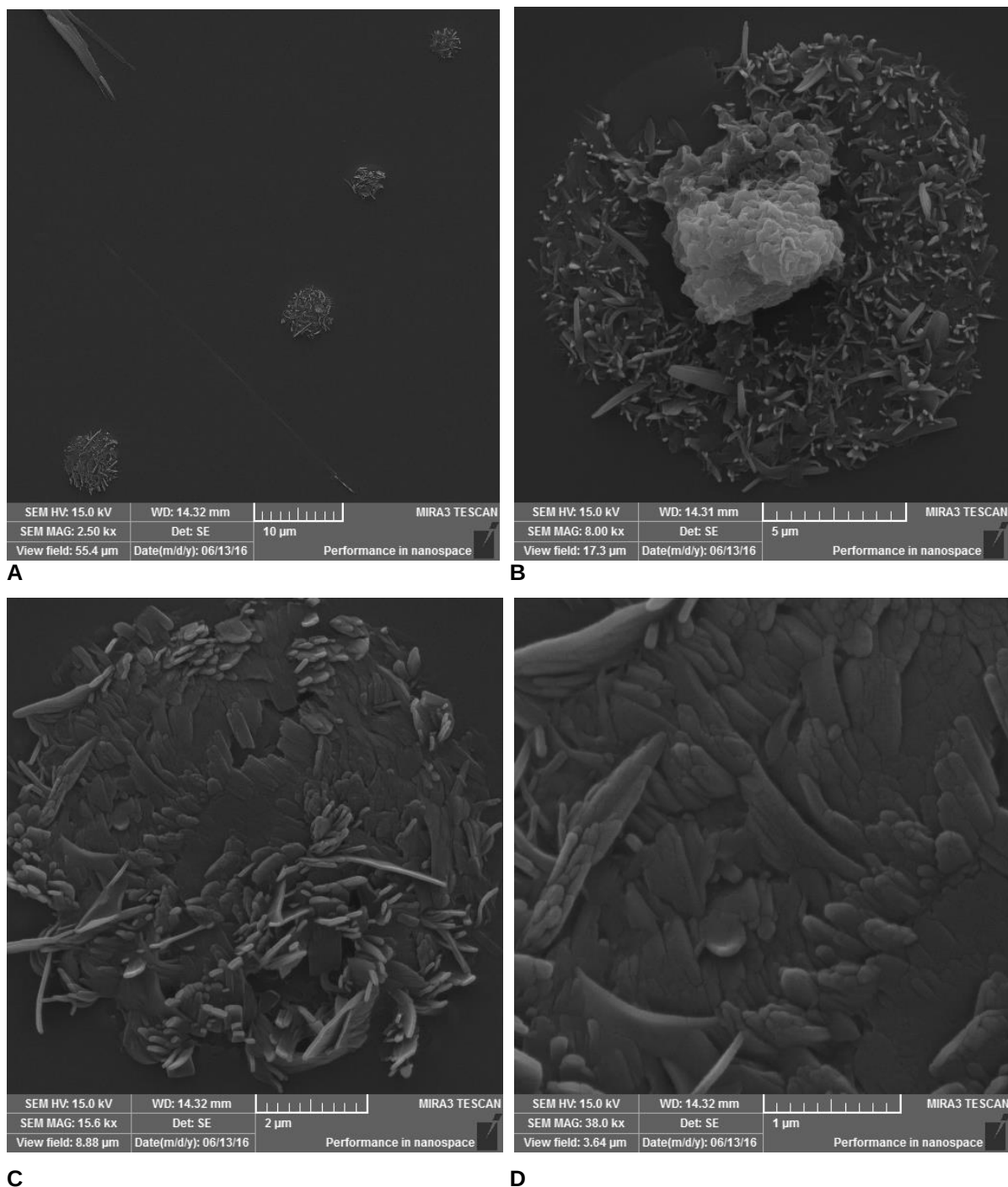


Fonte: O autor.

As Figuras 2.28 representam as imagens de filmes preparados com o composto BID-NB formados após a evaporação do clorofórmio em substrato de vidro contendo ITO (método de formação de filmes por *casting*). As imagens foram aumentadas em 2.500; 8.000; 15.000 e 38.000 vezes (Figuras 2.28-A, 2.28-B, 2.28-C, 2.27-D, respectivamente).

Na imagem da Figura 2.28-A nota-se que após a evaporação do solvente a molécula aglomera-se na forma de pequenas “ilhas”. Conforme o microscópio aumenta a aproximação, observa-se que as ilhas são formadas por um aglomerado destas moléculas. Na imagem da Figura 2.28-D, cujo aumento do microscópio foi de 38 mil vezes, observa-se uma tendência da molécula em dispor-se na forma de filme.

Figura 2.28: *Imagens de MEV-FEG do filme do composto BID-NB depositado por casting em superfície de ITO, com aumentos de A) 2.500 x; B) 8.000 x; C) 15.000 x e D) 38.000 x.*



Fonte: O autor.

Apesar dos compostos **5** e **6** exibirem as mesmas propriedades ópticas e eletroquímicas, a molécula BID-NB resultou em melhores propriedades morfológicas que a 1,8-naftalimida, por apresentar uma tendência a formar filmes.

Devido a formação do filme ocorrer por evaporação do solvente, o mesmo apresentou formato de aglomerado em “ilhas”. A formação de filmes do composto **5** pode ser melhorada ao utilizar-se outros métodos de deposição, como, por exemplo, por *spin-coating*, que ao rotacionar, espalha o material de maneira uniforme sobre o substrato.

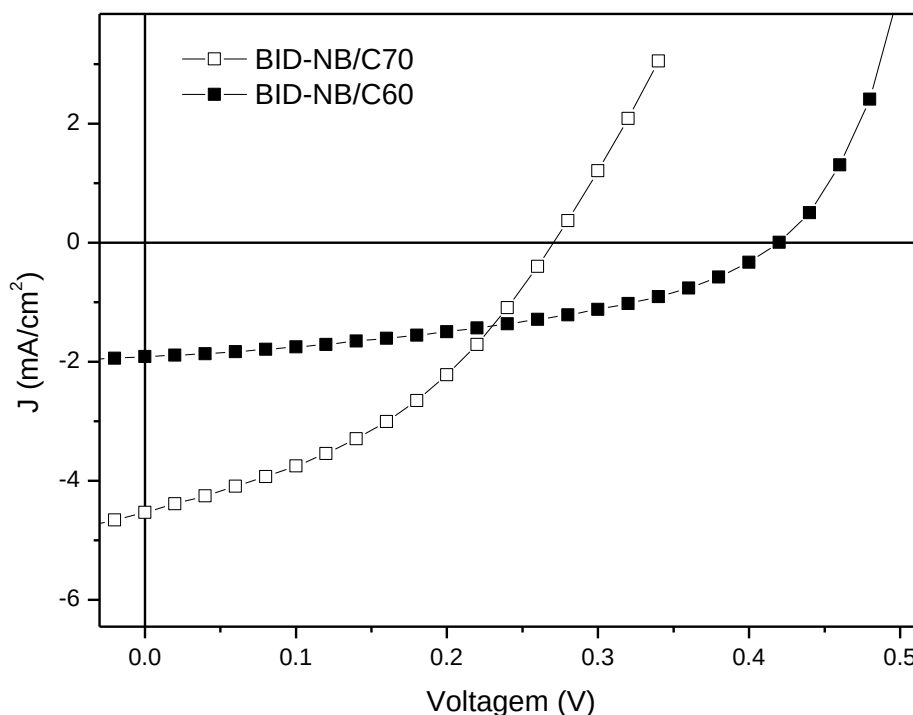
2.4.4 APLICAÇÃO DA MOLÉCULA BID-NB EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

A avaliação das propriedades fotovoltaicas da molécula derivada da 1,8-naftalimida, deu-se pela construção dos seguintes dispositivos fotovoltaicos, de acordo com a descrição do item 2.3.3 no presente capítulo:

- 1)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB/C60/Al
- 2)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB/C70/Al
- 3)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB*/C60/Al
- 4)** Vidro/PEDOT:PSS/BID-NB*/C70/Al

A Figura 2.29 exibe a Curva $J \times V$ originada sob irradiação de uma lâmpada de 150 W de potencia através da superfície de vidro contendo ITO, sobre os OPV **1** e **2**, construídos com o composto BID-NB, sem a utilização do aditivo DIO na deposição da camada ativa, e com os fulerenos C60 e C70, respectivamente.

Figura 2.29: Curvas $J \times V$ dos OPVs fabricados com a molécula BID-NB, na ausência de DIO.

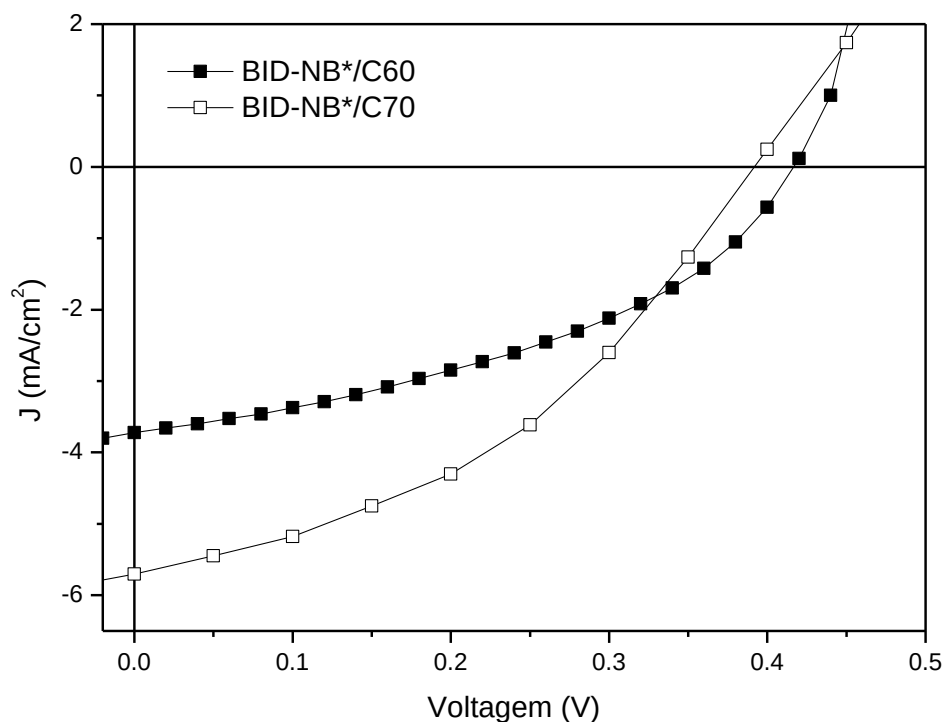


Fonte: O autor.

Os principais parâmetros resultantes J_{SC} , V_{OC} , FF e η estão listados na Tabela 2.11. O dispositivo **2** apresentou melhor eficiência (0,483%), e maior densidade de corrente ($-4,54 \text{ mA cm}^{-2}$) em comparação ao OPV **1**, que exibiu os menores valores de η e J_{SC} (0,341% e $-1,94 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente).

A Figura 2.30 apresenta a Curva $J \times V$ resultante das medidas fotovoltaicas dos dispositivos **3** e **4**, que foram construídos com o auxílio do aditivo 1,8-diiodooctano para a deposição da camada ativa do composto BID-NB, e os fulerenos C60 e C70, respectivamente. Os parâmetros principais obtidos pela irradiação sobre os dispositivos **3** e **4** encontram-se na Tabela 2.11.

Figura 2.30: Curva $J \times V$ dos OPVs fabricados com a molécula BID-NB, na presença de *DIO.



Fonte: O autor.

Tabela 2.11: Parâmetros resultantes das medidas fotovoltaicas dos OPV's construídos com o composto BID-NB como camada ativa.

OPV	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	FF(%)	η (%)
1	0,423	1,94	42	0,341
2	0,270	4,54	39	0,483
3	0,420	3,75	42	0,646
4	0,390	5,68	40	0,902

Fonte: O autor.

De acordo com a Tabela 2.11, os dispositivos apresentaram FF semelhantes, de aproximadamente 41%. As densidades de corrente de curto circuito foram maiores para os dispositivos **2** e **4**, construídos com o material aceptor de elétrons C70 ($-4,54$ e $-5,86 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente). Já as tensões de circuito aberto

foram maiores para os OPV's **1** e **3**, que contém o fulereno C60 (0,423 e 0,452 V, respectivamente).

Estes resultados podem indicar que independente da forma que ocorreu a deposição da camada ativa (com ou sem DIO), os OPV's construídos com C70 criaram mais éxcitons durante a irradiação, enquanto que os dispositivos com C60 apresentaram maiores voltagens de circuito aberto, quando não houve corrente fluindo pelo sistema.

Com relação às eficiências (η) os maiores valores foram alcançados pelos dispositivos **3** e **4**, que contaram com a presença do aditivo 1,8-diiodooctano durante a deposição da camada ativa (0,64% e 0,9%, respectivamente). Pode-se então afirmar que o uso do aditivo DIO facilitou a deposição da camada ativa de forma mais homogênea. Esta afirmação deverá ser conformada futuramente através de análises de microscopia eletrônica de varredura do composto BID-NB depositado sobre ITO na presença de 1,8-diiodooctano.

O dispositivo que apresentou o melhor desempenho, com uma eficiência de conversão próximo a 1%, foi o dispositivo **4**, que levou o fulereno C70, como camada aceptora de elétrons, na sua construção.

2.5 CONCLUSÕES

Os compostos preparados neste Capítulo foram caracterizados através das técnicas de RMN¹H, RMN¹³C, FTIR, e ponto de fusão, que possibilitaram a identificação dos mesmos.

O composto BID-NB apresentou propriedades ópticas e eletroquímicas semelhantes as do composto de partida 1,8-naftalimida. De acordo com cálculos teóricos, a molécula apresenta características doadoras e aceptoras de forma intrínseca, somente na porção da naftalimida.

A emissão de fluorescência do derivado do cromóforo apresentou menor intensidade que a emissão da naftalimida, nas mesmas concentrações. A supressão da fluorescência após a adição da benzonitrila pode significar uma atividade vantajosa, podendo aumentar a eficiência de separação das cargas durante a fotoconversão.

Os compostos BID-NB e 1,8-naftalimida dispostos em um substrato de vidro contendo ITO apresentaram comportamento completamente diferentes. Enquanto que o cromóforo cristalizou-se na superfície do substrato, seu substrato apresentou uma morfologia tendendo a formar filme.

Os dispositivos fotovoltaicos de bicamada, construídos com o composto BID-NB, como camada ativa, apresentaram eficiências de conversão variando de 0,34 a 0,9%. O maior PCE foi alcançado ao se utilizar o fulereno C70 como camada aceptora de elétrons, e o aditivo 1,8-diiodooctano na solução usada para deposição da camada ativa.

O dispositivo gerado a transparência apresentada pelo material é um fato que torna o composto interessante para as novos propósitos de uso do OPV, como em telas de dispositivos moveis, ou em janelas inteligentes.

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS CONJUGADAS DERIVADAS DO CORANTE INDIGO

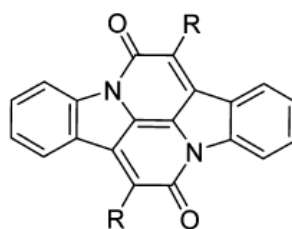
3 CAPÍTULO 3

3.1 INTRODUÇÃO

O corante índigo é um dos corantes mais conhecidos e antigos que até hoje é extensamente utilizado em tingimentos. Este corante pode ser sintetizado ou também extraído da natureza, o que torna um material de baixo preço e fácil acessibilidade. Além da alta absorção de luz, este corante apresenta boas propriedades aceptoras de elétrons.⁸⁹

O derivado do índigo INDP (do inglês *7,14-diphenyldiindolo[3,2,1-de:3',2',1'-ij][1,5]naphthyridine-6,13-dione*) foi sintetizado pela primeira vez em 1914, através da reação de condensação do corante índigo com cloreto de acetilbenzeno, formando uma estrutura molecular rígida conhecida por Cibalackrot, representada na Figura 3.1, que evita a isomeria *cis-trans* presente no índigo.⁹⁰

Figura 3.1: Estrutura molecular do composto Cibalackrot.



IND

R = Ph, INDP

Fonte: Fallon, 2015.⁹⁰

Apesar da facilidade de produção deste derivado, e de suas excelentes propriedades, poucos trabalhos foram publicados a respeito deste material. Dois pesquisadores que trabalharam com este derivado estudaram sua aplicação como OFET (He, 2014 e Fallon, 2015), enquanto que Fallon (2015) foi o primeiro a reportar polímeros semicondutores contendo esta estrutura como camada ativa em OPV.^{89,90}

Sendo assim, este capítulo consiste em preparar moléculas conjugadas que derivam-se do corante índigo, e avaliar sua aplicação como camada ativa em OPV, a fim de gerar dispositivos sustentáveis a partir de um material de existência natural.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Neste capítulo, os objetivos consistem em:

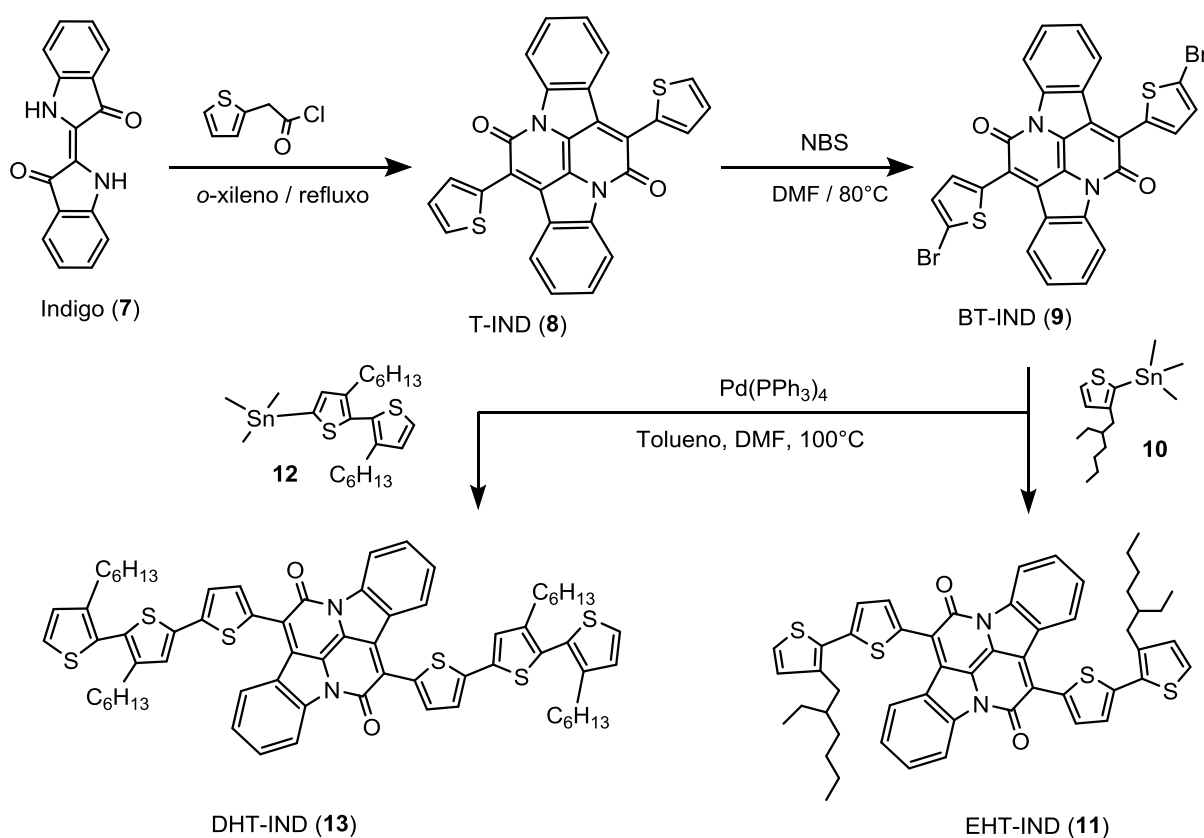
- Preparar moléculas conjugadas (do tipo *small molecules*), derivadas do corante índigo, para a obtenção de compostos com a estrutura doador/aceptor de elétrons.
- Realizar a modificação do corante índigo através da adição de unidades de tiofenos em diferentes quantidades;
- Avaliar suas propriedades eletroquímicas e foto-físicas ao se aplicar o material na forma de camada ativa de dispositivo fotovoltaico de heterojunção.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 SÍNTESES

A preparação das *small molecules* derivadas do corante índigo ocorreram de acordo com a sequência de reações apresentadas no esquema da Figura 3.2.

Figura 3.2: Rota sintética para a preparação das moléculas conjugadas derivadas do corante índigo: T-IND (8), EHT-IND (11) e DHT-IND (13)



Fonte: O autor.

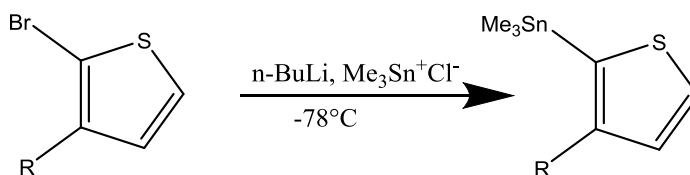
Para as reações de preparação dos compostos **9**, **11** e **13**, foram utilizados os solventes *N,N*-dimetilformamida (DMF) e tolueno previamente secos, através do equipamento de purificação de solventes MBraun (MB-SPS-800) equipado com colunas secantes de alumina. O composto *N*-bromosuccinimida (NBS) foi recristalizado em etanol, antes do uso para a preparação do composto **9**. O solvente *o*-xileno, a sílica-gel (60^a de alto grau de pureza) para cromatografia em coluna, e os

outros compostos e solventes descritos nas reações deste capítulo, foram utilizados sem tratamento prévio.

Os intermediários de reação, (3-(2-etilhexil)tiofen-2-il)trimetilestanho e (3,3'-diexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)trimetilestanho, compostos **10** e **12** respectivamente, foram sintetizados por membros do grupo de pesquisa da Hasselt Universiteit, baseado no trabalho de X. Guo⁹¹ e Z. Pan⁹².

A reação que gera compostos organoestânicos (Figura 3.3) partem de um organohalogenado em reação com solução de n-butilítio, a -78°C, com posterior adição de uma solução de cloreto de trimetilestanho. Os compostos produzidos são instáveis, apresentando pouco tempo de duração, de forma a perder facilmente o grupo metálico que é incorporado e voltar à estrutura inicial (na ausência do átomo de bromo).^{91,92}

Figura 3.3: Reação de adição do grupo trimetilestanho ao tiofeno.



Fonte: Adaptado de X. Guo e Z. Pan.^{91,92}

3.3.1.1 Preparação do composto 7,14-di(tiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – T-IND (**8**)

Para a preparação do composto T-IND (estrutura **8**, Figura 3.2), 14,5 mmol (1,8 mL, 4 equiv.) de cloreto de acetil-2-tiofeno foram lentamente adicionados a uma suspensão, em refluxo, contendo 3,81 mmol (1,0 g) do corante índigo (**1**) e 50 mL do solvente o-xileno. Manteve-se o refluxo por 24 horas. Após o período, esperou-se a mistura atingir temperatura ambiente, e averiguou-se a formação de um precipitado que foi filtrado, em pressão reduzida. Lavou-se o sólido filtrado com 100 mL de THF. Após seco, foram obtidos 1,12 g do composto **8** na forma de um sólido preto (rendimento da reação de 62%).

3.3.1.2- Preparação do composto 7,14-bis(5-bromotiofen-2-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – BT-IND (9)

Um balão de reação foi recoberto com papel alumínio, para a reação de preparação da reação do composto BT-IND (composto **9**, Figura 3.2) no escuro. Formou-se no balão uma suspensão com 2,1 mmol (1,0 g) do composto **8** em 70 mL de *N,N*-dimetilformamida. 4,9 mmol (0,9 g, 2.1 equiv.) de *N*-bromosuccinimida (NBS) foram adicionados ao balão aos poucos. Manteve-se a mistura a uma temperatura de 80°C por 12 horas sob agitação constante. Após o período, esperou-se o conteúdo do balão atingir temperatura ambiente e adicionou-se 50 mL de água, seguido de filtração sob pressão reduzida. Lavou-se o filtrado com 50 mL de água e 50 mL de acetona. Após seco, levou-se o sólido a alto vácuo para remoção das impurezas, resultando em um sólido escuro. Esta reação teve um rendimento de 72%, obtendo-se 0,96 g do produto **9**.

3.3.1.3 Preparação do composto 7,14-bis(3'-(2-etilexil)-[2,2'-bitiofen]-5-il)diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]-naftiridina-6,13-diona – EHT-IND (11)

A reação de preparação da molécula EHT-IND (composto **11**, Figura 3.2) seguiu a metodologia de acoplamento cruzado proposto por Stille (Reação de Stille), no qual um composto organohalogenado reage com um composto organometálico com o auxílio de um catalisador de paládio (Pd).⁶⁰

A um recipiente inerte (sem umidade e na presença de N₂), uma mistura composta de 0,8 mmol (0,3 g, 2.4 equiv.) do composto **10** (3-(2-etilhexil)tiofen-2-il)trimetilestanho; 0,32 mmol (0,2 g) do composto **9** e 17,6 mmol (0,02 g, 0.05 equiv.) do catalisador tetrakis (trifenilfosfina) paládio (0) (Pd(PPh₃)₄) foram dissolvidos em 16 mL de tolueno com 4 mL de DMF. O recipiente foi vedado para evitar a presença de ar ou umidade. Manteve-se o sistema sob agitação magnética constante a 105°C por 22 horas.

Após este período, os solventes foram removidos por aquecimento sob pressão reduzida e, após atingir temperatura ambiente, a mistura concentrada foi submetida a purificação por cromatografia em coluna de sílica, utilizando como eluente uma mistura dos solventes éter de petróleo e diclorometano (2:3). Ao coletar-se a fração azul da coluna, e após remoção dos solventes por pressão

reduzida, obteve-se 0,17 g do produto **11** na forma de um sólido azul escuro (62% de rendimento).

3.3.1.4 Preparação do composto 7,14-bis(3'',4'-diexil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il) diindolo[3,2,1-de:3',2',1'-il][1,5]naftiridina-6,13-diona – DHT-IND (**13**)

O procedimento utilizado na preparação do DHT-IND (composto **13**, Figura 3.2) foi o mesmo empregado na preparação do composto **11**, porém utilizando os seguintes compostos: 0,6 mmol (0,32 g, 2.4 equiv.) do composto **12** (3,3'-diexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)trimetilestanho, 0,27 mmol (0,17 g) do composto **9** e 13 μ mol (15 mg, 0.05 equiv.) do catalisador Pd(PPh₃)₄.

A cromatografia em coluna de sílica foi realizada com uma mistura 1:1 de éter de petróleo e diclorometano como eluente, do qual extraiu-se a fração azul. Os solventes foram removidos por pressão reduzida e o produto **13** (0,09 g) foi obtido, com um rendimento de 30%, na forma de um sólido de coloração roxa intensa.

3.3.2 CARACTERIZAÇÕES E AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES OPTO-ELETROQUIMICAS

Os seguintes métodos de caracterização foram utilizados neste capítulo:

- ❖ Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do próton (RMN¹H), utilizando o equipamento Bruker 400 MHz (Universidade de Hasselt) em clorofórmio deuterado (CDCl₃);
- ❖ Ionização e dessorção a laser assistida por matriz com espectro de massas (*Matrix-assisted laser desorption/ionization* – MALDI-MS), através do equipamento Bruker Daltonics Ultraflex II Tof/Tof (Universidade de Hasselt), no qual foram utilizados 1 μ L da solução matriz 4 mg mL⁻¹ DTCB (trans-2-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrila) em CHCl₃.

- ❖ Espectroscopia de absorção na região do espectro UV-Visível (UV-Vis), em solução no equipamento Agilent Cary 500 (Universidade de Hasselt), e em filme, depositado sobre vidro por casting (gotejamento seguido de evaporação do solvente), em um equipamento Varian Cary 50 (UEPG);
- ❖ Emissões de Fluorescência, utilizando o equipamento Varian Cary Eclipse (UEPG), das soluções diluídas em clorofórmio em diferentes concentrações;
- ❖ Voltametria cíclica, medidas no equipamento Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 Potentiostato/Galvanostato (Universidade de Hasselt), através de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, equipada com um fio de platina (Pt) como eletrodo de trabalho, outro fio de Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de referencia de Ag/AgNO_3 . As amostras foram medidas nas concentrações de 1 mmol L^{-1} , em solução de diclorometano contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito hexafluorofosfato de tetrabutílamônio (NBu_4PF_6), e ferroceno como referência. As medidas foram realizadas com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .
- ❖ Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) dos filmes, em substrato de vidro (preparados da mesma forma dos filmes medidos por UV-Vis) através do equipamento Mira 3/Tescan (UEPG).
- ❖ Simulações computacionais dos compostos **8**, **11** e **13** foram realizadas através do método semi-empírico PM3 para a obtenção de suas geometrias e o conjunto b3lyp/6-31+G(d,p) e a técnica TD-DFT para a obtenção de sua estrutura eletrônica e espectro de absorção teóricos.

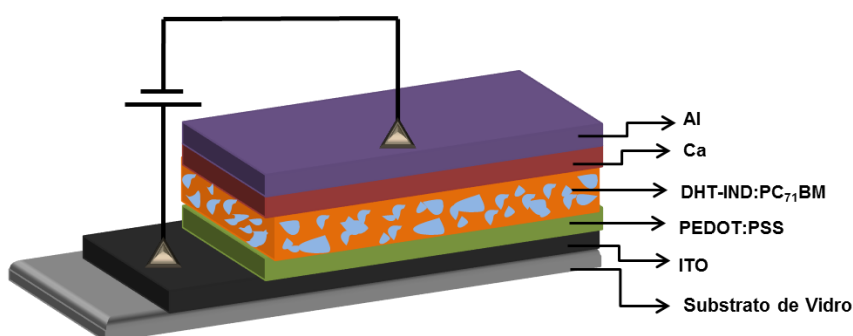
3.3.3 APLICAÇÃO DA MOLÉCULA CONJUGADA DHT-IND EM DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

Neste capítulo foi montado um dispositivo fotovoltaico contendo a molécula DHT-IND como camada ativa. A construção do OPV deu-se nas dependências do Instituto de Pesquisa em Materiais (*Institute for Materials Research – IMO*) da Universidade de Hasselt, que é liderado pelo Prof. Dr. Dirk Vanderzande.

Devido à quantidade limitada de material obtido, foi construída apenas uma lâmina de dispositivos fotovoltaicos de 1 mm² cujo modelo adotado foi o de heterojunção (*Bulk Heterojunction - BHJ*).

Para a deposição da camada ativa, inicialmente preparou-se uma mistura na fração 1:3 dos compostos DHT-IND e PC₇₁BM, dissolvidos em clorofórmio, cujo filme foi depositado por *spin-coating*. A arquitetura dos OPV's construídos foi: **Vidro/PEDOT:PSS/DHT-IND:PC₇₁BM/Ca/Al**, nos quais as camadas de Ca e Al foram depositadas por evaporação. A Figura 3.4 ilustra o esquema da célula BHJ construída.

Figura 3.4: Esquema representativo da célula fotovoltaica do tipo BHJ, construída com a *small molecule DHT-IND*.



Fonte: O autor.

A avaliação do desempenho do dispositivo através da Curva $J \times V$ foi efetuada através dos parâmetros convencionais de iluminação AM1.5.G.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

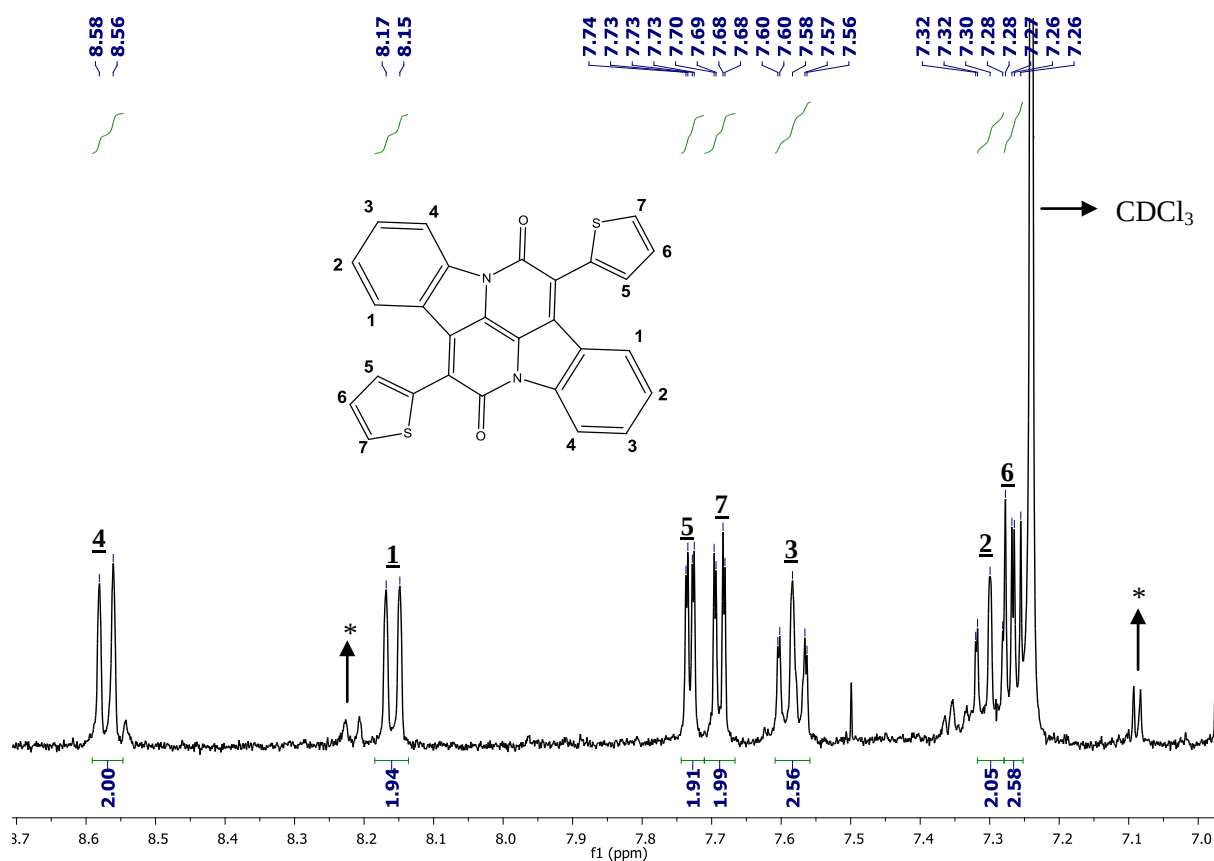
3.4.1 CARACTERIZAÇÕES

3.4.1.1 T-IND (8)

A preparação do composto **8** seguiu a metodologia proposta por He⁸⁹, 2014, no qual o índigo foi modificado diretamente por uma molécula de tiofeno (cloreto de acetil-2-tiofeno). Apesar de se tratar de uma simples reação em refluxo (com o solvente o-xileno), seguido de purificação por simples filtração (a pressão reduzida e lavagem do sólido com THF) a reação foi obtida com 62% de rendimento.

A Figura 3.5 exibe o espectro de RMN¹H do composto **8**, que apresentou deslocamentos químicos listados na Tabela 3.1. Devido à solubilidade limitada, as medidas de ressonância magnética do núcleo de carbono 13 para os compostos deste capítulo foram insatisfatórias, devido a alta relação sinal-ruído no espectro.

Figura 3.5: Espectro de RMN¹H do composto T-IND (8).



Fonte: O autor.

* O sinal em 8.21 ppm na forma de dupletos corresponde a deslocamentos químicos de hidrogênios do corante índigo (composto **7**) que não sofreu reação e também não foi removido no processo de purificação do produto **8**.

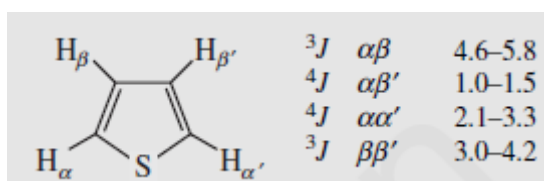
Tabela 3.1: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto T-IND (**8**).

δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral	J (Hz)
8,57	<u>4</u>	Duplete	2H	8,0
8,16	<u>1</u>	Duplete	2H	7,9
7,73	<u>5</u>	Duplete de dupletos	2H	3,7 e 1,1
7,69	<u>7</u>	Duplete de dupletos	2H	5,1 e 1,1
7,59	<u>3</u>	Triplete	2H	7,2
7,30	<u>2</u>	Triplete	2H	7,2
7,26	<u>6</u>	Duplete de dupletos	2H	5,1 e 3,7

Fonte: O autor.

Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio pertencentes às unidades de tiofeno (hidrogênios 5, 6 e 7) foram identificados pelas suas constantes de acoplamento 3J e 4J , de acordo com a Figura 3.6.⁸¹

Figura 3.6: Constantes de acoplamento (Hz) dos átomos de H presentes em uma molécula de tiofeno.



Fonte: Pavia, 2009.⁸¹

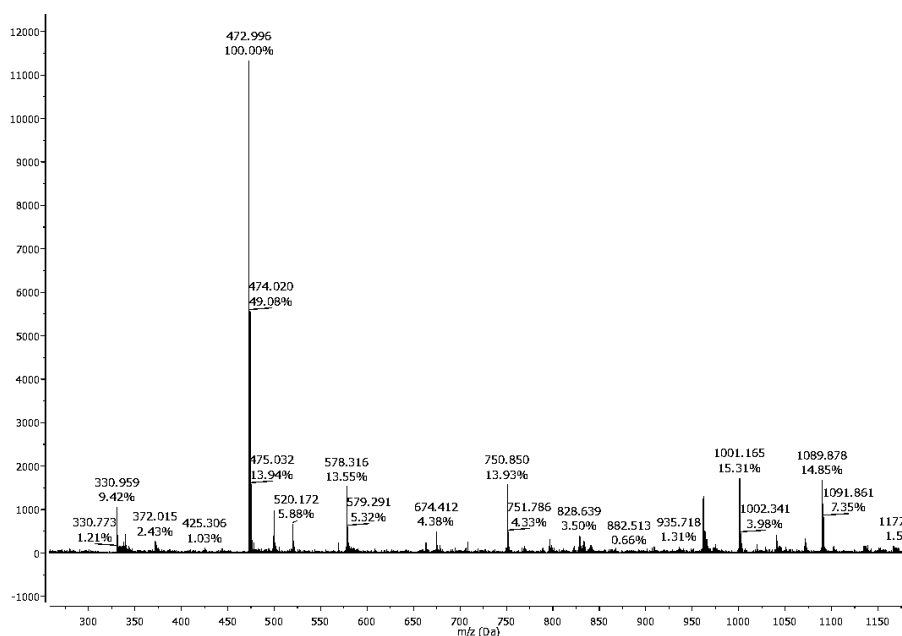
Já as constantes de acoplamento dos átomos de hidrogênio presentes no anel aromático, não foram detectadas corretamente pelo equipamento, que apresentou apenas as constantes de acoplamento 3J , de que se refere à posição *orto*. Devido a isso, os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênios 1, 2, 3 e 4 resultaram em multiplicidades experimentais diferentes das multiplicidades

teóricas. Exemplo disso são os hidrogênios **1** e **4**, que teoricamente apresentariam sinais na forma de duplete de dupletos, com constantes de acoplamento 3J (orto) = 8 Hz e 4J (meta) = 3 Hz, mas apresentaram dupletos com constante de acoplamento 3J = 8 Hz. A limitação na detecção de interação de átomos de H em posição para, é comum, já que a constante de acoplamento 5J (para) é menor do que 1 Hz.⁸¹

A confirmação da estrutura do composto **8**, T-IND, deu-se pela análise de seu espectro de massas (Figura 3.7), obtido por ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-MS). As análises de MALDI-MS foram realizadas de acordo com a descrição no item 3.3.2 deste capítulo.

A massa molecular do composto **8** é de 474,55 g mol⁻¹ e sua massa exata é de 474,05 g mol⁻¹. O espectro de MALDI-MS apresentou um pico da razão massa sobre a carga no valor de 472,99 m/z (100%), o que indica a presença da molécula T-IND no material analisado.

Figura 3.7: Espectro de massas (MALDI-MS) do composto T-IND (**8**).



Fonte: O autor.

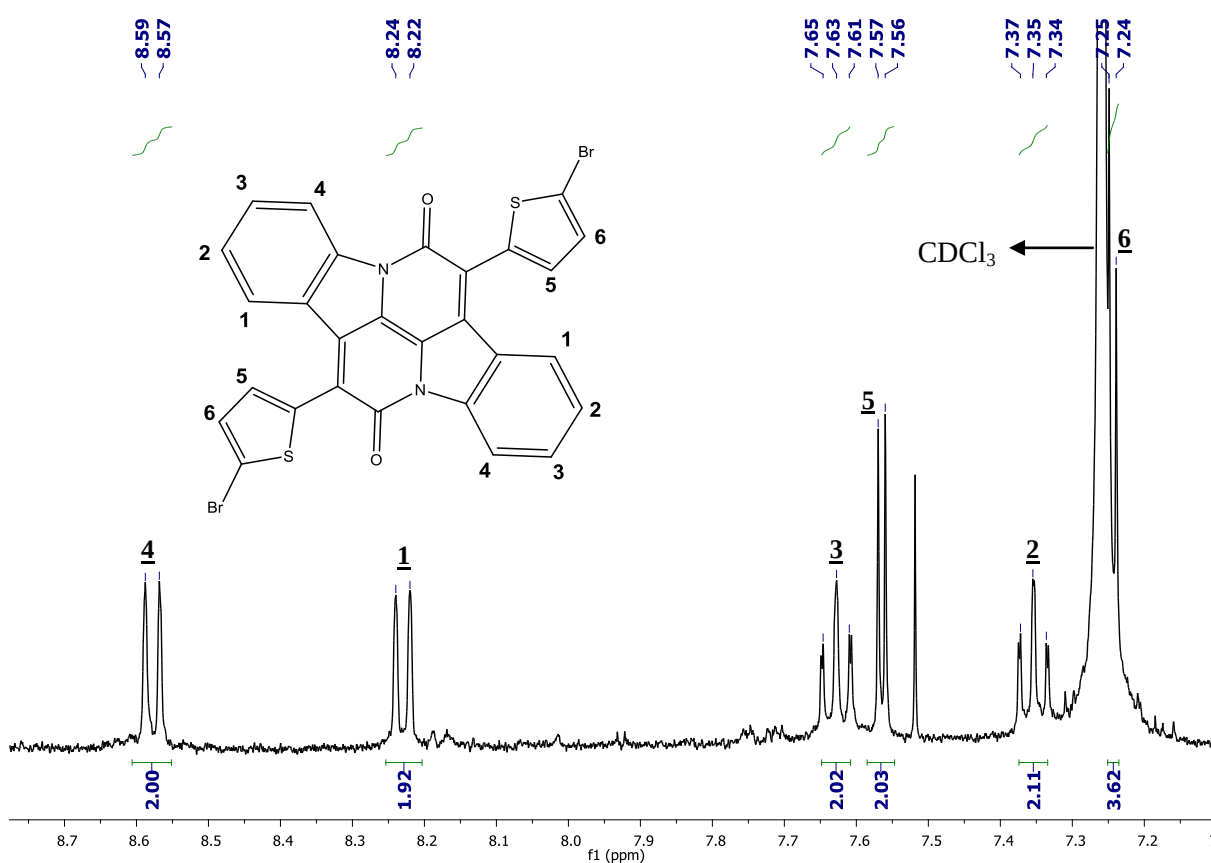
No espectro de RMN¹H, podem ser observados pequenos deslocamentos químicos, em 8,2 ppm e em 7,1 ppm. Estes deslocamentos equivalem à 5% de impureza devido à presença de índigo que não reagiu e não foi removida totalmente

pela filtração com THF. Porém, esta quantidade de impureza não foi significativa para interferir na reação sequencial.

3.4.1.2 BT-IND (9)

A reação de adição de um átomo de bromo ao composto **8** para preparação do composto **9** ocorreu (sob refluxo) no escuro e sem a presença de um peróxido. Por se tratar de uma reação que forma radicais, no qual desejou-se substituir necessariamente um átomo de hidrogênio dos tiofenos, e não dos anéis aromáticos, preparou-se a reação na ausência de luz. A reação com NBS, na presença de luz juntamente com o calor, poderia tornar os hidrogênios do anel aromático suscetíveis à substituição, levando a produtos indesejáveis. A Figura 3.8 representa o espectro de RMN¹H do composto **9**.

Figura 3.8: Espectro de RMN¹H do composto BT-IND (9).



Fonte: O autor.

Os deslocamentos químicos referentes aos átomos de hidrogênio do anel aromático (1, 2, 3 e 4) do composto BT-IND, apresentaram a mesma multiplicidade (e constantes de acoplamento semelhantes) aos átomos equivalentes do composto de partida T-IND, como pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto BT-IND (**9**).

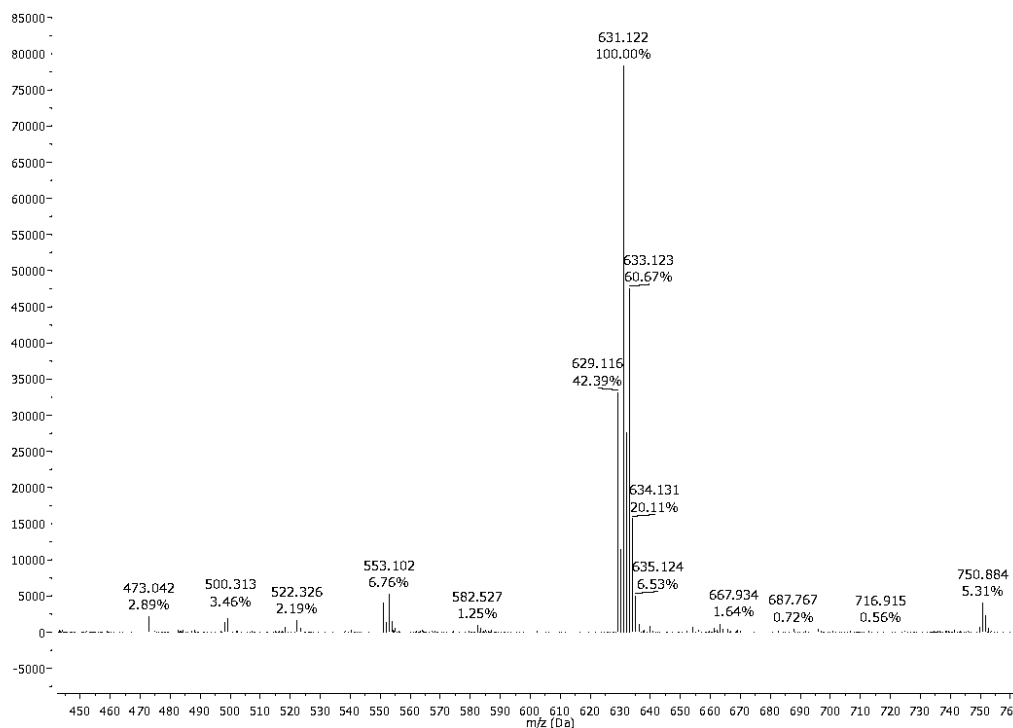
δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral	J (Hz)
8,58	<u>4</u>	Dupleto	2H	7,8
8,23	<u>1</u>	Dupleto	2H	7,9
7,63	<u>3</u>	Tripleto	2H	7,3
7,56	<u>5</u>	Dupleto	2H	3,9
7,35	<u>2</u>	Tripleto	2H	7,5
7,24	<u>6</u>	Dupleto	2H	3,9

Fonte: O autor.

Para comprovar a posição em que o átomo de bromo foi adicionado à molécula, o principal indício foi a eliminação do sinal referente aos átomos de número 7 do composto **8**, cujo deslocamento químico era de 7,69 ppm, mas encontra-se ausente no espectro de RMN¹H do composto **9**. Tal ação comprova de que o bromo foi adicionado na posição indicada na estrutura.

Aliado aos resultados apresentados pelo espectro de RMN¹H do composto **9**, sua estrutura foi comprovada pelo espectro de massas MALDI-MS (Figura 3.9), que apresentou pico da razão massa pela carga em 631,12 m/z (100%). A massa molar do composto BT-IND é de 632,3 g mol⁻¹ com uma massa exata de 629,87 g mol⁻¹.

Figura 3.9: Espectro de massas (MALDI-MS) do composto BT-IND (9).



Fonte: O autor.

O composto BT-IND, após sintetizado e caracterizado, serviu de intermediário para as sínteses das moléculas conjugadas EHT-IND e DHT-IND.

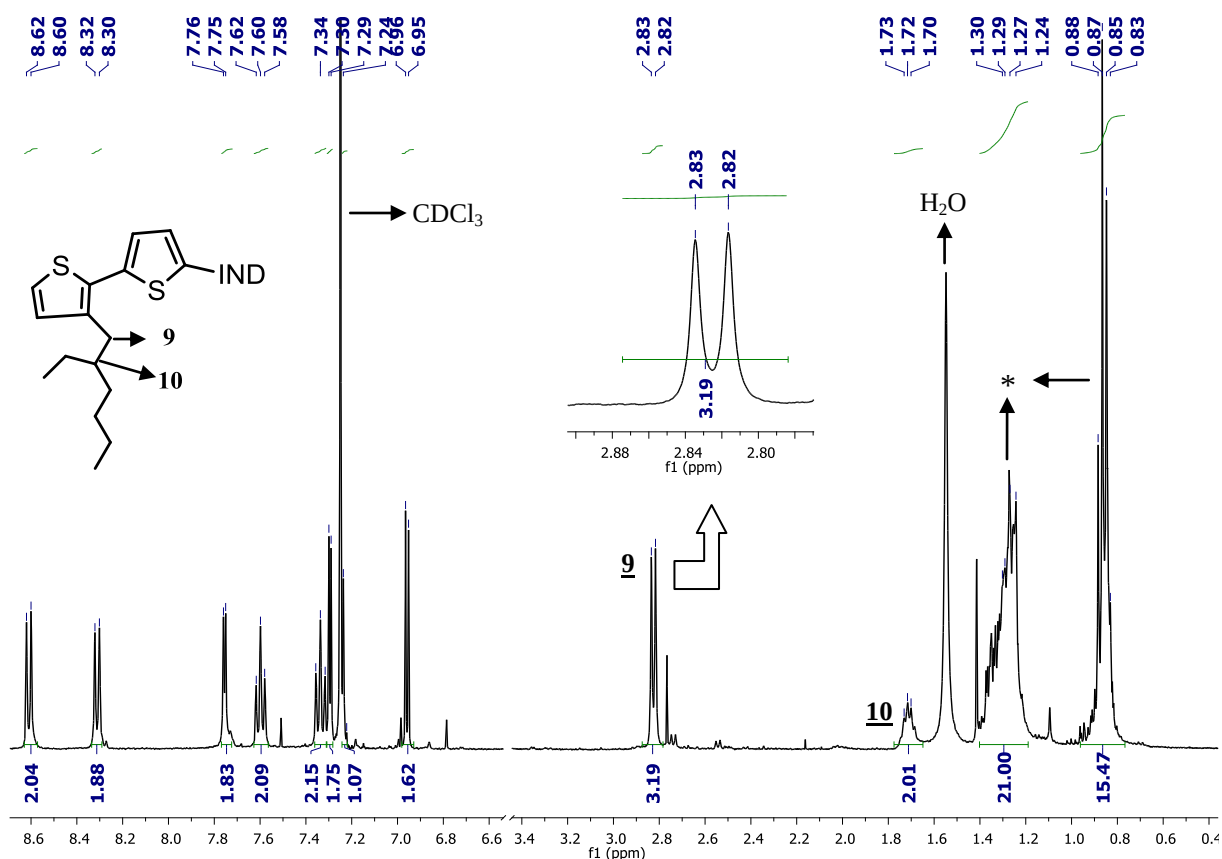
3.4.1.3 EHT-IND (11)

A síntese do composto **11** foi realizada por acoplamento cruzado, segundo a metodologia proposta por Stille.⁶⁰ O composto organohalogenado BT-IND (**9**) reagiu com o composto organometálico (3-(2-etilhexil)tiofen-2-il)trimetilestanho (**10**) na presença do catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Por se tratar de uma reação sensível a oxigênio e umidade, manteve-se a reação em um frasco fechado, à temperatura de 105°C, suficiente para aquecer a mistura de solventes tolueno/DMF sem que a mesma entrasse em refluxo.

Por conter duas cadeias alifáticas do tipo *etil-2-hexila*, o composto **11** apresentou melhor solubilidade, o que possibilitou sua purificação por cromatografia

em coluna de sílica. Após a purificação e evaporação do solvente, o composto foi levado à análise de espectroscopia de RMN¹H (Figura 3.10).

Figura 3.10: Espectro de RMN¹H do composto EHT-IND (11) e representação da estrutura de uma de suas laterais contendo tiofenos.



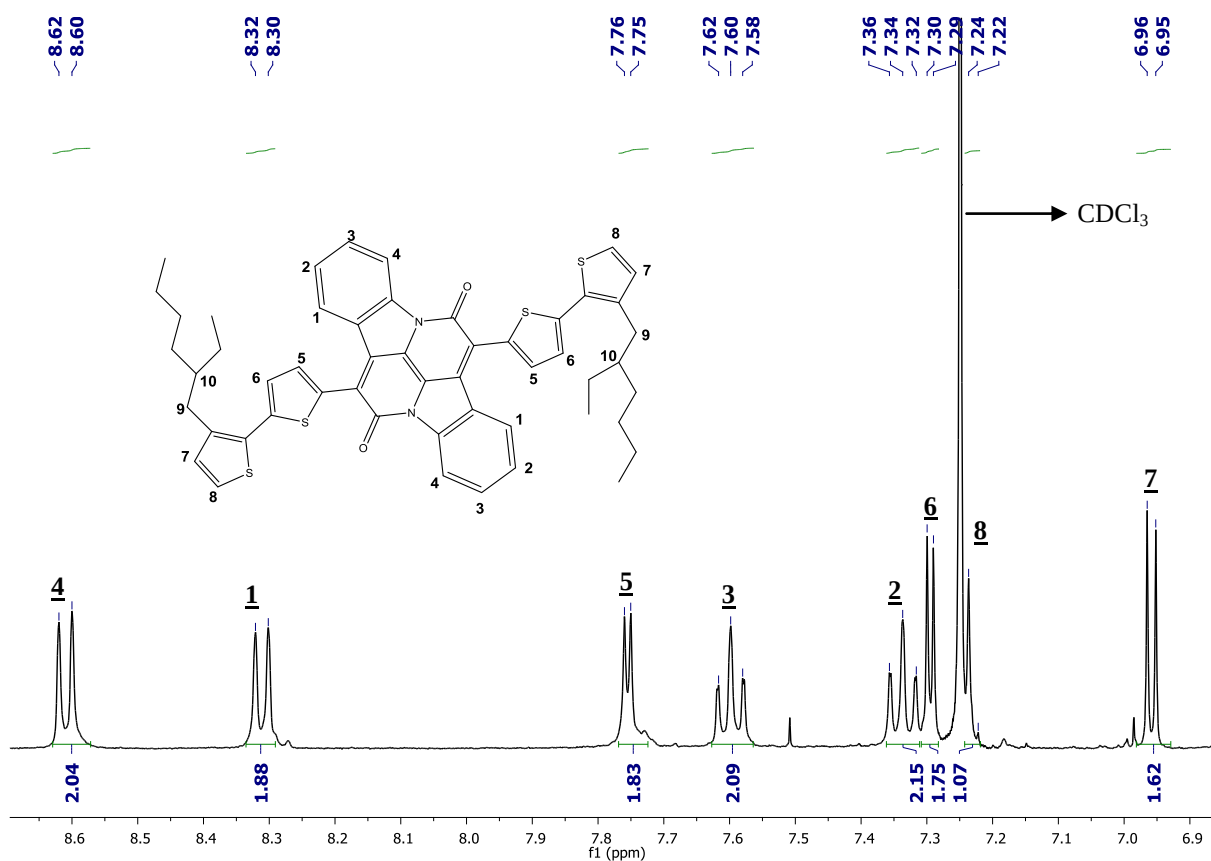
Fonte: O autor.

* Área do espectro que corresponde às frequências dos hidrogênios do grupo *etil-2-hexila*.

No espectro da Figura 3.10 observa-se, na região que varia de 2,0 a 0,8 ppm, a presença dos átomos de hidrogênios presentes nas cadeias alifáticas *etil-2-hexila*, ligadas aos tiofenos laterais da molécula. Na região em destaque, pode-se notar os átomos de hidrogênio de número **9**, que se encontram próximos ao tiofeno, em um deslocamento químico de 2,84 ppm na forma de dupletos, já que estão distante a três ligações (³J) de outro átomo de hidrogênio. O hidrogênio de número **10** também pode ser identificado no espectro, através de um multipletto (acopla com seis hidrogênios ³J) em 1,72 ppm.

Para melhor visualizar os deslocamentos químicos obtidos na região de maior frequência, expandiu-se o espectro de RMN¹H entre 8,6 e 6,9 ppm (Figura 3.11). A partir do espectro expandido, pode-se observar as multiplicidades dos sinais, e os respectivos átomos de hidrogênio na estrutura apresentada. A Tabela 3.3 revela os deslocamentos químicos do espectro de RMN¹H, de acordo com os átomos enumerados na Figura 3.11.

Figura 3.11: Espectro de RMN¹H do composto EHT-IND (11) expandido entre 8,6 a 6,9 ppm.



Fonte: O autor.

Tabela 3.3: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto EHT-IND (11).

δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral	J (Hz)
8,61	<u>4</u>	Dupleto	2H	8,1
8,31	<u>1</u>	Dupleto	2H	7,9
7,76	<u>5</u>	Dupleto	2H	3,8
7,60	<u>3</u>	Tripleto	2H	8,0
7,34	<u>2</u>	Tripleto	2H	7,5
7,30	<u>6</u>	Dupleto	2H	3,8
7,23	<u>8</u>	Dupleto		
6,95	<u>7</u>	Dupleto/2H		3,5
2,82	<u>9</u>	Dupleto/4H		7,5
1,72	<u>10</u>	Multipleto/2H		
1,30 – 0,9	Cadeia alifática	Multipleto		

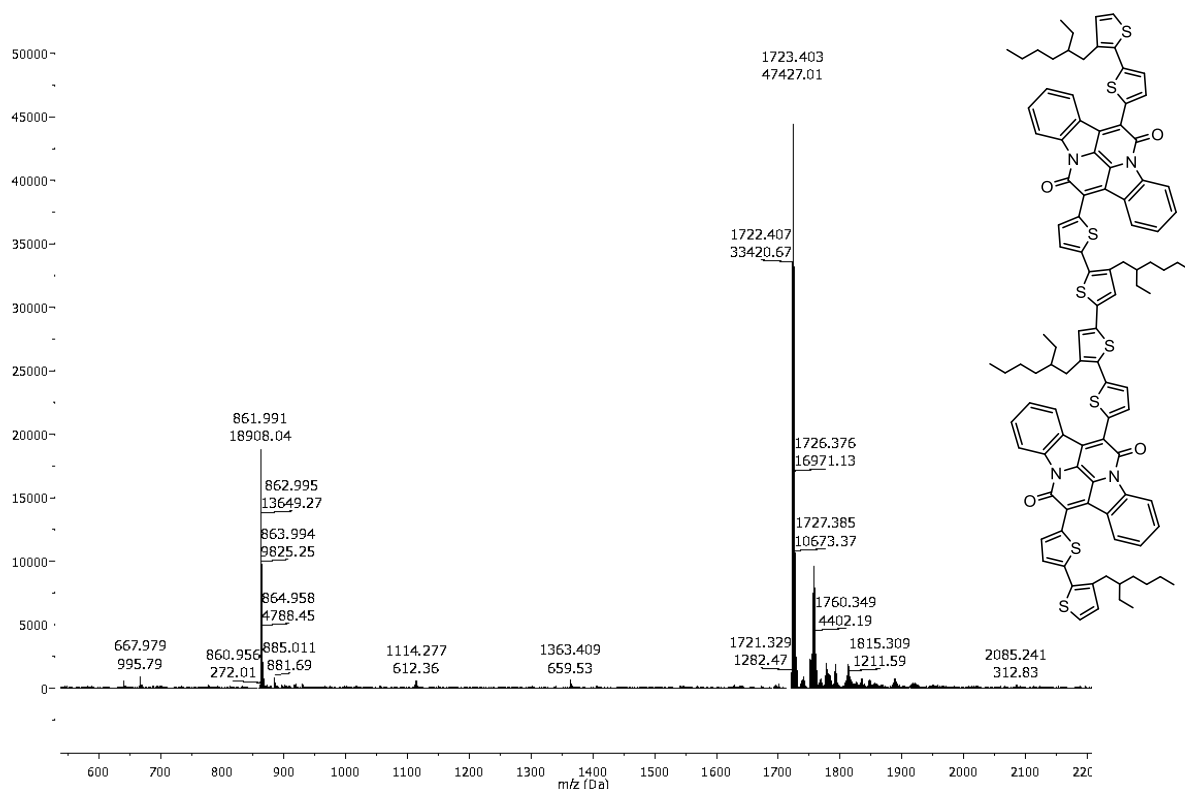
Fonte: O autor.

Claramente, observou-se no espectro a presença de novos sinais referentes aos deslocamentos químicos 7 e 8, em 7,23 e 6,95 ppm, respectivamente. Quanto aos dados do átomo de hidrogênio de número 7, foi difícil prever sua integral e calcular sua constante de acoplamento, já que o mesmo apresentou deslocamento químico na mesma região do espectro que equivale ao sinal residual do clorofórmio (7,26 ppm).⁸²

Observou-se também um deslocamento sofrido pelo átomo de número 6. No espectro da Figura 3.8, seu deslocamento era de 1,24 ppm. Após a substituição do átomo de bromo pelo tiofeno, passou a apresentar deslocamento químico no valor de 7,30 ppm (região de maior frequência).

Apesar do resultado obtido pelo espectro de RMN¹H indicar que o composto **11** foi formado conforme a estrutura molecular proposta, o espectro de massas, obtido por MALDI-MS, indicou que parte do composto pode ter sido obtido com sua estrutura duplicada. A Figura 3.12 registra o espectro de massas e a estrutura dupla do composto EHT-IND.

Figura 3.12: Espectro de massas (MALDI-MS) do composto EHT-IND (11) e a representação de sua estrutura duplicada.



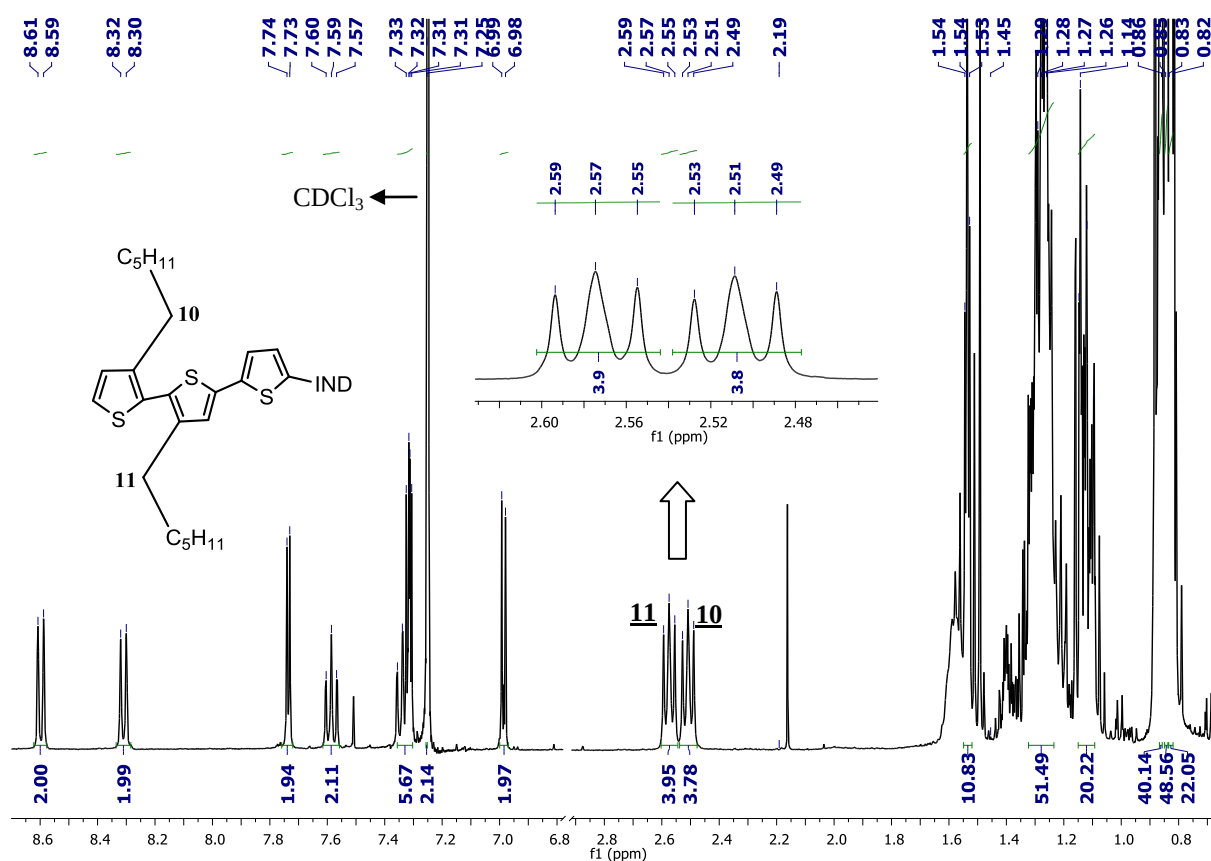
Fonte: O autor.

A massa molar do composto EHT-IND é de $862,2 \text{ g mol}^{-1}$, enquanto que a massa molar de sua estrutura duplicada, como indicado na Figura 3.12 é de $1722,5 \text{ g mol}^{-1}$. No espectro da Figura 3.12, dois picos da razão massa pela carga foram observados, um de $861,9 \text{ m/z}$ e outro de $1723,4 \text{ m/z}$ (de maior incidência). Sendo assim, acredita-se que parte do composto formado, pode ser a estrutura duplicada da molécula EHT-IND. Esta constatação explica também o motivo pelo qual a integral do hidrogênio **8** apresenta menor valor.

3.4.1.4 DHT-IND (13)

O composto **13** foi formado seguindo a mesma metodologia empregada na síntese do composto **11**, no qual partiu-se do composto organometálico **12** (3,3'-diexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)trimetilestanho e também do composto **9**. A Figura 3.13 ilustra o espectro de RMN^1H do composto DHT-IND.

Figura 3.13: Espectro de RMN¹H do composto DHT-IND (**13**) e representação da estrutura de uma de suas laterais contendo tiofenos.

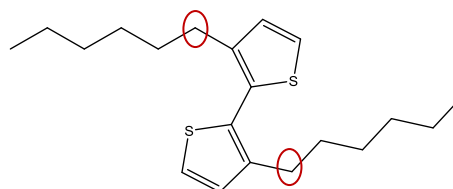


Fonte: O autor.

O espectro da Figura 3.13 registra a presença dos hidrogênios pertencentes às quatro cadeias alifáticas do grupo *hexila*, ligadas aos tiofenos. Entre esses hidrogênios, destacam-se os hidrogênios da ligação -CH₂ de números **10** e **11** que estão ligados diretamente aos tiofenos, e apresentaram deslocamentos químicos nos valores de 2,57 e 2,52 ppm (região em destaque no espectro). A presença destes hidrogênios por si só é capaz de confirmar a estrutura molecular do composto **13**. Outro indício de que a reação ocorreu como esperado é a diferença de deslocamento químico entre tais hidrogênios, pois o composto 3,3'-dihexil-2,2'-bitiofeno (Figura 3.14) que origina o material organometálico (**12**) utilizado nesta reação, tem os hidrogênios equivalentes aos **10** e **11** no mesmo ambiente químico. Além do mais, a possibilidade de ainda conter o próprio composto **12** como resíduo da reação é praticamente nula, pois trata-se de um composto extremamente reativo,

mas que volta à sua estrutura original, caso parte dele não sofra reação durante o processo.

Figura 3.14: Estrutura molecular do 3,3'-dihexil-2,2'-bitiofeno, indicando os hidrogênios da ligação $-CH_2-$ próximos aos tiofenos, em mesmo ambiente químico.

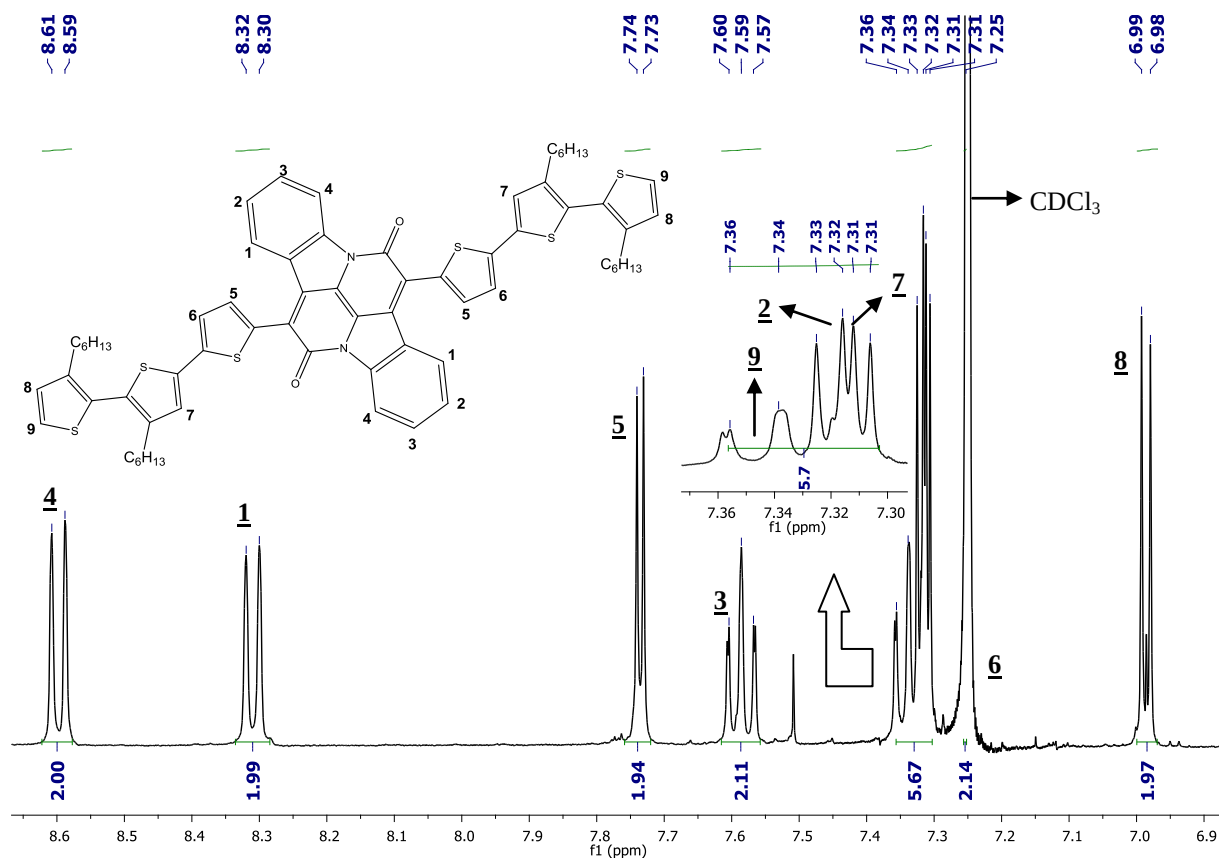


Fonte: O autor.

Na região de menor frequência do espectro da Figura 3.13, que apresenta os deslocamentos químicos dos hidrogênios alifáticos (de 1,6 a 0,8 ppm), observa-se que a soma das integrais (total de 191), ultrapassa a quantidade de hidrogênios (44) presentes nesta porção da molécula. Esta diferença acentuada pode ser decorrência de ruídos devido à simetria apresentada pela molécula.

A Figura 3.15 mostra a expansão de 8,6 a 6,9 ppm do espectro de RMN¹H do composto **13**, destacando-se a área entre 7,36 e 7,30 ppm. Nesta área em destaque, encontram-se os hidrogênios 2, 7 e 9 do composto, cujas integrais foram determinadas de acordo com a área total desta região (aproximadamente 5,7).

Figura 3.15: Expansão de 8,6 a 6,9 ppm do espectro de RMN¹H do composto DHT-IND (13).



Fonte: O autor.

A Tabela 3.4 detalha os deslocamentos químicos encontrados no RMN¹H do composto **13**, de acordo com a estrutura enumerada na Figura 3.15.

Tabela 3.4: Deslocamentos químicos encontrados no espectro de RMN¹H do composto DHT-IND (13).

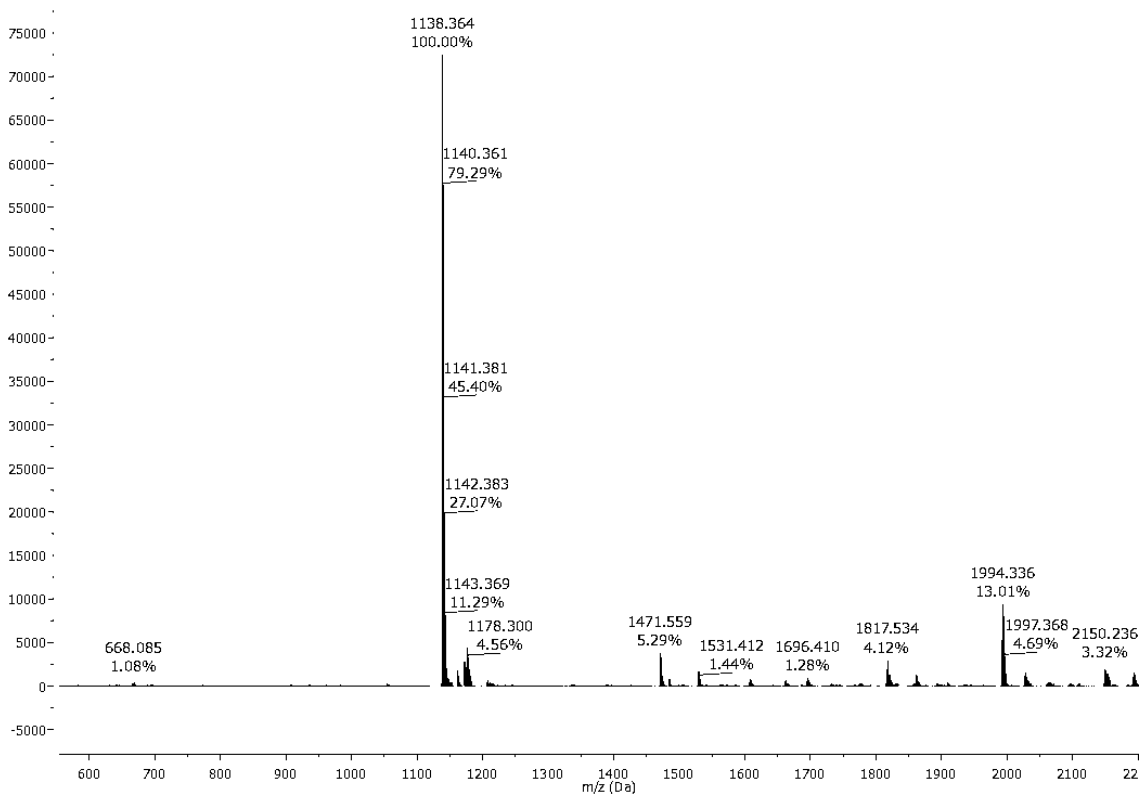
δ (ppm)	Numeração	Multiplicidade	Integral	J (Hz)
8,60	<u>4</u>	Dupleto	2H	7,8
8,31	<u>1</u>	Dupleto	2H	7,8
7,74	<u>5</u>	Dupleto	2H	3,8
7,59	<u>3</u>	Tripleto	2H	7,3
7,34	<u>9</u>	Dupleto	2H	6,0
7,32	<u>2</u>	Tripleto	2H	7,3
7,31	<u>7</u>	Simpleto	2H	
7,27	<u>6</u>	Dupleto*		*
6,99	<u>8</u>	Dupleto	2H	5,2
2,57	<u>-CH₂- (11)</u>	Tripleto	4H	7,9
2,51	<u>-CH₂- (10)</u>	Tripleto	4H	7,9
1,60 – 0,9	Cadeia alifática	Multiplete		

Fonte: O autor.

* A J e a integral do hidrogênio de numero 6 não foi identificada por coincidir com o δ residual do clorofórmio.

O espectro de massas MALDI-MS do composto **13** (Figura 3.16) apresentou um pico da razão massa pela carga no valor de 1138,36 m/z (100%). Este valor confere com a massa exata e massa molecular da molécula (1138,35 g mol⁻¹), confirmando a estrutura molecular do composto obtido.

Figura 3.16: Espectro de massas (MALDI-MS) do composto DHT-IND (13).



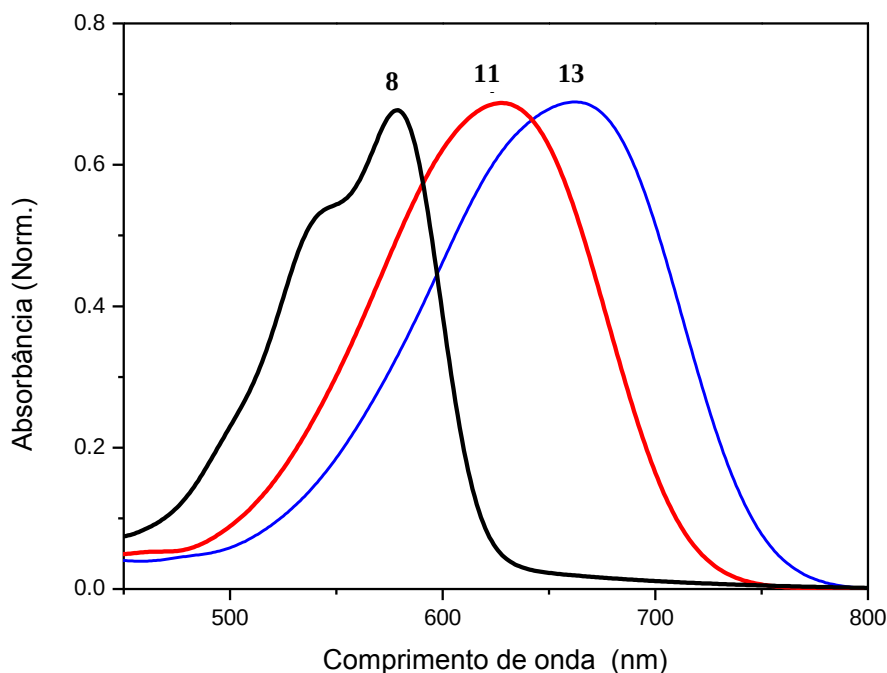
Fonte: O autor.

3.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS DOS COMPOSTOS T-IND, EHT-IND E DHT-IND

A Figura 3.17 representa os espectros de absorção na região do UV-Visível (normalizados) dos compostos T-IND (**8**), EHT-IND (**11**) e DHT-IND (**13**), cujas medidas foram realizadas em solução de clorofórmio nas concentrações de 11 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente.

Nota-se que o aumento da quantidade de tiofenos adicionados à estrutura das moléculas resultou em deslocamentos batocrômicos, de forma a estabilizar as Bandas de energia HOMO e LUMO. Este deslocamento ocorre pelo aumento da conjugação da molécula ao se adicionar mais unidades de tiofeno.

Figura 3.17: Espectros de UV-Vis normalizado dos compostos **T-IND (8)**, **EHT-IND (11)** e **DHT-IND (13)**.



Fonte: O autor.

De acordo com a equação 4 (descrita no item 2.4.2 do capítulo 2), estimou-se o *band gap* óptico (E_g^{OP}) das moléculas através dos comprimentos de onda *onset* (λ_{onset}) de suas absorções na região do UV-Vis. Os cálculos resultaram nos valores 2,0; 1,73 e 1,6 eV para os compostos **8**, **11** e **13** respectivamente, e estão listados na Tabela 3.5.

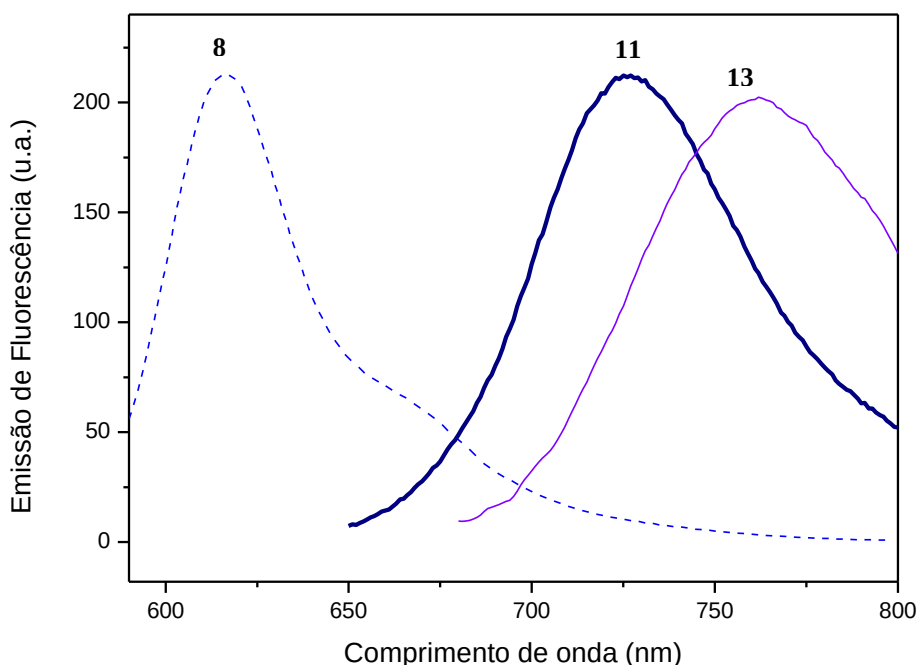
As absorções máximas das moléculas, nos valores de 579 nm para o composto **8**, 630 nm para o composto **11** e 663 nm para o composto **13**, foram resultantes das transações $\pi \rightarrow \pi^*$.

A molécula **8** apresenta dois máximos, um em 579 nm, como descrito, e outro em 530 nm. Este segundo refere-se à transferência de cargas intramoleculares, típica para este tipo de composto quando encontra-se ligado a um doador de elétrons.⁸⁹

Os espectros de fluorescência dos compostos derivados do corante índigo foram obtidos em solução de clorofórmio, nas concentrações de aproximadamente 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (compostos **8** e **11**) e de 8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (composto **13**). As excitações

aplicadas foram equivalentes às suas absorções máximas no espectro de UV-Vis: 580, 630 e 660 nm para os compostos **8**, **11** e **13**, respectivamente. Os espectros de emissão de fluorescência encontram-se ilustrados na Figura 3.18.

Figura 3.18: Espectros de emissão de fluorescência dos compostos T-IND (**8**), EHT-IND (**11**) e DHT-IND (**13**) excitados nos comprimentos de onda: 580, 630 e 660 nm, respectivamente.

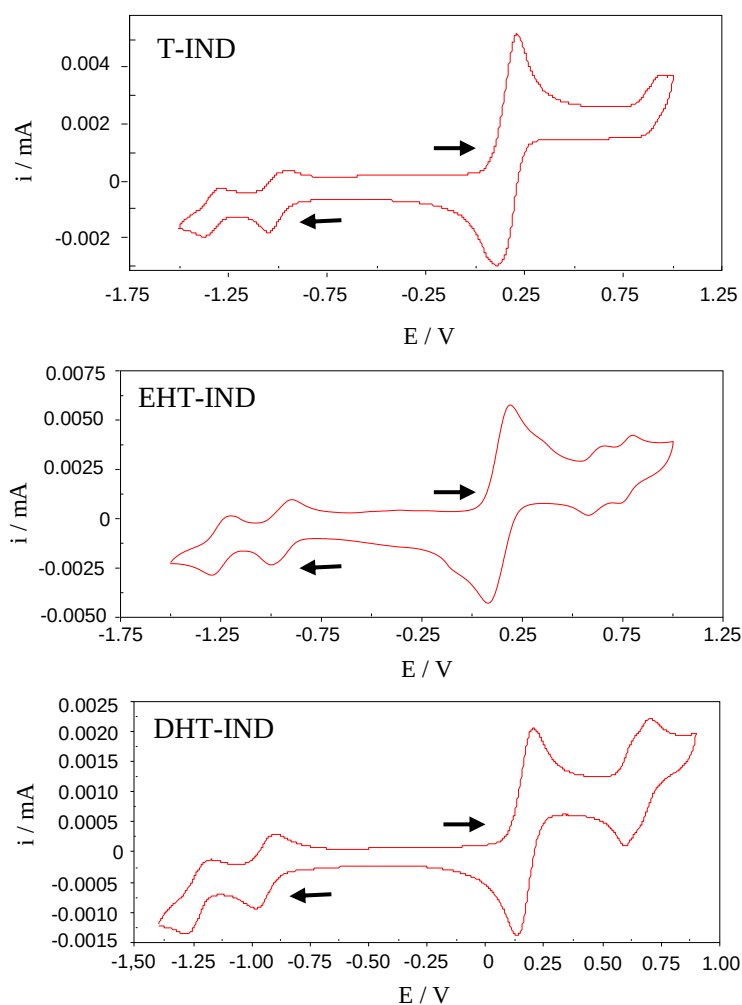


Fonte: O autor.

De acordo com o espectro, o composto **8** foi o que apresentou o menor valor de deslocamento de Stokes (37 nm), enquanto que os compostos **11** e **13** apresentaram deslocamentos de 97 nm. Os máximos das emissões de fluorescência foram de 616, 726, 760 nm, respectivamente. Este deslocamento significativo condiz com a diminuição da rigidez da molécula, conforme o aumento de unidades de tiofeno.⁹³

As propriedades eletroquímicas das moléculas foram avaliadas por voltametria cíclica. As medidas foram realizadas de acordo com a descrição no item 3.3.2 deste capítulo. Devido à presença do padrão ferroceno nas soluções, observa-se um processo redox de aproximadamente 0,25 V em todos os voltamogramas. A Figura 3.19 revela os voltamogramas cíclicos dos compostos **8**, **11** e **13**.

Figura 3.19: Voltamogramas cíclicos dos compostos T-IND (8), EHD-IND (11) e DHT-IND (13) medidos em solução 0,1 mol L⁻¹ de NBu₄PF₆ em diclorometano (vs Ag/Ag⁺).



Fonte: O autor.

O processo de redução dos compostos resultou em dois picos redox, característicos da ação coletora de elétrons da estrutura IND. Na Tabela 3.5 estão detalhados os potenciais iniciais de redução ($E_{\text{onset red}}$) dos compostos, que resultou em valores semelhantes, já que correspondem ao mesmo componente presente nas três moléculas. De acordo com a equação 6 (descrita no item 2.4.2 do capítulo 2), os compostos **8**, **11** e **13** apresentaram os níveis de energia LUMO no valor de aproximadamente -3,97 V.

Já o processo de oxidação apresentou variação entre os compostos. No voltamograma do composto **8**, somente um processo de oxidação foi observado. Nos voltamogramas dos compostos **11** e **13**, nota-se a presença de mais de um pico

nos processos de oxidação. Este fato comprova o fato de que são os tiofenos os componentes da molécula responsáveis pela doação de elétrons. Os valores das bandas de energia HOMO foram calculados a partir do potencial inicial de oxidação (E_{ox}^{onset}), com base na equação 5 (descrita no item 2.4.2 do capítulo 2).

A partir da diferença entre os valores de HOMO e LUMO, foi possível calcular o gap eletroquímico (E_g^{EC}) dos compostos, que resultaram nos valores de 1,73 eV (composto **8**), 1,52 eV (composto **11**) e 1,45 (composto **13**).

Assim como estimado pelo *band gap* óptico, o *band gap* eletroquímico do composto **13** apresentou o menor valor. Isto se deve à presença de maior quantidade de unidades de tiofeno, que resultou em um nível de energia HOMO mais estável, diminuindo o valor do *gap*.

A Tabela 3.5 resume os valores de E_{ox}^{onset} , E_{red}^{onset} , HOMO, LUMO e dos *band gap* eletroquímicos (E_g^{EC}) e ópticos (E_g^{OP}) dos compostos **8**, **11** e **13**.

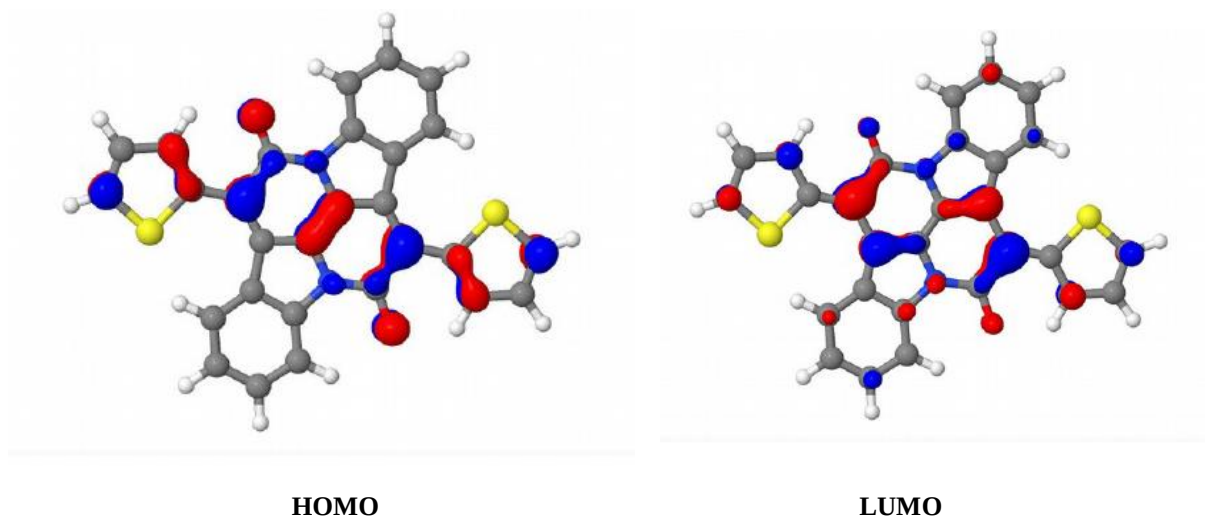
Tabela 3.5: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos compostos T-IND (8), EHT-IND (11) e DHT-IND (13).

Composto	E_{ox}^{onset} (V)	HOMO (eV)	E_{red}^{onset} (V)	LUMO (eV)	E_g^{EC} (eV)	E_g^{OP} (eV)	LUMO (HOMO+ E_g^{OP})	HOMO (LUMO+ E_g^{OP})
T-IND (8)	0,81	-5,71	-0,92	-3,98	1,73	2,00	-3,74	-5,95
EHT-IND (11)	0,59	-5,45	-0,93	-3,93	1,52	1,73	-3,73	-5,65
DHT-IND (13)	0,56	-5,42	-0,89	-3,97	1,45	1,64	-3,78	-5,61

Fonte: O autor.

As simulações computacionais dos compostos **8**, **11** e **13** foram realizadas através de métodos semi-empíricos, usando a combinação geometria PM3 e estrutura eletrônica b3lyp/6-31+G(d,p). A Figura 3.20 representa as geometrias HOMO e LUMO do composto T-IND determinada com a mesma combinação.

Figura 3.20: Geometrias moleculares HOMO e LUMO da molécula T-IND (8).



Fonte: Prof. Dr. A. Camilo Jr.

A partir da Figura 3.20 pode-se afirmar que os tiofenos atuam na molécula como doadores de elétrons, pois sua geometria se destaca na região HOMO do composto T-IND.

Os cálculos dos *band gap* teóricos resultaram nos valores 2,16, 2,11 e 1,83 eV, para os compostos **8**, **11** e **13** respectivamente, sendo que a primeira transição HOMO → LUMO foi majoritária para todos os compostos.

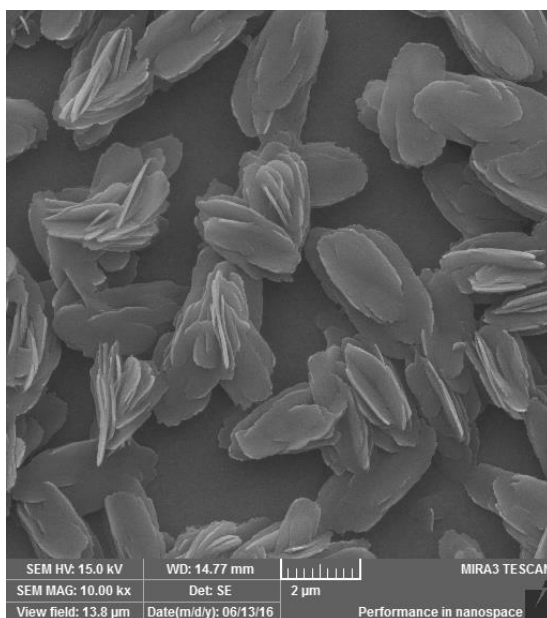
Apesar de os *band gap* teóricos apresentarem valores superiores aos *band gap* eletroquímico e óptico para os três compostos, observou-se a mesma tendência de diminuição dos valores à medida em que se adiciona unidades de tiofenos às moléculas. Deve-se pontuar aqui que as simulações dizem respeito a uma molécula, no vácuo. Efeitos de solvente e outras metodologias, para a determinação da estrutura eletrônica, deverão ser exploradas futuramente.

3.4.3 ANALISE DA MORFOLOGIA DOS FILMES DOS COMPOSTOS T-IND, EHT-IND E DHT-IND

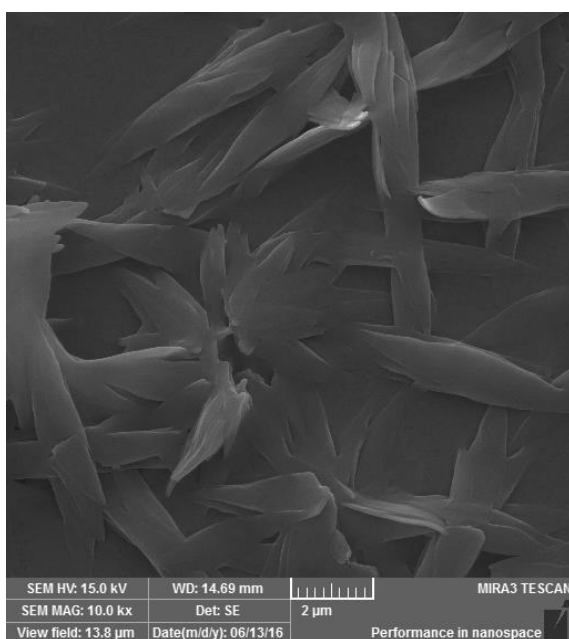
Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG), a morfologia de filmes formados sobre superfície de vidro

contendo ITO, foi analisada. Os filmes foram formados por *casting* após evaporação de clorofórmio. As Figuras 3.21-A, 3.21-B e 3.21-C exibem respectivamente as imagens dos filmes dos compostos **8**, **11** e **13** obtidas através de aumentos em 10 mil vezes.

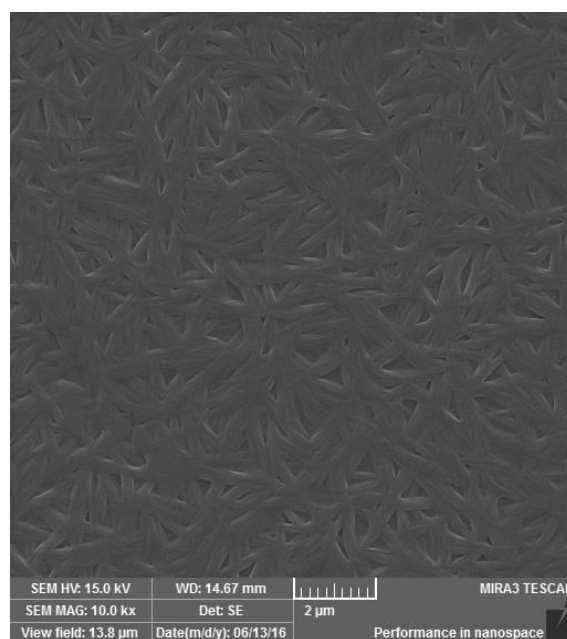
Figura 3.21: Imagens de MEV-FEG com aumento de 10 mil vezes dos filmes dos compostos
A) T-IND, B) EHT-IND e C) DHT-IND depositados por casting em superfície de ITO.



A



B



C

Fonte: O autor.

As imagens mostram a maior facilidade da molécula DHT-IND em dispor-se na forma de filmes. Na imagem da Figura 3.21-A, constata-se que a molécula T-IND dispõe-se na forma de lamelas, como folhas enfileiradas. Já as moléculas EHT-IND e DHT-IND registraram imagens na forma de emaranhados que se entrelaçam, de acordo com as Figuras 3.21-B e 3.21-C. Porém, o recobrimento do filme formado pelo composto DHT-IND, sobre a superfície, é maior.

A partir dessas imagens, pode-se dizer que a maior capacidade de disposição em filmes, por parte do composto **13**, se deve principalmente pela inclusão de uma quantidade maior de cadeias alifáticas.

3.4.4 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA MOLÉCULA CONJUGADA DHT-IND COMO CAMADA ATIVA DE DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

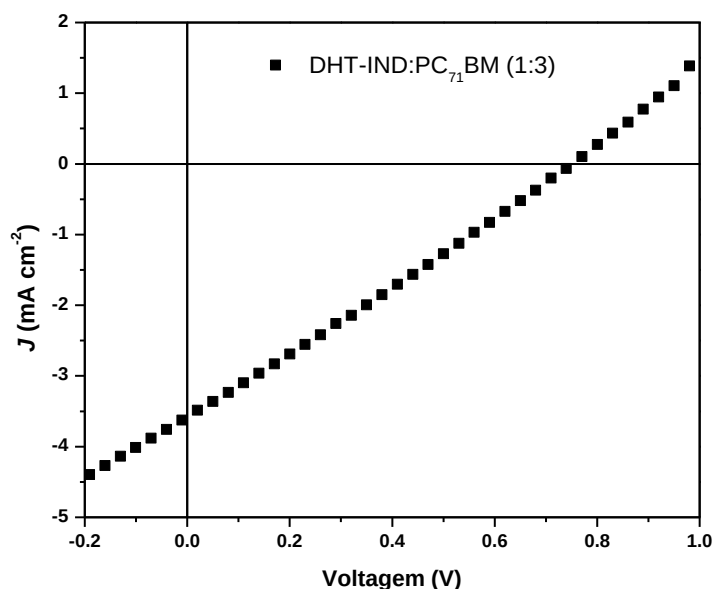
De acordo com os resultados das caracterizações e propriedades optoeletrônicas dos compostos preparados, o que apresentou melhores condições para aplicação na forma de camada ativa de dispositivos fotovoltaicos, foi o composto **13** DHT-IND.

Sendo assim, foram construídos OPV's do tipo **BHJ** (heterojunção) no qual a camada ativa compreende uma mistura do composto **13** com o fulereno PC₇₁BM (DHT-IND:PC₇₁BM), gerando uma camada do tipo doador-aceptor-doador : acceptor de elétrons.

De acordo com a descrição do item 3.3.3 deste capítulo, seguiu-se a arquitetura **Vidro/PEDOT:PSS/DHT-IND:PC₇₁BM/Ca/Al**. Para a construção de dispositivos de 1 mm². Utilizou-se, para deposição da camada ativa formada pela mistura DHT-IND:PC₇₁BM, uma fração correspondente a 1:3 do composto **13** e do fulereno, dissolvidos em clorofórmio.

Os parâmetros dos dispositivos foram investigados sob as condições padrão de iluminação AM1.5G. A Figura 3.22 revela a curva *J x V* obtida pela fotoconversão do OPV que apresentou os melhores resultados.

Figura 3.22: Curva $J \times V$ do dispositivo fotovoltaico de heterojunção construído com a mistura da molécula DHT-IND e PC₇₁BM na fração 1:3 como camada ativa.



Fonte: O autor.

Os parâmetros do OPV extraídos pela curva $J \times V$ resultante da fotoconversão foram: fator de preenchimento (FF) igual a 0,26 (ou 26%); voltagem de circuito aberto (V_{OC}) de 0,76 V, a densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) resultou em $-4,59 \text{ mA cm}^{-2}$, e a eficiência de conversão (η) foi de 0,7%.

Apesar da célula fotovoltaica ter sido construída com um material de boas propriedades optoeletrônicas, como baixo valor de *band gap* de 1,45 eV, e de ter apresentado um bom valor de J_{SC} ($-4,59 \text{ mA cm}^{-2}$), suficiente para se obter uma célula solar orgânica com no mínimo 1% de eficiência, a célula apresentou uma eficiência de conversão de apenas 0,7%.

Para uma célula apresentar bons resultados, seu fator de preenchimento deve ser de ao menos 40%. O FF do OPV construído foi de apenas 26%, sendo o parâmetro responsável pelo desempenho da célula fotovoltaica. Dois fatores podem ter contribuído para este baixo valor de FF: utilizar o modelo BHJ para a construção do dispositivo e utilizar a fração 1:3 dos compostos DHT-IND:PC₇₁BM na camada ativa. No primeiro caso, o fato de se tratar de um dispositivo de heterojunção exige a utilização do fulereno solúvel PCBM, que por se tratar de um material geometricamente volumoso, não capacita a formação de filmes regulares ao ser depositado como camada ativa. Com relação ao segundo caso, diferentemente do

que foi realizado, a fração dos compostos da camada ativa deveria favorecer a quantidade do composto **13**, que apresenta facilidade em formar filmes. Sendo assim, ao invés da fração 1:3 da mistura DHT-IND:PC₇₁BM, a fração a ser utilizada deveria ser de 3:1.

Os resultados do dispositivo fotovoltaico descrito neste capítulo, foram obtidos de um único teste, ao final do período de Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE), realizado na Universidade de Hasselt (Bélgica). Ele foi realizado de acordo com as medidas e montagem padrão que o grupo de pesquisa *Institute for Materials Research (IMO)* utiliza. Isto significa que novos testes podem levar a melhores resultados, ao se alterar alguns parâmetros durante o processo de construção da célula, como por exemplo testar diferentes temperaturas de annealing, alterar as quantidades das frações de DHT-IND e fulereno, ou até mesmo utilizar novas arquiteturas, como a de bicamada. O estudo das células fotovoltaicas com diferentes características inclui-se nos trabalhos que deverão ser avaliados futuramente.

3.5 CONCLUSÕES

Os compostos T-IND, BT-IND e DHT-IND foram obtidos de acordo com a estrutura proposta, como verificado pelas técnicas RMN¹H e MALDI-MS. O composto EHT-IND apresentou os prótons (no espectro de RMN¹H) de acordo com a estrutura proposta, porém, o espectro de massas MALDI-MS revelou que parte do produto obtido foi, possivelmente, com sua estrutura duplicada.

As propriedades ópticas e eletroquímicas das *small-molecules* apontaram que o aumento de unidades de tiofeno nas laterais da estrutura do IND resultou em compostos de menor *band gap* óptico e eletroquímico.

No espectro de UV-Vis, houve um deslocamento batocrômico conforme o aumento dos tiofenos. As emissões de fluorescência dos compostos EHT e DHT-IND resultaram em deslocamento de Stokes de 97 nm. Para o T-IND este deslocamento foi de 37 nm. Este aumento é causado pela diminuição da rigidez das moléculas conforme aumento de sua estrutura.

As voltametrias cíclicas resultaram no nível de energia HOMO mais estável para o composto com maior número de unidades de tiofenos. O valor de LUMO foi praticamente igual para os compostos, devido à mesma estrutura IND do acceptor de elétrons.

A morfologia dos filmes formados pelas SM uniformizou-se conforme o aumento das unidades de tiofeno na molécula e também conforme o aumento das cadeias alifáticas laterais.

O composto que apresentou as melhores propriedades ópticas e eletroquímicas, DHT-IND, teve seu desempenho como camada ativa de dispositivo fotovoltaico avaliado. O OPV de heterojunção construído com a fração 1:3 de DHT-IND e PC₇₁BM apresentou uma eficiência de 0,7%.

O fraco desempenho apresentado pela célula teve como principal responsável o baixo fator de preenchimento (26%), sendo que a eficiência da mesma pode ser melhorada ao se mudar certos parâmetros na construção da célula.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE FOTOCORRENTE PELO COPOLÍMERO PPV/DCN-PPV

4 CAPÍTULO 4

4.1 INTRODUÇÃO

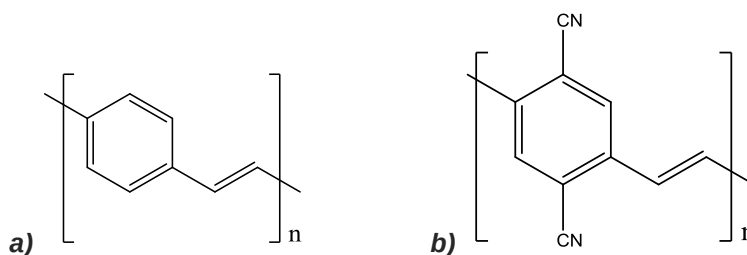
Desde a descoberta dos polímeros semicondutores, o poli-*p*-fenilenovinileno (PPV) (Figura 4.1-a) e seus derivados tem sido reportados em diferentes tipos de aplicações, como transistores orgânicos de efeito de campo (OFED), diodo orgânicos emissores de luz (OLED) ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Sua versatilidade de aplicação e de produção (pode ser obtido por rota química ou eletroquímica), aliados a reprodutibilidade, excelentes propriedades ópticas e eletroquímicas, e possibilidade de se obter derivados diversos (através da adição de grupos laterais tanto no anel aromático, quando nos carbonos vinílicos), faz do PPV um polímero de grande interesse na eletrônica orgânica.⁹⁴

Apesar das características citadas, o PPV e seus derivados tem sido substituídos pelos polímeros de baixo *band gap*, ou *Low-Band-Gap* (como foi descrito no Capítulo 1 deste trabalho), devido a mais baixa eficiência (apresenta um *band gap* de 2,5 eV) e menores estabilidades térmica e química.^{40,41,94}

De acordo com estudos teóricos e experimentais, a adição de grupos CN ao anel aromático da cadeia polimérica do PPV, originando DCN-PPV, cuja estrutura pode ser observada pela Figura 4.1-b, estabiliza seus níveis eletrônicos de energia HOMO e LUMO, obtendo-se um polímero de menor *band gap* (2,2 eV).⁴¹

Figura 4.1: Estrutura dos polímeros a) PPV e b) DCN-PPV.



Fonte: O Autor.

Um copolímero derivado do PPV, do tipo doador-aceptor de elétrons, foi desenvolvido por F. S. dos Santos e colaboradores (2016). Neste copolímero, blocos

de PPV encontram-se ligados a blocos de DCN-PPV, no qual este atua como componente aceptor de elétrons. O material, preparado e caracterizado por F. S. dos Santos, teve suas propriedades ópticas e eletrônicas avaliadas. O *band gap* apresentado pelo copolímero foi de 1,95 eV. Este valor é menor que o registrado pelos polímeros PPV e pelo DCN-PPV, comprovando que a estrutura *pull-push* formada na cadeia do copolímero pela alternância desses materiais, estabiliza seus níveis de energia.⁹⁴

Nesse capítulo foram avaliadas as propriedades relacionadas à geração de corrente, sob iluminação, pelo copolímero PPV/DCN-PPV preparado e caracterizado por F. S. dos Santos em seu trabalho de doutorado.⁹⁴

4.2 OBJETIVOS

Este capítulo tem por objetivo avaliar e comparar as fotocorrentes geradas pelo copolímero PPV/DCN-PPV e pelo polímero PPV, previamente preparadas e caracterizadas.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero PPV e o copolímero PPV/DCN-PPV foram preparados pela rota de Wessling, o qual consistiu na preparação de precursores solúveis, que posteriormente foram termicamente convertidos no polímero e no copolímero propostos, na superfície de um substrato de vidro contendo ITO.

Os polímeros foram formados na forma de filme, pela técnica de deposição *casting*, e posteriormente caracterizados por espectroscopia de infravermelho, absorção no UV-Visível, análise termogravimétrica e voltametria cíclica, de acordo com o trabalho publicado por F. S. dos Santos.⁹⁴

As análises da geração de fotocorrente pelos filmes de PPV e de DCN-PPV formados sobre o ITO, foram realizadas por experimentos fotoeletroquímicos. Utilizaram-se medidas cronoamperométricas em um potenciostato IVIUM Compact Stat, incorporado a um padrão ModuLight, pertencente ao grupo de pesquisa GGAETS, de responsabilidade do Prof. Dr. Jarem R. Garcia.

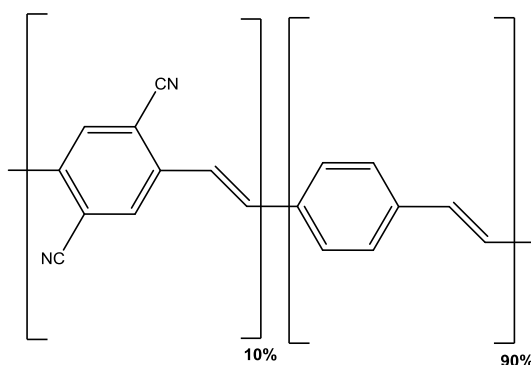
Para a realização das medidas, montou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, composta pelo substrato de vidro contendo ITO (no qual depositaram-se os filmes poliméricos), como eletrodo de trabalho, um pequeno cilindro de grafite como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Foi utilizada uma solução eletrolítica de $0,1 \text{ mol}^{-1}$ de perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvida em acetonitrila (AcCN) previamente seca por destilação. Os filmes foram irradiados através do ITO utilizando uma luz de LED de 140 mW de potência.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado anteriormente, os filmes poliméricos formados sobre a superfície de ITO foram devidamente caracterizados através das técnicas de FTIR, espectroscopia na região do UV-Vis, voltametria cíclica e análise termogravimétrica, os quais chegaram-se aos seguintes resultados:

- ❖ O copolímero PPV/DCN-PPV foi sintetizado na fração de 9:1 dos precursores poliméricos, apresentando a estrutura representada pela Figura 4.2.

Figura 4.2: Estrutura do copolímero DCN-PPV.



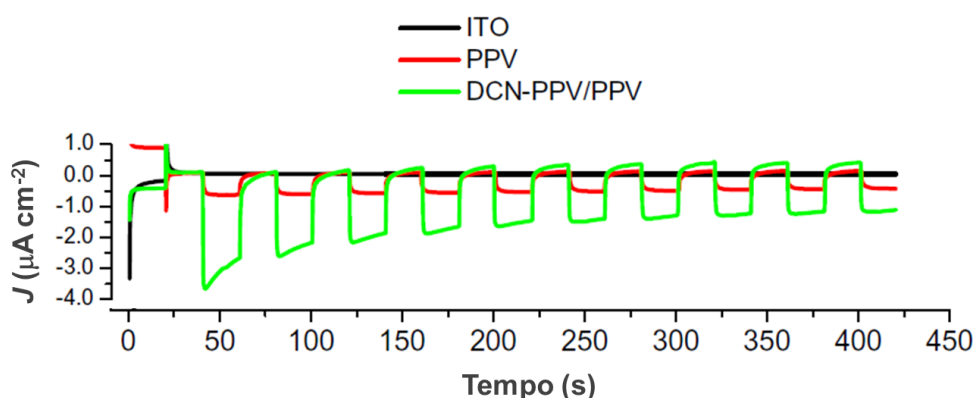
Fonte: O autor.

- ❖ As análises de UV-Vis e voltametria cíclica resultaram nos seguintes valores dos níveis eletrônicos de energia HOMO e LUMO do DCN-PPV: 5,25 eV e 3,30 eV , respectivamente, sendo que o band gap do mesmo foi de 1,95 eV.
- ❖ A adição de blocos de DCN-PPV no polímero PPV aumentou sua estabilidade térmica, como constatado por (TGA), que mostrou que o PPV degradou-se em, 282°C e o DCN-PPV iniciou sua degradação em 317°C, na presença de ar. Na presença de N₂, as degradações foram de 496°C e 499°C, respectivamente.

4.4.1 AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE FOTOCORRENTE PELO PPV E PELO COPOLÍMERO DCN-PPV

A Figura 4.3 ilustra o resultado obtido pela irradiação dos filmes poliméricos de PPV e DCN-PPV sobre ITO, nas condições reportadas no item 4.3 deste Capítulo.

Figura 4.3: Geração de fotocorrente pelos filmes poliméricos de PPV e DCN-PPV, depositados sobre ITO, ao receber irradiação de 140 mW de potência.



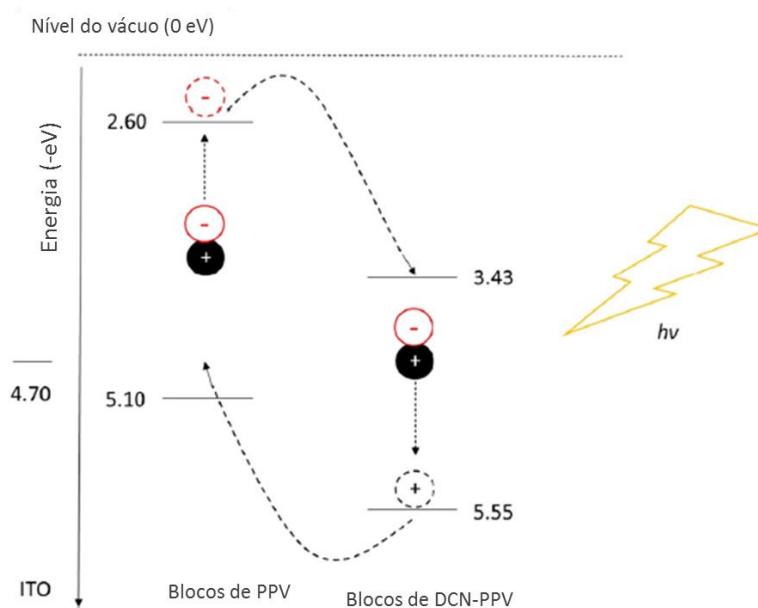
Fonte: O autor.

Ambos os filmes depositados por *casting*, sobre a superfície de ITO, apresentaram fotoatividade e geração de fotocorrente sob iluminação, e deixaram de apresentar na ausência de irradiação.

O filme de PPV apresentou fotocorrente constante no valor de $-1 \mu\text{A cm}^{-2}$ a cada condição de iluminação. Já o DCN-PPV, apresentou inicialmente (durante os primeiros 200 segundos) fotocorrente variando de -4 a $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$. Após este período, a geração da fotocorrente permaneceu constante no valor de $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A fotocorrente registrada pelo copolímero foi o dobro da registrada pelo PPV. Este fato é atribuído pela presença dos grupos CN, nos blocos de DCN-PPV presentes na cadeia do copolímero. Sua estrutura eletrônica favorece a separação do éxciton, levando a uma redução da recombinação de cargas e consequente aumento da corrente gerada por irradiação. A Figura 4.4 ilustra a separação do éxciton na cadeia do copolímero PPV/DCN-PPV.^{94,95}

Figura 4.4: Ilustração da separação de cargas no copolímero PPV-DCN-PPV.



Fonte: Santos, 2016.⁹⁴

Outra observação a respeito deste material é que a fotocorrente foi gerada na ausência de uma camada do transportador de buracos PEDOT:PSS, e sim, diretamente sobre o ITO. Ao se adicionar uma camada de material com afinidade por buracos, a separação de cargas será ainda mais favorecida.

As análises deste capítulo indicam que embora o PPV já tenha sido vastamente explorado, o copolímero formado por blocos de DCN-PPV na cadeia do PPV, é um material que apresenta potencial aplicação em camada ativa de dispositivos fotovoltaicos.

4.5 CONCLUSÕES

A formação de um copolímero na forma de filme, depositado sobre superfície de ITO, contendo a mistura de PPV e DCN-PPV em sua estrutura formou um semicondutor do tipo *pull-push*. O DCN-PPV atuou no copolímero como material aceptor de elétrons, favorecendo a separação e transporte das cargas geradas por irradiação, pois a fotocorrente gerada pelo copolímero PPV/DCN-PPV foi o dobro da gerada pelo PPV.

Isso ocorre principalmente pela estabilização do nível de energia LUMO do copolímero, pela presença de grupos CN nos blocos de DCN-PPV presentes no material semicondutor.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5 CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho foram preparados diferentes compostos orgânicos cujas propriedades foto-físicas e eletroquímicas foram avaliadas a fim de se investigar a possibilidade de aplicação dos compostos em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.

O composto preparado no Capítulo 2, BID-NB, foi caracterizado com sucesso. A molécula, composta por uma unidade de 1,8-naftalimida (cromóforo de excelente absorção de luz) ligada covalentemente a uma benzonitrila, foi projetada de forma a se preparar um material semiconductor de características diferentes dos semicondutores orgânicos convencionais: a presença de uma benzonitrila na posição N- da naftalimida teve por objetivos: estabilizar os níveis HOMO/LUMO (devido a presença do grupo CN) e manter a transparência da molécula (ao evitar adicionar compostos elétrons doadores nas posições C-4 ou C-5 do cromóforo). As propriedades ópticas e eletroquímicas, assim como os valores de band gap apresentados pela molécula, foram equivalentes às apresentadas pela 1,8-naftalimida, porém sua emissão de fluorescência foi parcialmente suprimida pela presença da benzonitrila ligada à posição N- da unidade do cromóforo. Este fato levou à conclusão de que o material preparado apresentou boa absorção, mas pouca perda de energia por fluorescência, o que pode causar no composto um aumento na efetividade da separação e transferência de cargas durante o processo fotovoltaico. Com relação à morfologia, o composto BID-NB apresentou melhores propriedades quando depositados em substratos em comparação com a 1,8-naftalimida, que não formou filmes pois espalha-se sobre o substrato na forma de cristais. Apesar de gerar agregados na forma de “ilhas” sobre a superfície, este composto apresentou uma tendência a formar filmes e espalhar-se sobre o substrato. Os dispositivos fotovoltaicos formados com o BID-NB como camada ativa, na forma de bicamada, apresentaram eficiências de conversão (PCE) de até 0,9%. O OPV que resultou em tal eficiência contou com o fullereno C70 e do aditivo diiodooctano na deposição da camada ativa. Apesar de baixo em relação às recentes eficiências atingidas pelos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, que chegam

a 11%, o PCE foi representativo devido a simplicidade, transparência, baixo custo e facilidade de obtenção do composto que incorpora a camada ativa, o BID-NB.

O compostos conjugados descritos no **Capítulo 3** foram os derivados do corante índigo. A reação do índigo com cloreto de 2-acetiltiofeno, levou à síntese da primeira small molecule (T-IND), por condensação. A adição de novas unidades de tiofeno na estrutura do IND gerou os compostos EHT-IND e DHT-IND, que foram devidamente caracterizados após as reações. O composto DHT-IND, que contém três unidades de tiofeno em cada lateral da estrutura IND, foi o que apresentou as propriedades ópticas e eletroquímicas mais atrativas para aplicação em dispositivo fotovoltaico orgânico. A morfologia deste composto, quando depositado na forma de filme sobre superfície transparente, apresentou um formato uniforme, o que levou tal composto a ser aplicado na forma de camada ativa de OPV. O dispositivo fotovoltaico construído com o composto DHT-IND foi no formato BHJ, e apresentou a seguinte arquitetura: VIDRO/PEDOT:PSS/DHT-IND:PC₇₁BM/Ca/Al. A deposição da camada ativa na fração de 1:3 dos compostos DHT-IND e fulereno, resultou em um OPV de 0,7% de eficiência. Considerando-se tratar de um composto conjugado de baixo valor de band gap, o OPV construído apresentou um desempenho abaixo da expectativa. De acordo com os resultados, o fator de preenchimento de baixo valor foi o principal responsável, já que o fulereno utilizado é bastante volumoso, o que pode ter prejudicado a uniformidade do filme da camada ativa.

O **Capítulo 4** relatou a geração de fotocorrente do copolímero PPV/DCN-PPV formado por blocos de DCN-PPV e blocos de PPV (1:10). A capacidade de geração de fotocorrente do copolímero, e também do polímero PPV, foram avaliadas por cronoamperometria. A irradiação da luz de LED, de 140 mW de potência, sobre um substrato de vidro contendo ITO e uma camada dos compostos resultou em uma curva de J ($\mu\text{A cm}^{-2}$) X T (s). O copolímero gerou fotocorrente de $-2 \mu\text{A cm}^{-2}$, com magnitude duas vezes maior que a gerada pelo PPV. Este fato leva a conclusão de que a cadeia do copolímero apresentou característica de um material doador-aceptor de elétrons, pois a presença de grupos CN nos blocos de DCN-PPV estabilizou o nível de energia LUMO, favorecendo a separação e o transporte de cargas geradas por fotoindução.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os trabalhos experimentais relatados nos Capítulos 1, 2 e 3 desta Tese podem ainda ser vastamente investigados e ter estudos mais aprofundados. No caso do composto BID-NB, do **Capítulo 2**, pode-se testar a alteração da cadeia alifática, presente entre a unidade de naftalimida e benzonitrila, por uma cadeia insaturada, diminuindo a distancia entre as moléculas, e correlacionando-as por conjugação. Vale a pena também testar dispositivos de diferentes arquiteturas para este composto. Os estudos morfológicos de formação de filmes utilizando diferentes técnicas e solventes também são importantes para a conclusão deste trabalho. Os resultados envolvendo o uso deste material como semicondutor foram organizados na forma de patente, depositada pela UEPG em julho/2016. Um artigo científico está em fase de finalização para submissão.

Já para os dispositivos contendo o composto DHT-IND, relatado no **Capítulo 3**, pode-se testar a construção de OPV's de diferentes arquiteturas, como em bicamada, ou então testar diferentes frações do composto e de fulereno da arquitetura BHJ, a fim uniformizar o filme da camada ativa. O estudo da avaliação tratamentos térmicos e adição de aditivos, são também importantes parâmetros a serem avaliados a fim de se obter dispositivos de maiores eficiências. Outro estudo que pode ser aprofundando com relação aos derivados IND, é a adição de cadeias alifáticas (que conferem solubilidade) aos anéis aromáticos da molécula, ou então a adição de unidades de diferentes componentes doadores de elétrons à sua lateral. Um artigo científico sobre os resultados obtidos pelos derivados do índigo está sendo descritos para submissão.

Com relação ao copolímero PPV/DCN-PPV, relatado no **Capítulo 4**, apesar de se tratar de um derivado do PPV (polímero semicondutor extensamente relatado em artigos científicos), vale a pena testar suas propriedades fotovoltaicas na forma de camada ativa de OPV. Pode-se testar também o aumento da fração de DCN-PPV na cadeia, assim como a adição de outros doadores e/ou aceptores de elétrons, formando copolímeros com estruturas do tipo D-A-D'-A', por exemplo. Os resultados da preparação, caracterização e avaliação da geração de fotocorrente pelo DCN-PPV, foram divulgados na forma de artigo científico, publicado no periódico: Journal of Solid State Electrochemistry.⁹⁴

REFERÊNCIAS

1. Grätzel, M. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **365**, 993–1005 (2007).
2. Service, R. F. Is It Time to Shoot for the Sun? *Science* (80-.). **309**, 548–551 (2005).
3. Glasnović, Z., Rogošić, M. & Margeta, J. A model for optimal sizing of solar thermal hydroelectric power plant. *Sol. Energy* **85**, 794–807 (2011).
4. Shaahid, S. M. Review of research on autonomous wind farms and solar parks and their feasibility for commercial loads in hot regions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 3877–3887 (2011).
5. El Chaar, L., Lamont, L. A. & El Zein, N. Review of photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 2165–2175 (2011).
6. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **4**, 145–153 (2003).
7. Chua, L.-L. *et al.* General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **434**, 194–199 (2005).
8. Dominey, R. N., Lewis, N. S., Bruce, J. A., Bookbinder, D. C. & Wrighton, M. S. Improvement of photoelectrochemical hydrogen generation by surface modification of p-type silicon semiconductor photocathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 467–482 (1982).
9. <http://solarcellcentral.com/solar_page.html> Acesso em 01 de agosto de 2016 às 20:00.
10. <www.portal-energia.com/wp-content/uploads/thumbs/lista-eficiencias-paineis-solares-fotovoltaicos.jpg> Acesso em 15 de junho de 2015 as 15:30.
11. Jean, J., Brown, P. R., Jaffe, R. L., Buonassisi, T. & Bulovic, V. Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1200–1219 (2015).
12. Law, D. C. *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells Future technology pathways of terrestrial III – V multijunction solar cells for concentrator photovoltaic systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1314–1318 (2010).
13. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
14. Mulligan, C. J. *et al.* A projection of commercial-scale organic photovoltaic module costs. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 9–17 (2014).
15. Krebs, F. C., Espinosa, N., Hösel, M., Søndergaard, R. R. & Jørgensen, M. 25th Anniversary Article: Rise to Power – OPV-Based Solar Parks. *Adv. Mater.* **26**, 29–39 (2014).
16. Espinosa, N. *et al.* OPV for mobile applications: an evaluation of roll-to-roll processed indium and silver free polymer solar cells through analysis of life cycle{,} cost and layer quality using inline optical and functional inspection tools. *J. Mater. Chem. A* **1**, 7037–7049 (2013).
17. Lunt, R. R. & Bulovic, V. Transparent, near-infrared organic photovoltaic solar cells for window and energy-scavenging applications. *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011).
18. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).

19. Fincher, C. R. *et al.* Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene. *Solid State Commun.* **27**, 489–494 (1978).
20. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/> Acesso em 17 de junho de 2016 as 18:00.
21. Houk, K. N. Frontier molecular orbital theory of cycloaddition reactions. *Acc. Chem. Res.* **8**, 361–369 (1975).
22. Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.* **14**, 99–117 (2002).
23. Glogauer, A. Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno. *Dissertação Mestrado, Departamento de Química, UFPR, Curitiba.* (2004).
24. Canestraro, C. D. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. *Tese Doutorado em Física, Univ. Fed. do Paraná, Curitiba - PR.* 197 (2010).
25. Leger, J. M. Electrochemical Doping and the Optical Properties of Light-Emitting Polymer Materials and Devices. *Diss. Physics, Univ. Califórnia, St. Cruz - CA.* 175 (2005).
26. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
27. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* (80-.). **258**, 1474–1476 (1992).
28. Espinosa, N., Hosel, M., Angmo, D. & Krebs, F. C. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy Environ. Sci.* **5**, 5117–5132 (2012).
29. Nicholson, P. G. & Castro, F. A. Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization. *Nanotechnology* **21**, 492001 (2010).
30. Takahashi, Y., Iijima, M., Inagawa, K. & Itoh, A. Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 2253 (1987).
31. Roncali, J., Leriche, P. & Blanchard, P. Molecular Materials for Organic Photovoltaics : Small is Beautiful. 3821–3838 (2014).
32. Chen, Y., Wan, X. & Long, G. High Performance Photovoltaic Applications Using Solution-Processed Small Molecules. (2013).
33. Thompson, B. C. & Frechet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 58–77 (2008).
34. Bird, R. E., Hulstrom, R. L. & Lewis, L. J. Terrestrial solar spectral data sets. *Sol. Energy* **30**, 563–573 (1983).
35. Hulstrom, R., Bird, R. & Riordan, C. Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions. *Sol. Cells* **15**, 365–391 (1985).
36. Xu, T. & Yu, L. How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells. *Mater. Today* **17**, 11–15 (2014).
37. Schlenker, C. W. & Thompson, M. E. The molecular nature of photovoltage losses in organic solar cells. *Chem. Commun.* **47**, 3702–3716 (2011).
38. O'Regan, B. & Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737–740 (1991).

39. Chang, Y. J. & Chow, T. J. Dye-sensitized solar cell utilizing organic dyads containing triarylene conjugates. *Tetrahedron* **65**, 4726–4734 (2009).
40. Dittmer, I. J. & Petri, K. Photovoltaic Properties of MEH-PPV / PPEI blend devices. *Synth. Met.* **102**, 879–880 (1999).
41. Alévêque, O. *et al.* Star-shaped conjugated systems derived from dithiafulvenyl-derivatized triphenylamines as active materials for organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 1170–1174 (2008).
42. Garcia, J. R., Peres, L. O., Fernandes, M. R., Gruber, J. & Nart, F. C. One-step electrochemical synthesis of pure poly(2,5-dicyano-p- phenylenevinylene) films. *J. Solid State Electrochem.* **8**, 122–126 (2004).
43. Scharber, M. C. & Sariciftci, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1929–1940 (2013).
44. Lee, B., Seshadri, V. & Sotzing, G. A. Poly(thieno[3,4-b]thiophene)–Poly(styrene sulfonate): A Low Band Gap, Water Dispersible Conjugated Polymer. *Langmuir* **21**, 10797–10802 (2005).
45. De Abreu Alves, M. R., Calado, H. D. R., Matencio, T. & Donnici, C. L. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: Síntese e aplicações. *Quim. Nova* **33**, 2165–2175 (2010).
46. Zhou, H., Yang, L. & You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **45**, 607–632 (2012).
47. Affinito, J., Martin, P., Gross, M., Coronado, C. & Greenwell, E. 22nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application. *Thin Solid Films* **270**, 43–48 (1995).
48. Li, N., Lassiter, B. E., Lunt, R. R., Wei, G. & Forrest, S. R. Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009).
49. Sun, Y. *et al.* Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat Mater* **11**, 44–48 (2012).
50. Kyaw, A. K. K. *et al.* Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Adv. Mater.* **25**, 2397–402 (2013).
51. Izawa, S., Hashimoto, K., Tajima, K. Efficient charge generation and collection in organic solar cells based on low band gap dyad molecules. *Chem. Commun.* **47**, 6365–6367 (2011).
52. Chang, Y. J. & Chow, T. J. Triaryl linked donor acceptor dyads for high-performance dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron* **65**, 9626–9632 (2009).
53. Lin, L. Y. *et al.* A low-energy-gap organic dye for high-performance small-molecule organic solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15822–15825 (2011).
54. Coughlin, J. E., Henson, Z. B., Welch, G. C. & Bazan, G. C. Design and Synthesis of Molecular Donors for Solution-Processed High-Efficiency Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **47**, 257–270 (2014).
55. Blunt, M. O. *et al.* Guest-induced growth of a surface-based supramolecular bilayer. *Nat Chem* **3**, 74–78 (2011).
56. Nodari, F. M. & Roman, L. S. Propriedades Opto-Elétricas De. *Diss. Mestr.* 95 (2005).
57. Kudrjasova, J. *et al.* Direct arylation as a versatile tool towards thiazolo[5,4-d]thiazole-based

- semiconducting materials. *Org. Biomol. Chem.* **12**, 4663–72 (2014).
58. Kan, B. *et al.* Solution-Processed Organic Solar Cells Based on Dialkylthiol-Substituted Benzodithiophene Unit with Efficiency near 10%. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15529–15532 (2014).
 59. Teixeira, Róbson R., Barbora, L. C. A. Reações de acoplamento cruzado de organossilanos catalisadas por paládio: Aspectos históricos, sintéticos e mecanísticos. *Quim. Nova* **30**, 1704–1720 (2007).
 60. Duncton, M. a. J. & Pattenden, G. The intramolecular Stille reaction. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1235–1246 (1999). doi:10.1039/a808261h
 61. Métay, E., Hu, Q. & Negishi, E. Highly Efficient and Selective Synthesis of Conjugated Triynes and Higher Oligoynes of Biological and Materials Chemical Interest via Palladium-Catalyzed Alkynyl-Alkenyl Coupling(). *Organic letters* **8**, 5773–5776 (2006).
 62. Nishizawa, T., Lim, H. K., Tajima, K. & Hashimoto, K. Efficient dyad-based organic solar cells with a highly crystalline donor group. *Chem. Commun. (Camb)*. **1**, 2469–71 (2009).
 63. Bhattacharya, S., Chowdhury, J. & Ganguly, T. Nature of charge separation and recombination processes within an organic dyad having short spacer. *J. Lumin.* **130**, 1924–1934 (2010).
 64. Gan, J. *et al.* Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene–naphthalimides dyads. *J. Organomet. Chem.* **645**, 168–175 (2002).
 65. Guo, J. *et al.* Structure and dynamics correlations of photoinduced charge separation in rigid conjugated linear donor–acceptor dyads towards photovoltaic applications. *New J. Chem.* **33**, 1497 (2009).
 66. Kondratenko, M., Moiseev, A. G. & Perepichka, D. F. New stable donor–acceptor dyads for molecular electronics. *J. Mater. Chem.* **21**, 1470 (2011).
 67. Li, S.-B. *et al.* Theoretical design and characterization of pyridalthiadiazole-based chromophores with fast charge transfer at donor/acceptor interface toward small molecule organic photovoltaics. *RSC Adv.* **5**, 29401–29411 (2015).
 68. Zhang, J. *et al.* 1,8-Naphthalimide-Based Planar Small Molecular Acceptor for Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 5475–5483 (2016).
 69. Gudeika, D. *et al.* Electron-transporting naphthalimide-substituted derivatives of fluorene. *Dye. Pigment.* **99**, 895–902 (2013).
 70. Gudeika, D. *et al.* New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach. *Dye. Pigment.* **106**, 58–70 (2014).
 71. Zhengneng, J. *et al.* Synthesis and fluorescence property of some novel 1,8-naphthalimide derivatives containing a thiophene ring at the C-4 position. *Dye. Pigment.* **96**, 204–210 (2013).
 72. Klider, K. C. C. W. S., Santos, F. S., Péres, L. O., Wohnrath, K. & Garcia, J. R. Electrochemical Synthesis of the Copolymer Poly(2-methoxy-5-bromo- p -phenylenevinylene)/(2,5-dicyano- p -phenylenevinylene) (MB-PPV/DCN-PPV): Tuning Properties. *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 572–578 (2014).
 73. Edgar, K. J. & Falling, S. N. An efficient and selective method for the preparation of iodophenols. *J. Org. Chem.* **55**, 5287–5291 (1990).

74. Kometani, T., Watt, D. S., Ji, T. & Fitz, T. An improved procedure for the iodination of phenols using sodium iodide and tert-butyl hypochlorite. *J. Org. Chem.* **50**, 5384–5387 (1985).
75. Pasha, M. A. & Myint, Y. Y. Acid-Catalysed Selective Monoiodination of Electron-Rich Arenes by Alkali Metal Iodides. *Synth. Commun.* **34**, 2829–2833 (2004).
76. Friedman, L. & Shechter, H. Dimethylformamide as a Useful Solvent in Preparing Nitriles from Aryl Halides and Cuprous Cyanide; Improved Isolation Techniques^{1a}. *J. Org. Chem.* **26**, 2522–2524 (1961).
77. Attanasi, O. A., Mele, G., Filippone, P., Mazzetto, S. E. & Vasapollo, G. Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines. *Arkivoc* **VIII**, 69–84 (2009).
78. Mazzetto, S. E., Lomonaco, D. & Mele, G. Oleo da castanha de caju: Oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Quim. Nova* **32**, 732–741 (2009).
79. MOPAC2016. [http openMOPAC. <HTTP://OpenMOPAC.net/>](http://openMOPAC.net/), Version 16.057L, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA; Acessado em 15 de junho de 2016.
80. Schmidt, M. W. *et al.* General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347–1363 (1993).
81. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. & Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*. (Brooks/Cole, 2009).
82. Fulmer, G. R. *et al.* NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
83. Ledwon, P. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of novel, donor-acceptor pyrrole derivatives with 1,8-naphthalimide units and their polymers. *Electrochim. Acta* **128**, 420–429 (2014).
84. Ponomarenko, S. A. *et al.* Design of donor-acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics. *Faraday Discuss.* **174**, 313–339 (2014).
85. Liu, Q. *et al.* Improved open-circuit voltage of benzodithiophene based polymer solar cells using bulky terthiophene side group. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **138**, 26–34 (2015).
86. Barooah, N., Tamuly, C. & Baruah, J. Synthesis, characterisation of few N-substituted 1, 8-naphthalimide derivatives and their copper (II) complexes. *J. Chem. Sci.* **117**, 117–122 (2005).
87. Bredas, J. L., Silbey, R., Boudreaux, D. S. & Chance, R. R. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6555–6559 (1983).
88. Bundgaard, E. & Krebs, F. C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 954–985 (2007).
89. He, B. *et al.* New form of an old natural dye: Bay-annulated indigo (BAI) as an excellent electron accepting unit for high performance organic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15093–15101 (2014).
90. Fallon, K. J. *et al.* A Nature-Inspired Conjugated Polymer for High Performance Transistors and Solar Cells. *Macromolecules* **48**, 5148–5154 (2015).

91. Guo, X. *et al.* Bithiophene-imide-based polymeric semiconductors for field-effect transistors: Synthesis, structure-property correlations, charge carrier polarity, and device stability. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1405–1418 (2011).
92. Pan, Z. *et al.* Self-Assembled π -Extended Condensed Benzothiophene Nanoribbons for Field-Effect Transistors. *Chem. – A Eur. J.* **19**, 9771–9774 (2013).
93. Seixas De Melo, J. *et al.* Photophysics of an indigo derivative (keto and leuco structures) with singular properties. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13653–13661 (2006).
94. Santos, F. S. dos *et al.* Evaluation of the photocurrent value for poly(2,5-dicyano- p -phenylene-vinylene)-co-(p-phenylene-vinylene) (DCN-PPV/PPV). *J. Solid State Electrochem.* (2016). doi:10.1007/s10008-016-3217-4
95. Garcia, J. R., Gehlen, M. H., Oliveira, H. P. M. de & Nart, F. C. Time resolved emission spectroscopy of poly(2,5-dicyano-p-phenylene-vinylene) films. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 1306–1310 (2008).