UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JULIANA RIBEIRO CORDEIRO

**Síntese de materiais orgânicos conjugados com
baixa E_{gap} para aplicação em células solares,
magnetoresistores e narizes eletrônicos**

Versão Corrigida da Tese Defendida

São Paulo

Data de Depósito na SPG:

22/07/2014

JULIANA RIBEIRO CORDEIRO

**Síntese de materiais orgânicos conjugados com
baixa E_{gap} para aplicação em células solares,
magnetoresistores e narizes eletrônicos**

**Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química
(Química Orgânica)**

Orientador: Prof. Dr. Jonas Gruber

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

C794s Cordeiro, Juliana Ribeiro
Síntese de materiais orgânicos conjugados com baixa E_{gap}
para aplicação em células solares, magnetorresistores e narizes
eletrônicos / Juliana Ribeiro Cordeiro. -- São Paulo, 2014.
471p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gruber, Jonas

1. Polímeros : Condutor 2. Polímeros : Propriedade óptica I.
T. II. Gruber, Jonas, orientador.

547.84 CDD

Juliana Ribeiro Cordeiro

Síntese de materiais orgânicos conjugados com baixa E_{gap} para aplicação em células solares, magnetorresistores e narizes eletrônicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química (Química Orgânica)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

***Aos meus pais, Clemildes e Moacir, pelo imenso amor, confiança
e total dedicação à minha formação***

***Aos meus irmãos, Moacir e Sabrina, pelo imenso amor, carinho
e eterna amizade***

Ao Luís Felipe Guerretta, pelo imenso amor, apoio e companheirismo

Agradecimentos

Agradecimentos

- A Deus, por ter me proporcionado todas as condições necessárias à realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Jonas Gruber, pela orientação, confiança e amizade;
- Ao Prof. Dr. Guillermo Bazan, pela orientação, confiança e oportunidade;
- Ao Prof. Dr. Luiz H. Catalani, por ter disponibilizado seu laboratório para as análises de GPC;
- Ao Prof. Dr. Hermi F. de Brito, por ter disponibilizado seu laboratório para as análises de luminescência;
- Aos Profs. Drs. Paulo R. Olivato, Susana I. C. de Torresi e Roberto M. Torresi, por terem disponibilizado seus laboratórios para as análises de UV-VIS;
- Ao Prof. Dr. Gregório C. T. Ceccantini, pelo fornecimento de amostras de madeira;
- À Prof. Dra. Claudia L. M. Forjaz e ao MSc. Fernando S. Lobo, pela colaboração no estudo da fisiologia do exercício;
- Aos Profs. Drs. Marcelo N. P. Carreño, Marco I. A. Chávez e Gustavo P. Rehder, pelo fornecimento dos eletrodos interdigitados;
- Aos Profs. Drs. Ivo A. Hümmelgen e Michelle S. Meruvia, pela colaboração no estudo de magnetorresistência;
- À Profa. Dra. Ana F. Nogueira, pela colaboração na aplicação de materiais em células solares;

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Thuc-Quyen Nguyen, pela colaboração no estudo fotovoltaico de materiais;
- Ao Prof. Dr. Alan Heeger, pela colaboração na síntese de fortes aceptores;
- À Profa. Dra. Lucimara S. Roman, pela colaboração no estudo fotovoltaico;
- Aos Profs. Drs. Hans Viertler e Vera L. Pardini, pela ajuda e agradável convivência;
- A Thomas van der Poll, por toda a ajuda no trabalho de síntese realizado na UCSB;
- À Alliny F. Naves, pelas análises de GPC;
- Ao Leonardo Ventura, pelo desenvolvimento do sistema de medidas utilizado;
- Ao pós-graduando Bruno Barros e aos alunos de iniciação científica Ana Tavares e Rafael Rodrigues, pelo estudo magnetorresistivo de materiais;
- Aos doutorandos João Alves e Flávio Freitas, pela ajuda na aplicação de materiais em células solares;
- Ao doutorando Mark Burgers e ao Dr. Vinay Gupta, pela aplicação de materiais em dispositivos fotovoltaicos;
- Ao Dr. Zachary Henson, pela organização do encontro realizado na UCSB;
- Aos colegas Profa. Dra. Rosamaria W. C. Li, Elaine Y. Yamauchi, Carlos H. A. Esteves, Wanderson S. R. Teixeira, Ana T. S. Semeano, Bárbara F. Medrado, Bruna R. Vieira, Gustavo Simões, Tânia I. S. Carvalho, Douglas R. Bernardo, Luciana T. Caraça, Pedro M. V. Gomes, Bruna R. Espinoza, Renata Lippi, Fernando C. Miranda,

Agradecimentos

Wellington Gonçalves, Ricardo Curilazo, Daniel C. Iwakura e Cássio R. Gatti pela ajuda, agradável convivência e companheirismo no laboratório;

- Às minhas queridas amigas Evelyn Schevciw, Maiara Salles e Ana Tahira, por todo o apoio e amizade;

- Aos técnicos Nilza Xavier, Suzana Cirino, Inocência Oliveira, Arthur Correia e Francisco Azevedo, pelos auxílios prestados;

- A todos os funcionários da Central Analítica, pelas análises de caracterização realizadas;

- Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação;

- À Simone Zaccarias, pela correção do manuscrito;

- À CAPES, pela bolsa concedida para o período de pesquisa no exterior;

- Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Resumo

Cordeiro, J. R. Síntese de materiais orgânicos conjugados com baixa E_{gap} para aplicação em células solares, magnetorresistores e narizes eletrônicos. 2014. 471 p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os objetivos do presente trabalho consistem na síntese de dois polímeros – poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-*alt*-9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV-*alt*-PDO27FV) e poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV-*alt*-PDOPPV) – cinco oligômeros – 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF); 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno (BFB); 4-(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB); 1,2-bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) e 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno) (FFF) – e três *small molecules* – 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT); 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol])-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) e 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]ditiofen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-bis(il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol) (J2) – seguida da aplicação desses materiais em dispositivos fotovoltaicos e magnetorresistivos e em sensores de gás.

Os polímeros e oligômeros preparados são derivados de poli(*p*-fenilenovinileno) e contêm unidades de fluoreno e/ou 2,1,3-benzotiadiazol, tendo sido empregada, na etapa final de cada síntese, reação de Wittig visando ao acoplamento e à formação das duplas vinilênicas.

As *small molecules*, preparadas por meio de sucessivas formações de organo-estannanos e reações de Stille, também foram sintetizadas com sucesso e em rendimentos apreciáveis. A espécie J2 não foi preparada com sucesso, obtendo-se, em

Resumo

contrapartida, um análogo dessa molécula, que foi devidamente isolado e caracterizado.

No que tange à aplicação dos materiais em dispositivos fotovoltaicos, os resultados até então obtidos mostraram-se inconclusivos, sendo digno de nota, no entanto, que o estudo continua sendo conduzido por colaboradores.

O trabalho de aplicação dos materiais em dispositivos magnetorresistivos apresentou resultados interessantes para os oligômeros FBF, BFB, FFF e FF, visto que dispositivos fabricados a partir das referidas espécies mostraram variação em seus valores de corrente elétrica quando submetidos a campo magnético de 200 mT.

Por fim, foram desenvolvidos narizes eletrônicos com duas finalidades distintas: (a) identificação de diferentes espécies de madeira de interesse ambiental e (b) estudo da influência da atividade física no indivíduo por meio da análise do suor. Os sensores de gás foram preparados por meio da deposição de finos filmes de materiais orgânicos conjugados dopados sobre a superfície de eletrodos interdigitados.

No estudo acerca da identificação de espécies de madeira, a análise de *leave-one-out* revelou 100 % de taxa de acerto na diferenciação entre as espécies angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha.

O estudo da influência da atividade física no indivíduo também se mostrou promissor na medida em que identificou os diferentes estágios do exercício físico com taxa de acerto de 93 %, também definida pela técnica estatística de *leave-one-out*.

Palavras-chave: poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPVs), narizes eletrônicos, sensores de gás, magnetorresistência orgânica (OMAR), *small molecules*, baixa E_{gap} , madeiras, fisiologia do exercício.

Abstract

Cordeiro, J. R. **Synthesis of organic conjugated materials with low bandgap for application in solar cells, magnetoresistors and electronic noses. 2014. 471 p. Ph. D. Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.**

The present work consists on the synthesis of two polymers – poly(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-ylenevinylene-*alt*-9,9-*n*-dioctyl-2,7-fluorenylenevinylene) (PBTDV-*alt*-PDO27FV) and poly[4,7-(2,1,3-benzothiadiazole-ylene)-*alt*-(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylenevinylene)] (PBTDV-*alt*-PDOPPV) – five oligomers – 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene-2-yl)vinyl)2,1,3-benzothiadiazole (FBF); 2,7-bis(2-(2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)vinyl)9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene (BFB); 4-(2-(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene-2-yl)vinyl)2,1,3-benzothiadiazole (FB); 1,2-bis(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene)2-vinylene (FF) and 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene)2,7-bis(vinylene)bis(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluorene) (FFF) – and three *small molecules* – 7,7'-(4,4-bis(2-ethyl-hexyl)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2'-thiophene-2'-thiazole]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (G37FBT); 7,7'-(4,4-bis(2-ethyl-hexyl)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutyl-[5',2'-dithiazole]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (J1) and 7,7'-(4,4-bis(2-ethyl-hexyl)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl)bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-bis(yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole) (J2) – followed by the application of such materials in organic photovoltaics (OPV), magnetoresistive devices and gas sensors.

The polymers and oligomers are all poli(*p*-phenylenevinylene)s derivatives containing 2,1,3-benzothiadiazole and/or substituted fluorene units in the main chain. Those materials' preparation comprises a coupling Wittig reaction as the key step, through which the vinylenic bonds are formed.

The small molecules mentioned above were synthesized by successive organostannane preparations followed by cross-coupling Stille reactions, leading to the target-compounds in considerably high yields. Although the route is a very useful

Abstract

methodology for synthesizing organic conjugated small molecules, J2 was not successfully prepared. The reaction led to a J2 analogue instead, that was properly isolated and characterized.

The application of the cited materials in organic photovoltaics (OPVs) is still in progress, since the study has shown inconclusive results so far.

The study of the organic magnetoresistive properties of the synthesized materials has led to interesting results for the oligomers FBF, BFB, FFF and FF. The devices containing those compounds in their active layers presented considerable variations in their electric current values when submitted to a magnetic field of 150 mT magnitude.

Finally, electronic noses for two different applications were developed: (a) the identification of wood species that can be easily mistaken and (b) the study of exercise physiology through analyses of sweat samples. The gas sensors were prepared by the deposition of doped organic conjugated materials thin films onto the surface of interdigitated electrodes.

The study on the differentiation of several species of wood showed 100 % rate of hits determined by leave-one-out statistics analysis.

The study on the exercise physiology was also promising since it allowed the identification of the three different stages of the physical exercise with a 93 % rate of hits, also determined by leave-one-out methods. Thus, both studies suggest that the electronic nose can be a powerful tool to study many different targets in which the release of volatile compounds is involved.

Keyword: poly(*p*-phenylenevinylene)s (PPVs), electronic noses, gas sensors, organic magnetoresistance (OMAR), small molecules, low E_{gap} , wood, exercise physiology.

Índice geral

		Página
Capítulo 1	Revisão bibliográfica	87
1.1.	Síntese de materiais orgânicos conjugados para aplicação em dispositivos eletrônicos	89
1.1.1.	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)s e derivados	92
1.1.1.1.	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)s contendo grupos ciano	95
1.1.1.2.	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)s contendo grupos ciano e tiofeno	97
1.1.1.3.	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)s contendo unidades acetilênicas	98
1.1.2.	Copolímeros de fluoreno contendo unidades ricas em elétrons	100
1.1.3.	Copolímeros de fluoreno contendo unidades elétron-deficientes	101
1.1.4.	Derivados de poli(2,7-carbazol)	104
1.1.5.	Poli(3-alquiltiofeno) e seus derivados	106
1.1.6.	Poli(3-hexilselenofeno)	108
1.2.	Dispositivos eletrônicos	111
1.2.1.	Células solares	111
1.2.2.	Magnetorresistores	125
1.2.2.1.	O efeito magnetorresistivo orgânico	128
1.2.3.	Sensores de gás poliméricos	136
1.2.3.1.	Quantificação de etanol em combustível automotivo	139
1.2.3.2.	Sensor de pressão	141
1.2.3.3.	Quantificação de metanol em cachaça	143
Capítulo 2	Objetivos	147
Capítulo 3	Resultados e discussão	153
3.1.1.	Síntese e caracterização de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno- <i>alt</i> -9,9-di- <i>n</i> -octil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV) (58)	157
3.1.2.	Síntese e caracterização de 4,7-bis(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF) (59)	197

Índice geral

3.1.3.	Síntese e caracterização de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno (BFB) (60)	219
3.1.4.	Síntese e caracterização de 4-(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB) (61)	228
3.2.	Desenvolvimento de um nariz eletrônico para a identificação de diferentes espécies de madeira a partir dos compostos 58 – 61	238
3.2.1.	A problemática	246
3.2.2.	O nariz eletrônico	249
3.2.3.	Resultados	256
3.3.	Estudo do comportamento magnetorresistivo dos materiais 58 – 61	260
3.4.1.	Síntese e caracterização de 1,2-bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (62)	273
3.4.2.	Síntese e caracterização de 2,2'-(2,2'-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno) (FFF) (63)	276
3.5.	Estudo do comportamento magnetorresistivo dos oligômeros FF (62) e FFF (63)	281
3.6.	Síntese e caracterização de poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)- <i>alt</i> -(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV) (64)	287
3.7.1.	Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2- <i>b</i> :-4,5- <i>b'</i>]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[<i>c</i>][1,2,5]tiadiazol (G37FBT) (65)	299
3.7.2.	Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2- <i>b</i> :-4,5- <i>b'</i>]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[<i>c</i>][1,2,5]tiadiazol (J1) (66)	322
3.7.3.	Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2- <i>b</i> :-4,5- <i>b'</i>]ditiofen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-bis(il)benzo[<i>c</i>][1,2,5]tiadiazol) (J2) (67)	349

Índice geral

3.8.	Estudo da miscibilidade de doadores/aceptores orgânicos	367
3.9.	Desenvolvimento de um nariz eletrônico a base de polímeros condutores para estudo da influência da atividade física no indivíduo <i>via</i> análise do suor.	387
3.9.1.	A problemática	387
3.9.2.	O nariz eletrônico	388
3.9.3.	Resultados	390
Capítulo 4	Conclusões	394
Capítulo 5	Perspectivas futuras	397
Capítulo 6	Parte experimental	400
6.1.	Instrumentos e condições	402
6.1.1.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	402
6.1.2.	Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier	403
6.1.3.	Análise elementar	403
6.1.4.	Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível	403
6.1.5.	Espectrofotometria de fluorescência molecular	404
6.1.6.	Termogravimetria	405
6.1.7.	Cromatografia por permeação em gel	405
6.1.8.	Voltametria cíclica	406
6.1.9.	Ponto de fusão	407
6.1.10.	Espectrometria de massas	407
6.1.11.	Calorimetria exploratória diferencial	408
6.2.	Tratamento de solventes	409
6.2.1.	Tetracloroeto de carbono	409
6.2.2.	Acetona	409
6.2.3.	Tetraidrofurano	410
6.2.4.	1,4-Dioxano	410
6.2.5.	Etanol	411
6.2.6.	Acetonitrila	411

Índice geral

6.3.	Tratamento de reagentes	413
6.3.1.	<i>N</i> -Bromosuccinimida	413
6.3.2.	Peróxido de benzoíla	413
6.3.3.	Perclorato de tetrabutylamônio	414
6.4.	Preparação dos compostos	415
6.4.1.	Preparação de 9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (69)	415
6.4.2.	Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (70)	416
6.4.3.	Preparação de 2,7-bis-(carbaldeído)-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (71)	417
6.4.4.	Preparação de 4,7-bis-(bromometil)-2,1,3-benzotiadiazol (73)	419
6.4.5.	Preparação de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (74)	421
6.4.6.	Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno- <i>alt</i> -9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV) (58)	423
6.4.7.	Preparação de 2-bromobenzoato de etila (104)	425
6.4.8.	Preparação de ácido 4-metilfenilborônico (107)	426
6.4.9.	Preparação da solução estoque de Na ₂ (PdCl ₄)	427
6.4.10.	Preparação de Pd(PPh ₃) ₄	428
6.4.11.	Preparação de 4-metil-2'-carbetoxybifenilo (108)	428
6.4.12.	Preparação de 2-metilfluorenona (109)	429
6.4.13.	Preparação de 2-metilfluoreno (110)	430
6.4.14.	Preparação de 2-metil-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (111)	431
6.4.15.	Preparação de 2-bromometil-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (112)	434
6.4.16.	Preparação de 9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno-2-carbaldeído (113)	435
6.4.17.	Síntese e caracterização de 4,7-bis(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF) (59)	436
6.4.18.	Síntese e caracterização de 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (148)	439
6.4.19.	Preparação de brometo de 4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol (149)	440

Índice geral

6.4.20.	Preparação de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno (BFB) (60)	441
6.4.21.	Preparação de 4-(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB) (61)	444
6.4.22.	Preparação de brometo de 2-trifenilfosfoniometil-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (150)	446
6.4.23.	Preparação de 1,2-bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (62)	447
6.4.24.	Preparação de 2,2'-(2,2'-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9- <i>n</i> -dioctyl-9H-fluoreno) (FFF) (63)	449
6.4.25.	Preparação de 1,4-bis-octilóxi-benzeno (153)	450
6.4.26.	Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (154)	451
6.4.27.	Preparação de 2,5-bis-octilóxi-benzeno-1,4-dicarbaldeído (155)	452
6.4.28.	Preparação de poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)- <i>alt</i> -(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV) (64)	454
6.4.29	Preparação de 2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol (161)	456
6.4.30.	Preparação de 4-bromo-5-fluoro-7-(2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (164)	457
6.4.31.	Preparação de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[<i>c</i>][1,2,5]tiadiazol (G37FBT) (65)	459
6.4.32.	Preparação de 2'-isobutil-2,5'-bitiazol (173)	462
6.4.33.	Preparação de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (175)	463
6.4.34.	Preparação de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[<i>c</i>][1,2,5]tiadiazol (J1) (66)	464
6.4.35.	Preparação de J3 (188)	467
6.5.	Desenvolvimento dos narizes eletrônicos	469

Índice geral

6.6.	Preparação dos dispositivos magnetorresistivos	472
Apêndice 1	Referências bibliográficas	474
Apêndice 2	Índice de fórmulas estruturais	497
Apêndice 3	Índice de fórmulas moleculares	500
Apêndice 4	<i>Curriculum vitae</i>	503

Índice de figuras

Figura		Página
1	Estrutura de poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)	92
2	Estrutura e posições de carbazol	104
3	Estrutura de P3HS	108
4	Estrutura de P3HT	112
5	Estrutura básica de uma célula solar polimérica que compreende ITO depositado sobre vidro como anodo, PEDOT : PSS como camada injetora de buracos, P3HT e PCBM atuando como doador e aceptor na camada ativa, respectivamente, cálcio como camada intermediária e alumínio como catodo metálico	113
6	Camadas ativas de células solares de heterojunção planar (A) e volumétrica (B)	115
7	Curva-resposta de uma célula solar polimérica	117
8	Gráfico de irradiância <i>versus</i> comprimento de onda da emissão solar em (a) topo da atmosfera terrestre (linha preta); (b) superfície da Terra (linha vermelha) e (c) 10 metros abaixo da superfície do oceano (linha azul)	121
9	Gráfico da quantidade de gigabits que podem ser armazenados em um cm ² de um HD convencional <i>versus</i> tempo	126
10	Estrutura de tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio	129
11	Gráfico de magnetocondutância obtido a partir de um dispositivo de arquitetura ITO/PEDOT:PSS/Alq ₃ (200 nm)/Ba/Al	130
12	Curvas de magnetocondutância normalizadas de diferentes materiais. As curvas encontram-se verticalmente deslocadas para melhor visualização	132
13	Estrutura de PFO (40), Alq ₃ (39), PtPPE (41), PPE (42), pentaceno (43), RRa-P3HT (44) e RR-P3HT (38)	133
14	Representação de um sensor de gás polimérico	137
15	Estrutura de DBSA (48)	140

Índice de figuras

16	Gráfico da resposta relativa do sensor em função da concentração de etanol na mistura combustível	141
17	Estrutura de CSA (54)	142
18	Gráfico de condutância de PHBPE (53) em função da pressão aplicada	143
19	Resposta relativa do sensor frente à exposição a amostras contendo diferentes concentrações de metanol	145
20	Estruturas das espécies 58 : poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno- <i>alt</i> -9,9-di- <i>n</i> -octil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV); 59 : 4,7-bis(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF); 60 : 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno (BFB) e 61 : 4-(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB).	148
21	Estrutura dos materiais 62 : 1,2-bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2-vinileno (FF) e 63 : 2,2'-(2,2'-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9- <i>n</i> -dioctyl-9H-fluoreno (FFF).	149
22	Estrutura de poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)- <i>alt</i> -(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV) (64).	150
23	Fórmulas estruturais dos materiais 65 : 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b-:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT); 66 : 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b-:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) e 67 : 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b-:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-bis(il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol) (J2).	151
24	Formas canônicas do híbrido de ressonância de 2,1,3-benzotiadiazol (72).	164
25	Comprimentos das ligações na molécula de 2,1,3-benzotiadiazol (Å).	165
26	Níveis de energia de oligotiofenos com $n = 1 - 4$ e de politiofeno.	172
27	Diagrama de níveis de energia de um fragmento doador (D) e um acceptor (A) e do monômero D/A.	175
28	Curvas TG/dTG de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58) em atmosfera de N ₂	179

Índice de figuras

	(razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ ; massa da amostra = 0,706012 mg).	
29	Curvas TG/dTG de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58) em atmosfera de ar sintético (razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ ; massa da amostra = 1,80723 mg).	180
30	Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58).	183
31	Sobreposição de espectros de absorção (a) e emissão (b).	190
32	Voltamograma cíclico de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58) (filme polimérico depositado sobre o eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contraeletrodo: C _{grafite}).	191
33	Imagens do polímero 58 em sua forma sólida (esquerda), em solução de CH ₂ Cl ₂ (centro) e em solução de CH ₂ Cl ₂ irradiada por UV (366 nm) (direita).	196
34	Curvas TG/dTG de FBF (59) em N ₂ (razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ ; massa da amostra = 2,12100 mg).	214
35	Gráficos de absorção no ultravioleta-visível e de emissão de PL do oligômero 59 .	215
36	Voltamograma cíclico de FBF (59) (filme depositado sobre o eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contraeletrodo: C _{grafite}).	217
37	Imagens do trímero FBF (59) em solução de CH ₂ Cl ₂ sem e com a irradiação de luz ultravioleta (366 nm), respectivamente.	218
38	Curvas TG/dTG do material 60 em N ₂ (razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ ; massa da amostra = 1,62004 mg).	222
39	Espectros de absorção de radiação UV-VIS e de emissão de fotoluminescência do oligômero 60 .	223
40	Voltamograma cíclico de BFB (60) (filme depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de	225

Índice de figuras

	trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: C _{grafite}).	
41	Solução de BFB (60) em CH ₂ Cl ₂ sem (esquerda) e com (direita) irradiação de UV (366 nm).	227
42	Gráfico de TG/dTG do dímero 61 em atmosfera de N ₂ (razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹ ; massa da amostra = 1,04560 mg).	230
43	Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) do material 61 , registrados em solução de diclorometano.	231
44	Voltamograma cíclico de FB (61) (filme depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: C _{grafite}).	233
45	Imagens de FB (61) em solução de CH ₂ Cl ₂ sem e com a irradiação de luz ultravioleta, respectivamente.	234
46	Representação de um sensor de gás polimérico.	239
47	Esquema da aquisição de dados num nariz eletrônico.	241
48	Resposta típica de um sensor de gás quando exposto a um analito.	242
49	Resposta de um nariz eletrônico (com quatro sensores) a um analito. São mostrados nove ciclos de exposição/recuperação.	243
50	Esquema do sistema de medidas empregado.	251
51	Funcionamento do sistema de medidas durante o período de exposição.	252
52	Funcionamento do sistema de medidas durante o período de recuperação.	253
53	Gráfico de PCA para angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha (PC1 = 82,6 %; PC2 = 17,0%).	254
54	Gráfico de R _{a1} vs. R _{a2} para as madeiras angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha.	256
55	Esquema de um nariz eletrônico e do custo de seus componentes.	258
56	Representação dos dispositivos fabricados para medidas de magnetorresistência de filmes dos compostos 58 – 61 .	261

Índice de figuras

57	Curva de corrente elétrica <i>versus</i> tensão de um dispositivo de geometria planar e configuração Au / BFB (60) : PMMA / Au sem (■) e com (□) campo magnético de 150 mT, mostrando variação máxima de aproximadamente 40 % no valor de corrente.	264
58	Direções relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica que flui pelo dispositivo.	265
59	Curva de corrente elétrica <i>versus</i> tensão de um dispositivo de geometria planar e configuração Au / FFB (59) : PMMA / Au sem (■) e com (□) campo magnético de 150 mT, mostrando variação máxima de aproximadamente 60 % no valor de corrente.	267
60	Direções relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica que fluiu pelo dispositivo.	268
61	Variação na corrente em função de tempo ($E = 20$ V) para dispositivo de configuração planar de Au / BFB (60) : PMMA / Au.	269
62	Variação na corrente em função de tempo ($E = 20$ V; $B = 150$ mT) para dispositivo de configuração planar de Au / FFB (59) : PMMA / Au.	271
63	Imagens de FF (62) em solução de diclorometano sem (esquerda) e com (direita) a irradiação de luz ultravioleta (366 nm).	275
64	Gráficos de absorção de radiação UV-VIS (em preto) e de emissão de fotoluminescência (em vermelho) da espécie FFF (63).	278
65	Imagens de solução de FFF (63) em CH_2Cl_2 sem (esquerda) e com (direita) a excitação por fonte ultravioleta em 366 nm.	280
66	Gráficos de corrente elétrica <i>versus</i> tensão para o oligômero FFF (63).	282
67	Gráfico de magnetocorrente, em porcentagem de variação, em função da tensão aplicada para filmes contendo FFF (63) como camada ativa.	283
68	Estrutura de poli(metacrilato de metila) (151).	284
69	Gráfico de corrente elétrica <i>versus</i> tempo para o dispositivo Au / FFF (63) : PMMA (151) / Al.	285
70	Gráfico de condutância em função da frequência para o dispositivo	286

Índice de figuras

	Au / FFF (63) : PMMA (151) / Al.	
71	Curvas TG (preto) e dTG (azul) do polímero 64 em atmosfera de N ₂ (m = 2,3700 mg; fluxo = 50 mL.min ⁻¹ ; cadinho de Pt; razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹).	292
72	Curvas TG (preto) e dTG (azul) do polímero 64 em atmosfera de ar sintético (m = 2,3857 mg; fluxo = 50 mL.min ⁻¹ ; cadinho de Pt; razão de aquecimento = 10 °C.min ⁻¹).	293
73	Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) de PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV (64).	296
74	Imagens de PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV (64) em solução, na ausência (à esquerda) e na presença (à direita) de radiação ultravioleta em 366 nm.	297
75	Estrutura de T1.	307
76	Arquitetura adotada no <i>design</i> de novos doadores para aplicação em células solares.	308
77	Espectros de absorção no UV-VIS de G37FBT (65).	310
78	Voltamograma cíclico de G37FBT (65) (solvente: diclorometano; C _{G37FBT (1)} = 1 mg/mL; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF ₆) 0,1 mol/L; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl; contraeletrodo: Pt; eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno; velocidade de varredura: 50 mV.s ⁻¹).	313
79	Gráfico de DSC de G37FBT (65) (massa da amostra = 4,5 mg; taxa de aquecimento/resfriamento = 5 °C.min ⁻¹).	315
80	Estrutura de PC ₇₀ BM.	316
81	Diagrama de níveis de energia para um dispositivo de arquitetura ITO/PEDOT:PSS/P3HT/G37FBT(65)/Al.	318
82	Estruturas de PEDOT (169) e PSS (170).	321
83	Espectros de absorção de J1 (66) em solução de CHCl ₃ , filme e filme pós- <i>annealing</i> a 100 °C por dois minutos.	325
84	Voltamograma cíclico de J1 (66) (solvente: diclorometano;	328

Índice de figuras

	$C_{J1(66)} = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl ; contraeletrodo: Pt ; eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} .	
85	Gráfico de DSC de J1 (66) (massa da amostra = 4,2 mg; taxa de aquecimento/resfriamento = $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$).	331
86	Espectros de absorção no UV-VIS de filmes de J1 (66) depositados sobre quartzo.	332
87	Imagens de AFM de um filme de J1 (66) depositado sobre quartzo a 1000 rpm.	333
88	Imagens de AFM de um filme de J1 (66) depositado sobre quartzo a 2000 rpm.	334
89	Espectros de absorção de filmes de P3HT : J1 em proporção 50 : 50.	337
90	Espectros de absorção no UV-vis de blendas de P3HT : J1 (66) contendo diferentes razões doador/aceptor.	340
91	Imagens de AFM registradas a partir de filmes de P3HT : J1 (66) em proporção 50 : 50 sobre PEDOT : PSS em ITO – 2000 rpm – 5 μm . Esquerda: imagem topográfica 2D; centro: imagem topográfica 3D; direita: imagem de fase.	342
92	Imagens de AFM registradas a partir de filmes de P3HT : J1 (66) em proporção 60 : 40 sobre PEDOT : PSS em ITO – 2000 rpm – 5 μm . Esquerda: imagem topográfica 2D; centro: imagem topográfica 3D; direita: imagem de fase.	343
93	Diagrama de níveis de energia para a configuração ITO/PEDOT:PSS/P3HT/J1(66)/Al.	345
94	Estruturas de PTB7 e PTB1.	346
95	Estrutura dos compostos-alvo 178 (I10), 179 e 180 .	351
96	Estrutura e quantidades relativas dos produtos de acoplamento entre os precursores 183 e 184 .	354
97	Arquitetura adotada no <i>design</i> de novos doadores para aplicação em	359

Índice de figuras

	células solares do tipo <i>tandem</i> .	
98	Espectros de absorção de J3 (188) em solução de clorofórmio e em filmes.	361
99	Voltamograma cíclico de J3 (188) (solvente: diclorometano; $C_{J3(188)} = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF ₆) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl; contraeletrodo: Pt; eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}).	364
100	Curva DSC e estruturas de T1 (167) e G34 (190). Razão T1 : G34 = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies 167 e 190 ; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.	368
101	Curva de DSC e estruturas de T1 (167) e G37 (191). Razão T1 : G37 = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies 167 e 191 ; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.	372
102	Gráfico de DSC e estruturas de T1 (167) e G37FBT (65). Razão T1 : G37FBT = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies 167 e 65 ; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.	376
103	Gráfico de DSC e estruturas de T1 (167) e J1 (66). Razão T1 : J1 = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies 167 e 66 ; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.	379
104	Gráfico de DSC e estruturas de T1 (167) e T2 (192). Razão T1 : T2 = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies 167 e 192 ; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.	383
105	Estruturas dos polímeros utilizados. PPX-2,7-FLU: poli(9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenoetileno) (193); PPX-bif-H: poli(2,5-bifenilenoetileno) (194); PHBPE: poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno) (53); BHPPV: poli(2-bromo-5-hexilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno) (195).	389
106	Gráfico bidimensional de R_{a4} vs. R_{a1} das amostras de suor (1: repouso; 2 e 3: estágio inicial do exercício; 4, 5 e 6: estágio	391

Índice de figuras

	intermediário do exercício; 7 e 8: estágio avançado do exercício; 9: recuperação).	
107	Gráfico bidimensional de PCA das amostras de suor (1: repouso; 2 e 3: estágio inicial do exercício; 4, 5 e 6: estágio intermediário do exercício; 7 e 8: estágio avançado do exercício; 9: recuperação) (PC1 = 90,58 %; PC2 = 8,65 %).	392
108	Fotografia do sistema de medidas.	469

Índice de tabelas

Tabela		Página
1	Valores de λ_{onset} da curva de absorção (nm), $\lambda_{m\acute{a}x}$ da curva de emissão (nm), E_{gap} óptico (eV), $E_{onset\ ox}$ vs ECS (V), energia de HOMO (eV), energia de LUMO (eV) e estabilidade térmica sob atmosfera de N ₂ (°C) dos compostos 58 – 61 .	235
2	Dados de $\lambda_{m\acute{a}x}$, λ_{onset} e E_{gap} de G37FBT (65).	312
3	Valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$, λ_{onset} e E_{gap} de J1 (66).	326
4	Dados de λ_{onset} e E_{gap} óptico de J3 (188).	362
5	Análise de 9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (69).	416
6	Análise de 2,7-bis-bromometil-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (70).	417
7	Análise de 2,7-bis-carbaldeído-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (71).	418
8	Análise de 4,7-bis-(bromometil)-2,1,3-benzotiadiazol (73).	420
9	Análise de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (74).	422
10	Análise de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno- <i>alt</i> -9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV) (58).	424
11	Análise de 2-bromobenzoato de etila (104).	426
12	Análise de ácido <i>p</i> -metilfenilborônico (107).	427
13	Análise de 4-metil-2'-carbetoxibifenilo (108).	429
14	Análise de 2-metilfluorenona (109).	430
15	Análise de 2-metilfluoreno (110).	431
16	Análise de 2-metil-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (111).	433
17	Análise de 2-bromometil-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (112).	434
18	Análise de 9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno-2-carbaldeído (113).	436
19	Análise de 4,7-bis(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF) (59).	438
20	Análise de 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (148).	439
21	Análise de 4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol (149).	441
22	Análise de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno (BFB) (60).	443

Índice de tabelas

23	Análise de 4-(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB) (61).	445
24	Análise de brometo de 2-trifenilfosfoniometil-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (150).	447
25	Análise de 1,2-bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (62).	448
26	Análise de 2,2'-(2,2'-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9- <i>n</i> -dioctyl-9H-fluoreno) (FFF) (63).	450
27	Análise de 1,4-bis-octilóxi-benzeno (153).	451
28	Análise de 1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (154).	452
29	Análise de 2,5-bis-octilóxi-benzeno-1,4-dicarbaldeído (155).	453
30	Análise de 4 poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)- <i>alt</i> -(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV) (64).	455
31	Análise de 2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol (161).	457
32	Análise de 4-bromo-5-fluoro-7-(2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (164).	459
33	Análise 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT) (65).	461
34	Análise de 2'-isobutil-2,5'-bitiazol (173).	463
35	Análise de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'-isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (175).	464
36	Análise de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) (66).	466
37	Análise de J3 (188).	468

Índice de esquemas

Esquema		Página
1	Mecanismo geral da reação de acoplamento cruzado catalisada por metal de transição empregando reagente organozinco e um eletrófilo. Etapas do ciclo catalítico: (a) adição oxidativa; (b) transmetalização e (c) eliminação reductiva	90
2	Síntese de poli(<i>p</i> -fenilenovinileno) por meio da rota de Wessling	94
3	Policondensação de Knoevenagel aplicada à síntese de um derivado de PPV	96
4	Síntese de um polímero derivado de PPV contendo grupos ciano e unidades de tiofeno	98
5	Síntese de um PPV contendo ligações acetilênicas <i>via</i> reação de Horner-Wadsworth-Emmons	99
6	Síntese de um copolímero de fluoreno e tiofeno por meio da reação de acoplamento de Suzuki	101
7	Síntese de um copolímero randômico a partir da reação de Yamamoto	103
8	Preparação de um polímero derivado de poli(2,7-carbazol) <i>via</i> reação de Stille	105
9	Síntese de poli(3-alquiltiofeno) regiorregular por meio da rota de McCullough	107
10	Síntese de P3HS régio-regular por meio de metátese de Grignard e acoplamento de Kumada-Corriu	109
11	Níveis de energia de P3HT e PC ₆₁ BM	114
12	Síntese eletroquímica utilizada para a obtenção de BHPPV- <i>co</i> -PPV (47)	139
13	Preparação de PHBPE (53)	142
14	Preparação de poli(2-dodecilsulfonil- <i>p</i> -fenilenovinileno)	144
15	Rota sintética empregada na preparação de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58).	157

Índice de esquemas

16	Mecanismo de dialquilação do fluoreno (68) para a obtenção de 9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (69).	159
17	Mecanismo da dibromometilação de 9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (69) utilizada na preparação de 2,7-bis-bromometil-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (70).	161
18	Mecanismo da reação de oxidação de 2,7-bis-bromometil-9,9- <i>n</i> -dioctilfluoreno (70) a 2,7-bis-carbaldeído-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (71).	162
19	Mecanismo da reação de preparação de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (74).	166
20	Preparação de PPV (1) por meio da reação de Wittig.	167
21	Mecanismo da reação de polimerização <i>via</i> Wittig para a preparação de PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV (58).	169
22	Representação esquemática dos fenômenos de absorção e emissão.	187
23	Diagrama de Jablonski simplificado.	188
24	Diagrama de níveis de energia associados aos processos de oxidação e redução de um material.	195
25	Metodologia sintética utilizada na preparação de FBF (59).	197
26	Mecanismos das reações de formação das espécies cloreto de 2-bromo-benzoíla (103) e 2-bromo-benzoato de etila (104).	198
27	Mecanismo de reação de formação dos compostos dimetil- <i>p</i> -toluil-borato (106) e ácido <i>p</i> -toluil-borônico (107).	200
28	Mecanismo simplificado genérico da reação de acoplamento de Suzuki.	203
29	Mecanismo da reação de Friedel-Crafts empregada na síntese de 2-metil-fluorenona (109).	204
30	Mecanismo da redução de 2-metil-fluorenona (109) a 2-metil-fluoreno (110).	207
31	Conversão de benzofenona (137) em difenilmetano (138) na ausência de iodo.	209

Índice de esquemas

32	Mecanismo da reação de bromação de 2-metil-9,9- <i>n</i> -dioctil-fluoreno (111) com o emprego de NBS.	211
33	Rota sintética utilizada na síntese de BFB (60).	219
34	Reação empregada na síntese do dímero FB (61).	228
35	Rota sintética utilizada na preparação de FF (62).	273
36	Reação utilizada na preparação de FFF (63).	276
37	Rota sintética adotada para a síntese de PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV (64).	287
38	Mecanismo da reação de Williamson que conduziu à formação do di-fenil-alquil-éter 153 .	288
39	Rota sintética empregada na preparação de G37FBT (65).	304
40	Mecanismo de reação de formação da estanana 159 .	305
41	Rota sintética empregada na preparação de J1 (66).	323
42	Abordagem sintética tentativa para a preparação de J2 (67).	353

Abreviaturas e siglas

δ	deslocamento químico
δ	deformação
ΔE	variação de energia
ϵ	coeficiente de absortividade molar
λ	comprimento de onda
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação
$\lambda_{\text{máx}}$	comprimento de onda máximo da curva
η	rendimento
ν	estiramento
D	dimensão
A	aceptor de elétrons
A	absorbância
AE	afinidade eletrônica
AFM	microscopia de força atômica
Alq ₃	tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio
APP	ácido polifosfórico
ASCII	código padrão americano de informação
b	caminho óptico
B	campo magnético
B ₀	magnitude do campo magnético à meia altura da magnetocondutância

Abreviaturas e siglas

BFB	2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno
BHPPV	poli(2-bromo-5-hexilóxi- <i>p</i> -fenilenovinileno)
BHPPV- <i>co</i> -PPV	poli[(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno)- <i>co</i> -(1,4-fenilenovinileno)]
B_{on}	campo magnético externo aplicado
B_{off}	momento em que é cessada a aplicação de campo magnético externo
BuLi	butil-lítio
<i>c</i>	velocidade da luz no vácuo
<i>C</i>	concentração da solução
COD	1,5-ciclo-octadieno
CSA	ácido canforsulfônico
CTF	catálise de transferência de fase
<i>d</i>	dubleto
<i>D</i>	doador de elétrons
dba	dibenzilidenoacetona
DBSA	ácido <i>p</i> -dodecilbenzenossulfônico
DIO	1,8-di-iodo-octano
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
DSC	calorimetria exploratória diferencial

Abreviaturas e siglas

dTG	primeira derivada da curva termogravimétrica
<i>E</i>	configuração <i>trans</i>
E	energia
E (V)	potencial
e ⁻	elétron
ECS	eletrodo de calomelano saturado
<i>E_{gap}</i>	energia da lacuna proibida
EM	espectrometria de massas
<i>E_{onset}</i>	potencial do início do processo oxidativo ou redutivo
<i>E_{onset ox}</i>	potencial do início do processo oxidativo
<i>E_{ox}</i>	potencial de oxidação
<i>E_{rd}</i>	potencial de redução
Et	etila
FB	4-(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol
FBF	4,7-bis(2-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol
Fc	ferroceno
FD	dessorção de campo
FET	transistor de efeito de campo
FF	fator de preenchimento
FF	1,2-bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2-vinileno
FFF	2,2'-(2,2'-(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9- <i>n</i> -dioctil-9H-fluoreno

Abreviaturas e siglas

FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
G	condutância
G37FBT	7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol
GC	cromatografia gasosa
GMR	magnetorresistência gigante
GPC	cromatografia por permeação em gel
h	constante de Planck
h ⁺	buraco
HD	disco rígido
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
ΔI	variação da corrente elétrica
I	corrente elétrica
I ₀	corrente elétrica na ausência de campo magnético
I(B)	corrente elétrica sob campo magnético aplicado
IAWA	<i>International Association of Wood Anatomists</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICBA	bisaduto indeno-C60
ITO	óxido de índio dopado com estanho
IUCN	<i>International Union for Conservation of Nature</i>
IV	infravermelho

Abreviaturas e siglas

J	constante de acoplamento
J1	7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiázol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiázol
J2	7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiófeno]-5-bis(il)benzo[c][1,2,5]tiadiázol)
J _m	densidade de corrente associada à potência máxima da célula solar
J _{sc}	corrente de curto-circuito
LC	cromatografia líquida
LDA	diisopropilamideto de lítio
LED	diodo emissor de luz
L	ligante genérico
lit.	literatura
Ln	ligante genérico
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energia
m	massa
m	múltiplo
M	metal de transição genérico
MC	magnetocorrente
MG	magnetocondutância
MC _∞	magnetocondutância em campo magnético de magnitude infinita

Abreviaturas e siglas

MC(B)	magnetocondutância
MC _{rel}	magnetocorrente relativa
Me	metila
MEHPPV	poli[2-metóxi-5-((2'-etil-hexil)óxi)-1,4-fenilenovinileno]
M _n	massa molar numérica
MOS	semicondutor de óxido metálico
MR	magnetorresistência
MRO	magnetorresistência ordinária
MS	espectrometria de massas
M _w	massa molar média
n	número de repetições em uma cadeia polimérica
n	negativo
n	número de mols
NBS	<i>N</i> -bromo-succinimida
NHE	eletrodo normal de hidrogênio
NMR	ressonância magnética nuclear
OAc	acetato
OLED	diodo emissor de luz orgânico
OMAR	magnetorresistência orgânica
OPV	dispositivos fotovoltaicos orgânicos
OR	substituinte alcoílico genérico
p	positivo

Abreviaturas e siglas

P3HS	poli(3-hexilselenofeno)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
PBTDV- <i>alt</i> -PDO27FV	poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno- <i>alt</i> -9,9-di- <i>n</i> -octil-2,7-fluorenilenovinileno)
PBTDV- <i>alt</i> -PDOPPV	poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)- <i>alt</i> -(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)]
PC	componente principal
PC ₆₁ BM	ácido [6,6]-fenil-C61 metilesterbutírico
PC ₇₀ BM	ácido [6,6]-fenil-C70 metilesterbutírico
PCA	análise das componentes principais
PCBM	ácido [6,6]-fenilmetilesterbutírico
PCDTBT	poli(2,7-carbazol- <i>alt</i> -4,7-ditienil-2,1,3-benzotiadiazol)
PCE	eficiência de conversão de energia
PCOMP	componente principal
p. e.	ponto de ebulição
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)
p. f.	ponto de fusão
PFO	polifluoreno
Ph	fenila
PHBPE	poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenileno etileno)
PI	índice de polidispersividade
PI	potencial de ionização

Abreviaturas e siglas

P_{in}	potência incidente
pK_a	logaritmo negativo da constante de ionização de um ácido
PL	fotoluminescência
PM	peso molecular
PMMA	poli(meta-acrilato de metila)
PPE	poli(fenilenoetinileno)
PPV	poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)
PPX-2,7-FLU	poli(9,9- <i>n</i> -dioctil-2,7-fluorenilenoetileno)
PPX-bif-H	poli(2,5-bifenilenoetileno)
PSC	células solares poliméricas
PSS	poli(estirenosulfonato)
PTB1	poli((4,8-bis(octilóxi)benzo(1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>)ditiófen-2,6-diil)(2-((dodecilóxi)carbonil)tieno(3,4- <i>b</i>)tiofenodiil))
PTB7	poli[4,8-bis[(2-etilhexil)óxi]benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]ditiófen-2,6-diil][3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil)tieno[3,4- <i>b</i>]-tiofenodiil]
q	quarteto
QSPR	relação estrutura-propriedade quantitativa
R	substituinte carbônico genérico
R_a	resposta relativa
RMN	ressonância magnética nuclear
RR	regiorregular
RRa	regioirregular

Abreviaturas e siglas

s	singleto
S _E Ar	substituição eletrofílica aromática
SEC	cromatografia por exclusão de tamanho
S _N 2	substituição nucleofílica bimolecular
t	tempo
t	triplete
T	temperatura
TBAP	perclorato de tetrabutilamônio
TBAPF ₆	hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
T _c	temperatura de cristalização
TCD	detector de condutividade térmica
TEBA	benziltriethylamônio
TEBAC	cloreto de benziltriethylamônio
TG	termogravimetria
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetraidrofurano
T _m	temperatura de fusão
TMEDA	tetrametiletilenodiamina
TMS	tetrametilsilano
TOF	tempo de voo
UV	ultravioleta
UV-VIS	ultravioleta-visível

Abreviaturas e siglas

V	válvula solenóide
VC	voltametria cíclica
VHOC	composto orgânico volátil halogenado
V_m	potencial associado à potência máxima da célula solar
$V_{O2máx}$	consumo máximo de oxigênio
V_{oc}	potencial de circuito aberto
VOC	composto orgânico volátil
V_{off}	fonte de tensão desligada
V_{on}	tensão aplicada
X	átomo de halogênio genérico
Y	átomo de halogênio genérico
Z	configuração <i>cis</i>

Introdução

1. Introdução

O presente capítulo destina-se a fundamentar, com base na literatura, a pesquisa e os conceitos apresentados neste manuscrito. Para fins didáticos, esta introdução foi dividida em seções, apresentadas a seguir:

1.1. Síntese de materiais orgânicos conjugados para aplicação em dispositivos eletrônicos

1.1.1. *Poli(p-fenilenovinileno)s e derivados*

1.1.2. *Copolímeros de fluoreno contendo unidades ricas em elétrons*

1.1.3. *Copolímeros de fluoreno contendo unidades elétron-deficientes*

1.1.4. *Derivados de poli(2,7-carbazol)*

1.1.5. *Poli(3-alquiltiofeno) e seus derivados*

1.1.6. *Poli(3-hexilselenofeno)*

1.2. Dispositivos eletrônicos

1.2.1. *Células solares*

1.2.2. *Magnetorresistores*

1.2.3. *Sensores de gás poliméricos*

1.1. Síntese de materiais orgânicos conjugados para aplicação em dispositivos eletrônicos

A síntese de materiais orgânicos conjugados baseia-se, fundamentalmente, na eficiência do acoplamento carbono-carbono entre as unidades monoméricas utilizadas. Visando à formação de ligações Csp^2-Csp^2 e Csp^2-Csp , diversos métodos sintéticos são empregados, como polimerização eletroquímica¹, acoplamento cruzado catalisado por metais de transição², entre outros.

As reações assistidas por metais de transição envolvem a adição oxidativa do metal ao longo da ligação carbono-halogênio de um eletrófilo, seguida de posterior transmetalração com o nucleófilo. A etapa final consiste na eliminação redutiva, que conduz à formação da ligação C-C e concomitante regeneração do catalisador (Esquema 1³).

¹ Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29(5), 283-293.

² Liu, C.; Jin, L. Q.; Lei, A. W. Transition-metal-catalyzed oxidative cross-coupling reactions. *Synlett* **2010**, 17, 2527-2536.

³ Pekel, Ö. Ö.; Erdik, E. Reactivity of mixed organozinc and mixed organocopper reagents: 6. Nickel-catalyzed coupling of methylarylzincs with primary alkyl halides; an atom-economic aryl-alkyl coupling. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52(52), 7087-7090.

Esquema 1. Mecanismo geral da reação de acoplamento cruzado catalisada por metal de transição, empregando reagente organozinco e um eletrófilo. Etapas do ciclo catalítico: (a) adição oxidativa; (b) transmetalacão e (c) eliminação reductiva.

Apesar de existirem relatos na literatura do emprego de diversos metais de transição neste tipo de reação⁴, os catalisadores mais comumente utilizados são complexos de níquel⁵ e paládio⁶. Quanto aos nucleófilos organometálicos, alguns autores, como Suzuki/Miyaura, Stille, Sonogashira e Kumada/Corriu, ganharam grande visibilidade na área sintética pelo emprego de ácidos ou ésteres borônicos⁷, reagentes de estanho⁸, compostos de cobre⁹ e reagentes de Grignard¹⁰, respectivamente.

⁴ Wessjohann, L. A.; Schmidt, G.; Schrekker, H. S. Reaction of secondary and tertiary aliphatic halides with aromatic aldehydes mediated by chromium(II): a selective cross-coupling of alkyl and ketyl radicals. *Tetrahedron* **2008**, 64(9), 2134-2142.

⁵ Phapale, V. B.; Cardenas, D. J. Nickel-catalysed Negishi cross-coupling reactions: scope and mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38(6), 1598-1607.

⁶ Seechurn, C. C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, 51(21), 5062-5085.

⁷ Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, 95(7), 2457-2483.

⁸ Scott, W. J.; Stille, J. K. Palladium-catalyzed coupling of vinyl triflates with organostannanes – synthetic and mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108(11), 3033-3040.

⁹ Sonogashira, K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp(2)-carbon halides. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653(1-2)(SI), 46-49.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

Uma grande vantagem das reações citadas acima reside no fato de, geralmente, nelas poderem ser empregadas condições brandas e grupos funcionais diversos. Tal característica é de fundamental importância na síntese de materiais funcionais para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Reações de Suzuki e Stille, utilizando dois monômeros com estruturas diferentes, são amplamente aplicadas na preparação de copolímeros alternados. Vale ressaltar, entretanto, que substratos que apresentam estanho no anel benzênico mostram baixa reatividade frente a haletos de arila em condições de acoplamento de Stille¹¹. Assim sendo, o acoplamento de Suzuki torna-se mais adequado quando o fragmento de estanho encontra-se em uma unidade não benzênica, ao passo que a reação de Suzuki é bastante útil na preparação de polímeros contendo monômeros fenilênicos, que apresentam considerável reatividade quando na forma de seus derivados borônicos.

Em suma, diversas metodologias podem ser empregadas para a obtenção de materiais orgânicos conjugados de acordo com suas estruturas. Nas próximas seções deste manuscrito, os principais grupos de materiais serão abordados brevemente de acordo com suas perspectivas sintéticas mais usuais.

¹⁰ Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard-reagents with organic halides – catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94(12), 4374-4376.

¹¹ Bao, Z. N.; Chan, W. K.; Yu, L. P. Exploration of the Stille coupling reaction for the syntheses of functional polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(50), 12426-12435.

1.1.1. Poli(*p*-fenilenovinileno)s e derivados

Poli(*p*-fenilenovinileno)s (PPVs) e seus derivados têm atraído grande atenção na área da ciência dos materiais em virtude de suas propriedades luminescentes^{12,13} e condutoras¹⁴. Tais características tornaram o PPV (**Figura 1**) o primeiro polímero com aplicação em diodos emissores de luz (LEDs) reportado na literatura¹⁵. Ainda hoje, os derivados de PPV continuam sendo a classe de materiais mais populares no desenvolvimento de novos LEDs e dispositivos fotovoltaicos diversos.

Figura 1. Estrutura de poli(*p*-fenilenovinileno).

¹² Mochizuki, H.; Mizokuro, T.; Mo, X. L.; Yamamoto, N.; Tanigaki, N.; Hiraga, T. Multicolored luminescent device based on non-substituted PPV. *Thin Solid Films* **2006**, 499(1-2), 410-414.

¹³ Ahn, Y. H.; Kim, D. S.; Park, J. Y.; Park, Y. W.; Lee, C. H.; Hwang, D. H.; Zyung, T. Ultrafast photoluminescence of a highly luminescent PPV derivative. *Synthetic Met.* **1999**, 101(1-3), 242-243.

¹⁴ Blundell, S. J.; Pratt, F. L.; Marshall, I. M.; Husmann, A.; Hayes, W.; Martin, R. E.; Holmes, A. B. Muon-spin relaxation study of charge carrier dynamics in the conducting polymer PPV. *Synthetic Met.* **2001**, 119(1-3)(SI), 205-206.

¹⁵ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347(6293), 539-541.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

Cabe ressaltar que poli(*p*-fenilenovinileno), como representado na **Figura 1**, é insolúvel em solventes orgânicos comuns e, portanto, difícil de ser processado e de gerar filmes. Essa baixíssima solubilidade é decorrente do alto grau de empacotamento do material, que dificulta a solvatação das cadeias poliméricas.

Visando à obtenção de filmes de PPV, Wessling propôs uma metodologia sintética que parte de um precursor solúvel em água depositado por *spin-coating* sobre uma lâmina e convertido *in situ* no polímero desejado¹⁶. De acordo com o **Esquema 2**, tal metodologia consiste no tratamento do sal de sulfônio derivado de *p*-xileno (**3**) com um equivalente de base, o que conduz à eliminação 1,6 de tetraidrotiofeno resultando no quinodimetano intermediário (**4**). Este, por sua vez, é polimerizado, dando origem ao derivado de poli(*p*-xilileno) **5**, que, por ser solúvel em água, é depositado sobre uma lâmina e convertido ao polímero **1** por meio de uma eliminação 1,2 decorrente do tratamento térmico a vácuo ou em presença de gás inerte (argônio ou nitrogênio).

¹⁶ Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, 72(1), 55-66.

Esquema 2. Síntese de poli(*p*-fenilenovinileno) por meio da rota de Wessling.

Vale ressaltar que a metodologia de Wessling apresentada no **Esquema 2** conduz ao polímero com elevada massa molar e dado o sucesso da rota, esta tem sido também empregada na preparação de diversos outros derivados fenilenovinilênicos^{17,18}. Analogamente, variações dessa mesma rota, utilizando outros grupos funcionais de enxofre – tais como sulfinila, sulfonila e xantato – têm também sido utilizadas na síntese de polímeros dessa mesma classe¹⁹.

¹⁷ Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): synthesis, optical properties, and energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(10), 2244-2251.

¹⁸ Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical tuning of the electronic properties of poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(22), 10117-10124.

¹⁹ Son, S.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; Galvin, M. E. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(*p*-phenylene vinylene). *Science* **1995**, 269(5222), 376-378.

1.1.1.1. Poli(*p*-fenilenovinileno)s contendo grupos ciano

A funcionalização do PPV por meio da inserção de grupos funcionais no anel benzênico e/ou nas unidades vinilênicas permite o ajuste dos níveis de energia do polímero e por isso consiste na principal técnica para o *design* de novos poli(*p*-fenilenovinileno)s.

O grupo ciano, forte retirador de elétrons, pode ser bastante útil na preparação de espécies com baixa energia de LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Para a síntese de derivados de PPV contendo grupos ciano nas pontes vinilênicas, é comum o emprego da policondensação de Knoevenagel, exemplificada no **Esquema 3** a seguir, que mostra a preparação de poli[oxa-1,4-fenileno-1,2-(1-ciano)-etenileno-2,5-diocilóxi-1,4-fenileno-1,2-(2-ciano)-etenileno-1,4-fenileno]²⁰ (**8**).

²⁰ Tillmann, H.; Horhold, H. H. Synthesis, optical and redox properties of novel segmented cyano-PPV derivatives. *Synthetic Met.* **1999**, 101(1-3), 138-139.

Esquema 3. Policondensação de Knoevenagel aplicada à síntese de um derivado de PPV.

De acordo com o **Esquema 3**, os precursores **6** e **7** combinam-se alternadamente em presença de *t*-BuOK, dando origem ao copolímero **8**. É digno de nota que, nesse tipo de reação, o controle das condições reacionais é de extrema importância para evitar a possível adição de Michael indesejada²¹, que consistiria no ataque do carbânion derivado do precursor **7** à dupla ligação do oligômero já formado. Tal etapa seria favorecida devido à presença do grupo ciano, que ativa fortemente a ligação dupla.

Por fim, vale ressaltar que a presença das cadeias laterais do tipo octilóxi, presentes no fragmento de fenil-éter do polímero, tem como utilidade diminuir o grau

²¹ Huang, X. O.; Wen, Y. H.; Zhou, F. T.; Chen, C.; Xu, D. C.; Xie, J. W. Organocatalytic and direct asymmetric vinylogous Michael addition of 3-cyano-4-methylcoumarins to alpha,beta-unsaturated ketones. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51(50), 6637-6640.

de empacotamento do material e, com isso, torná-lo solúvel em solventes orgânicos comumente utilizados para processamento de filmes.

1.1.1.2. Poli(*p*-fenilenovinileno)s contendo grupos ciano e tiofeno

Para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, é de fundamental importância a obtenção de materiais com *bandgap* adequado. Muitas vezes, é desejável um valor de E_{gap} (energia da lacuna proibida) menor do que 2 eV; para alcançar tal objetivo, a estratégia de montar arranjos estruturais do tipo doador-acceptor (D-A) é bastante utilizada. Nesta subseção, apresentamos a síntese de copolímeros derivados de PPV contendo grupos ciano nas posições vinilênicas e unidades de tiofeno (ricas em elétrons) dentro do esqueleto aromático.

Colladet *et Al.* publicaram a síntese de um polímero como o descrito no parágrafo anterior²². O monômero **11** foi preparado por meio da reação de Knoevenagel, e sua polimerização oxidativa em presença de FeCl₃ conduziu ao derivado de PPV **12** (Esquema 4).

²² Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D.; Nguyen, L. H.; Neugebauer, H.; Sariciftci, S.; Aguirre, A.; Janssen, G.; Goovaerts, E. Low band gap donor-acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications. *Macromolecules* **2007**, 40(1), 65-72.

Esquema 4. Síntese de um polímero derivado de PPV contendo grupos ciano e unidades de tiofeno.

Com efeito, o *bandgap* alcançado para o polímero **12** foi de 1,77 eV, o que torna o material um bom candidato para aplicação em células fotovoltaicas.

1.1.1.3. Poli(*p*-fenilenovinileno)s contendo unidades acetilênicas

Unidades acetilênicas na composição de polímeros que contêm fragmentos benzênicos podem ser interessantes na medida em que a coplanaridade e a rigidez da cadeia resultam num maior grau de conjugação que pode implicar a melhora da *performance* do dispositivo final.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

O **Esquema 5** apresenta a preparação de um PPV contendo ligações acetilênicas por meio da reação de Horner-Wadsworth-Emmons²³, que se diferencia da reação de Wittig pelo uso de fosfonatos em vez de sais de fosfônio. Tal medida faz-se necessária no caso de acoplamentos que utilizam cetonas (menos eletrofílicas que aldeídos) ou aldeídos impedidos, que no caso de serem submetidos à reação de Wittig podem conduzir a rendimentos baixos.

Esquema 5. Síntese de um PPV contendo ligações acetilênicas *via* reação de Horner-Wadsworth-Emmons.

²³ Hoppe, H.; Egbe, D. A. M.; Muhlbacher, D.; Sariciftci, N. S. Photovoltaic action of conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells using novel PPE-PPV copolymers. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14(23), 3462-3467.

Conforme apresentado no **Esquema 5**, o polímero **15** pode ser preparado por meio do acoplamento entre o difosfonato **14** e o dialdeído **13**, que se dá em presença de base. Em vista das unidades de antraceno (ricas em elétrons) coplanares e da presença de triplas ligações, bem como do alto grau de conjugação do material, o composto **15** apresenta um espectro de absorção bastante alargado e baixo *bandgap* de 1,9 eV.

1.1.2. Copolímeros de fluoreno contendo unidades ricas em elétrons

Diversos polímeros derivados de fluoreno contendo unidades ricas em elétrons já mostraram bom potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos^{24,25}. No **Esquema 6** a seguir, é apresentada a síntese de um copolímero de fluoreno que contém fragmentos de tiofeno por meio da reação de acoplamento de Suzuki²⁶.

²⁴ Inagi, S.; Hayashi, S.; Hosaka, K.; Fuchigami, T. Facile functionalization of a thiophene-fluorene alternating copolymer via electrochemical polymer reaction. *Macromolecules* **2009**, 42(12), 3881-3883.

²⁵ Liua, B.; Niub, Y.; Yua, W.; Caob, Y.; Huang, W. Application of alternating fluorene and thiophene copolymers in polymer light-emitting diodes. *Synthetic Met.* **2002**, 129(2), 129-134.

²⁶ Liu, B.; Yu, W.; Lai, Y.; Huang, W. Synthesis, characterization, and structure-property relationship of novel fluorene-thiophene-based conjugated copolymers. *Macromolecules* **2000**, 33(24), 8945-8952.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

Esquema 6. Síntese de um copolímero de fluoreno e tiofeno por meio da reação de acoplamento de Suzuki.

1.1.3. Copolímeros de fluoreno contendo unidades elétron-deficientes

A incorporação de unidadesceptoras em polímeros de fluoreno já foi vastamente explorada^{27,28}, tendo em vista que o *design* de materiais do tipo doador-aceptor permite o ajuste dos níveis de energia e da cor de emissão do material, que pode variar em toda a faixa do espectro visível²⁹. Não menos importante, o abaixamento da E_{gap} observado em polímeros do tipo D-A é também responsável pelo enorme interesse dos pesquisadores na preparação de materiais contendo, por exemplo, unidades de fluoreno (doador de elétrons) e fragmentos aceptores.

O **Esquema 7** apresenta o método de síntese de copolímeros randômicos contendo unidades derivadas de fluoreno e quinoxalina por meio da reação de acoplamento de Yamamoto³⁰.

²⁷ Song, H. Y.; Tong, H.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Wang, F. S. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole and fluorene as donor units. *Polymer* **2012**, 53(22), 5103-5108.

²⁸ Carbas, B. B.; Onal, A. M. New fluorene-xanthene-based hybrid electrochromic and fluorescent polymers via donor-acceptor approach. *Electrochim. Acta* **2012**, 66, 38-44.

²⁹ Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109(11), 5868-5923.

³⁰ Tsami, A.; Yang, X. H.; Galbrecht, F.; Farrell, T.; Li, H.; Adamczyk, S.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Neher, D.; Holder, E. Random fluorene copolymers with on-chain quinoxaline acceptor units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, 45(21), 4773-4785.

Esquema 7. Síntese de um copolímero randômico a partir da reação de Yamamoto.

De acordo com o **Esquema 7** acima, os derivados de quinoxalina (**24**) e fluoreno (**25**) foram convertidos ao copolímero **26** com mediação de catálise de níquel 0, segundo protocolo de reação de Yamamoto previamente descrito³¹. Visando ao

³¹ Kinder, L.; Kanicki, J.; Petroff, P. Structural ordering and enhanced carrier mobility in organic polymer thin film transistors. *Synth. Met.* **2004**, 146(2), 181-185.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

isolamento dos polímeros preparados, extraiu-se o meio reacional com acetato de etila para remoção de possíveis oligômeros formados e espécies de baixo peso molecular. A subsequente precipitação dos polímeros em metanol conduziu aos produtos desejados, solúveis em solventes orgânicos de média polaridade, como tolueno e THF.

1.1.4. Derivados de poli(2,7-carbazol)

Fragmentos de carbazol são amplamente utilizados em polímeros, sendo geralmente conectados em suas posições 2,7 ou 3,6 (**Figura 2**), conduzindo a estruturas conjugadas longas e lineares.

Figura 2. Estrutura e posições de carbazol.

No que diz respeito à síntese de materiais doadores contendo unidades de carbazol, observa-se que aqueles conectados nas posições 2,7 apresentam melhor desempenho em dispositivos fotovoltaicos do que os ligados em 3,6. Acredita-se que

Síntese de materiais orgânicos conjugados

tal característica esteja associada à melhor migração de cargas ao longo de uma cadeia principal mais extensa.

O **Esquema 8**, a seguir, apresenta a síntese de um polímero contendo unidades derivadas de carbazol, obtido por meio de reação de Stille entre o monômero dibromado **28** e a diestanana **29** em presença de AsPh_3 e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ em tetraidrofurano.

Esquema 8. Preparação de um polímero derivado de poli(2,7-carbazol) *via* reação de Stille.

O polímero apresentou *bandgap* de 1,7 eV, o que sugere que pode ter bom desempenho em optoeletrônica. Vale notar, na estrutura do polímero **30**, que a unidade derivada de tiofeno contendo grupos sulfona quebra a aromaticidade da cadeia, apresentando duas ligações duplas, C=C e S=O. Essa característica estrutural

Síntese de materiais orgânicos conjugados

confere elevada afinidade eletrônica pontual na cadeia, com consequente diminuição da energia de LUMO da espécie.

Células solares do polímero **30** foram fabricadas de acordo com a arquitetura ITO/PEDOT/polímero:PCBM(1:4)(w:w)/Al. O dispositivo de melhor desempenho apresentou J_{sc} (corrente de curto-circuito) = 1,56 mA/cm², V_{oc} (potencial de circuito aberto) = 0,8 V, FF (fator de preenchimento) = 54,6 % e PCE (eficiência de conversão de energia) = 0,8 %.

1.1.5. Poli(3-alquiltiofeno) e seus derivados

Politiofeno é o material orgânico conjugado mais amplamente utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos, como células solares, diodos emissores de luz (LEDs), transistores de efeito de campo (FETs) ou como polímero condutor em aplicações diversas. A razão de tamanho interesse neste polímero consiste em suas excelentes propriedades eletrônicas e ópticas e elevadas estabilidades química e térmica.

Inicialmente, a preparação de poli(3-alquiltiofeno)s envolvia polimerização eletroquímica ou oxidativa³², o que conduzia a polímeros solúveis, em virtude de suas cadeias laterais carbônicas, porém com orientação não definida³³. A

³² Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes) – synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* **1992**, 92(4), 711-738.

³³ Sato, M. A.; Morii, H. Nuclear-magnetic-resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene). *Macromolecules* **1991**, 24(5), 1196-1200.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

régio-irregularidade é decorrente do fato de 3-alkiltiofeno ser assimétrico, resultando em três possíveis orientações quando duas moléculas são conectadas em suas posições 2 e 5. Considerando as orientações possíveis que moléculas de 3-alkiltiofeno podem assumir na cadeia polimérica e a repulsão estérica das cadeias alquílicas, ocorre que o polímero final, além de régio-irregular, apresenta perda de coplanaridade, o que resulta no aumento de seu *bandgap* e, portanto, na diminuição de suas propriedades condutoras.

Visando à síntese de um polímero régio-regular de poli(3-alkiltiofeno) capaz de assumir conformação coplanar, McCullough reportou a litiação seletiva de 2-bromo-3-alkiltiofeno com LDA, seguida de transmetalização que dá origem ao composto de Grignard **32**, que, por sua vez, em presença do catalisador Ni(dppp)Cl₂, forma poli(3-alkiltiofeno) (**Esquema 9**) com 90 % de regioseletividade³⁴.

Esquema 9. Síntese de poli(3-alkiltiofeno) regiorregular por meio da rota de McCullough.

³⁴ McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures – structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* **1993**, 58(4), 904-912.

1.1.6. Poli(3-hexilselenofeno)

Poli(3-hexilselenofeno) ou P3HS (**Figura 3**) é um análogo de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), apresentando átomo de selênio no lugar de enxofre.

Figura 3. Estrutura de P3HS.

Poli(3-hexilselenofeno) régio-regular pode ser sintetizado utilizando-se metodologia análoga à de McCullough, porém com emprego de metátese de um reagente de Grignard seguida de acoplamento de Kumada-Corriu (**Esquema 10**), partindo da bromação de P3HS (**34**), que conduz ao di-halogenado **35**³⁵.

³⁵ Heeney, M.; Zhang, W.; Crouch, D. J.; Chabiny, M. L.; Gordeyev, S.; Hamilton, R.; Higgins, S. J.; McCulloch, I.; Skabara, P. J.; Sparrowe, D.; Tierney, S. Regioregular poly(3-hexyl) selenophene: a low band gap organic hole transporting polymer. *Chem. Commun.* **2007**, 47, 5061-5063.

Esquema 10. Síntese de P3HS régio-regular por meio de metátese de Grignard e acoplamento de Kumada-Corriu.

Poli(3-hexilselenofeno) apresenta E_{gap} de 1,6 eV, valor menor do que o obtido para P3HT. Essa diferença é decorrente da diminuição da energia de LUMO pela presença do selênio, sem mudança significativa da energia de HOMO. Tal característica é interessante na medida em que resulta na absorção em comprimentos de onda mais elevados, mantendo a tensão de circuito aberto em dispositivos fotovoltaicos similar àquela obtida a partir de P3HT.

Assim sendo, observa-se um grande deslocamento na curva de absorção de P3HS ($\lambda_{\text{máx filme}} = 630 \text{ nm}$) quando comparado a P3HT ($\lambda_{\text{máx filme}} = 550 \text{ nm}$); ainda, o polímero contendo selênio mostra-se menos suscetível à foto-oxidação do que poli(3-hexiltiofeno). O mecanismo de foto-oxidação sugerido compreende a formação de um ânion superóxido que reage com a cadeia polimérica conjugada. Esse íon seria formado por meio da transferência de um elétron do nível excitado do polímero para o oxigênio e, dessa forma, como P3HS apresenta energia de LUMO mais baixa do que P3HT, a taxa de formação de transferência de elétrons excitados por meio da ionização de P3HS seria menos elevada, conferindo a esse polímero maior estabilidade à oxidação.

Síntese de materiais orgânicos conjugados

Vale notar que filmes de poli(3-hexilselenofeno) apresentam morfologia cristalina; ao serem aplicados como camada ativa em transistores de efeito de campo (FETs), exibem mobilidade de carga similar à de P3HT quando medidos em iguais condições experimentais.

Células fotovoltaicas fabricadas a partir de poli(3-hexilselenofeno) (P3HS:PCBM 1:1 w/w) com otimização do processo térmico de *annealing* apresentaram PCE de 2,7 %, valor que chega a ser comparável a dispositivos análogos preparados a partir de poli(3-hexiltiofeno)³⁶.

Na presente seção, foram abordadas brevemente algumas estratégias sintéticas para a preparação de polímeros orgânicos conjugados de estruturas variadas. Cabe ressaltar que as técnicas aqui apresentadas podem ser utilizadas em diversos tipos de síntese, não sendo restritas à preparação dos materiais a elas associados. Ainda, as classes de polímeros vistas aqui podem ser alcançadas empregando-se outras abordagens sintéticas, o que torna este capítulo uma breve introdução sobre diferentes famílias de polímeros e estratégias de acoplamento carbono-carbono.

³⁶ Ballantyne, A. M.; Chen, L. C.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Astuti, Y.; Maurano, A.; Shuttle, C. G.; Durrant, J. R.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I. Studies of highly regioregular poly(3-hexylselenophene) for photovoltaic applications. *Adv. Mater.* **2007**, 19(24), 4544-4547.

1.2. Dispositivos eletrônicos

1.2.1. Células solares

Células solares orgânicas poliméricas³⁷ do tipo heterojunção volumétrica (*bulk heterojunction*) vêm despertando grande interesse nos últimos anos em virtude de baixo custo, fácil fabricação, estrutura simples e leveza do dispositivo, além da possibilidade de aplicação em dispositivos flexíveis e de área elevada³⁸. Geralmente, esse tipo de dispositivo é fabricado a partir de soluções de polímeros conjugados (doadores) e derivados de fulereno, que atuam como bons aceptores.

A eficiência de conversão de energia ou PCE (*power conversion efficiency*) de células solares poliméricas vem crescendo rapidamente e já ultrapassou 8 % segundo trabalho publicado em 2011³⁹. Contudo, mesmo em face do rápido avanço da eficiência de conversão desse tipo de dispositivo, cabe ressaltar que, para fins comerciais, ainda se fazem necessários maiores valores de PCE; para tanto, diversos trabalhos envolvendo *design* e síntese de polímeros conjugados doadores^{40,29} e de aceptores derivados de fulereno⁴¹ têm sido conduzidos.

³⁷ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiency via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, 270(5243), 1789-1791.

³⁸ Ray, B.; Alam, M. A. Random vs regularized OPV: limits of performance gain of organic bulkheterojunction solar cells by morphology engineering. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, 99(SI), 204-212.

³⁹ He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2011**, 23(40), 4636-4643.

⁴⁰ Inganas, O.; Zhang, F.; Andersson, M. Alternating polyfluorenes collect solar light in polymer photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42(11-SI), 1731-1739.

Dispositivos eletrônicos: Células solares

Células solares poliméricas ou PSCs (*polymeric solar cells*) apresentam em sua composição uma camada ativa que contém uma mistura de um polímero conjugado doador, sendo poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (**Figura 4**) o mais comum^{42,43}, e um aceptor, que pode ser um derivado de fulereno.

Figura 4. Estrutura de P3HT.

Na arquitetura “sanduíche” do dispositivo, a camada ativa encontra-se entre poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) depositado sobre ITO (óxido de estanho dopado com índio) e um metal de baixa função trabalho (**Figura 5**). Nesse tipo de arranjo, ITO atua como anodo transparente e o metal escolhido, como catodo.

⁴¹ He, Y.; Li, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*(6), 1970-1983.

⁴² Kim, H. U.; Mi, D.; Kim, J.; Park, J. B.; Yoon, S. C.; Yoon, U. C.; Hwang, D. Carbazole-containing fullerene derivatives for P3HT-based bulk-heterojunction solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *105*, 6-14.

⁴³ Lee, S.; Yeo, J.; Ji, Y.; Cho, C.; Kim, D.; Na, S.; Lee, B. H.; Lee, P. Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes. *Nanotechnology* **2012**, *23*(34), 344013-344018.

Figura 5⁴⁴. Estrutura básica de uma célula solar polimérica que compreende ITO depositado sobre vidro como anodo, PEDOT:PSS como camada injetora de buracos, P3HT e PCBM atuando como doador e aceptor na camada ativa, respectivamente, cálcio como camada intermediária e alumínio como catodo metálico.

Na **Figura 5**, entre o eletrodo de alumínio, que apresenta função trabalho de - 4,2 eV, e a camada ativa, há cálcio depositado. Essa técnica, que nem sempre é utilizada na confecção de células solares orgânicas, visa melhorar o contato entre o alumínio e a fase orgânica, em virtude da maior interação do cálcio com a camada ativa^{45,46}.

O **Esquema 11** esquematiza os níveis de energia de P3HT⁴⁷ e [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil-éster⁴⁸, o aceptor mais comumente utilizado na confecção de células solares poliméricas^{49,50}.

⁴⁴ Li, Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Accounts Chem. Res.* **2012**, 45(5), 723-733.

⁴⁵ Krishnan, T. S.; Iyer, S. S. K. Reliability studies of P3HT: PCBM organic solar cells fabricated with calcium-aluminum and lithium fluoride-aluminium cathodes. *Int. J. Nanosci.* **2011**, 10(4-5), 803-807.

⁴⁶ Paci, B.; Generosi, A.; Albertini, V. R.; Perfetti, P.; de Bettignies, R.; Sentein, C. Time-resolved morphological study of organic thin film solar cells based on calcium/aluminium cathode material. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461(1-3), 77-81.

⁴⁷ Schierhorn, M.; Boettcher, S. W.; Peet, J. H.; Matioli, E.; Bazan, G. C.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. CdSe nanorods dominate photocurrent of hybrid CdSe-P3HT photovoltaic cell. *ACS Nano* **2010**, 4(10), 6132-6136.

Esquema 11. Níveis de energia de P3HT e PC₆₁BM.

Quando a luz irradia a camada ativa do dispositivo, o polímero conjugado absorve fótons de comprimento de onda compatível com seu espectro de absorção, resultando na produção de éxcitons (pares elétron-buraco) difundidos para a interface doador/aceptor (D/A). Nessa interface, alguns elétrons dos éxcitons são transferidos do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) do doador para o LUMO do acceptor e, dessa forma, ocorre a separação de cargas. Em células solares orgânicas,

⁴⁸ Tsoi, W. C.; Spencer, S. J.; Yang, L.; Ballantyne, A. M.; Nicholson, P. G.; Turnbull, A.; Shard, A. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J. S. Effect of crystallization on the electronic energy levels and thin film morphology of P3HT:PCBM blends. *Macromolecules* **2011**, *44*(8), 2944-2952.

⁴⁹ Saitoh, L.; Babu, R. R.; Kannappan, S.; Kojima, K.; Mizutani, T.; Ochiai, S. Performance of spray deposited poly [N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-*alt*-5, 5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]/[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blend active layer based bulk heterojunction organic solar cell devices. *Thin Solid Films* **2012**, *520*(7), 3111-3117.

⁵⁰ Zhao, D. W.; Tang, W. H.; Ke, L.; Tan, S. T.; Sun, X. W. Efficient bulk heterojunction solar cells with poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*alt*-bithiophene] and 6.6-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester blends and their application in tandem cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*(3), 829-837.

Dispositivos eletrônicos: Células solares

a presença de um acceptor é indispensável, pois a constante dielétrica do meio é baixa⁵¹ e, assim sendo, a dissociação do par elétron-buraco e a transferência de cargas são naturalmente prejudicadas.

Para que ocorra efetiva separação de cargas, condição fundamental para o funcionamento adequado da célula, é preciso que os éxcitons consigam chegar à interface D/A; para tanto, é necessário que o comprimento de difusão deles seja maior ou igual à espessura da camada do doador depositada, evitando, dessa forma, a recombinação do par elétron-buraco.

Basicamente, as arquiteturas mais utilizadas para a fabricação de células solares orgânicas poliméricas são de heterojunção planar ou volumétrica (**Figura 6**).

Figura 6⁵². Camadas ativas de células solares de heterojunção planar (A) e volumétrica (B).

Considerando que o comprimento de difusão dos éxcitons gerados a partir de polímeros conjugados é pequeno, é necessário que, na célula de configuração planar, a camada polimérica tenha espessura bastante baixa para que o éxciton atinja a interface D/A e a separação de cargas seja eficiente. Entretanto, vale ressaltar que

⁵¹ Lee, A.; Kim, D.; Kim, K. H.; Choi, S. H.; Choi, K.; Jung, D. H. Elucidation of specific aspects of dielectric constants of conjugated organic compounds: a QSPR approach. *J. Mol. Model.* **2012**, 18(1), 251-256.

⁵² Hiralal, P.; Unalan, H. E.; Amaratunga, G. A. J. Nanowires for energy generation. *Nanotechnology* **2012**, 23(19), 194002-1940018.

Dispositivos eletrônicos: Células solares

uma camada polimérica muito fina faz com que o dispositivo absorva menos luz e, portanto, tenha eficiência reduzida.

Na célula solar do tipo *bulk heterojunction*, esse tipo de problema é minimizado: como as fases encontram-se dispersas entre si, a interface doador/aceptor é maior e os éxcitons gerados encontram-se, na média, mais próximos dessas interfaces.

Ao mesmo tempo que éxcitons do polímero conjugado são produzidos, o acceptor também pode ter éxcitons formados, cujos buracos podem ser transferidos do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) do acceptor para o HOMO do doador.

Por fim, para que a separação de cargas ocorra, seja de elétrons do LUMO do doador para o do acceptor ou de buracos do HOMO do acceptor para o do doador, é preciso que as energias ΔE_1 e ΔE_3 , representadas no **Esquema 11**, sejam mais favoráveis do que as forças de atração dos pares elétron-buraco correspondentes. Os elétrons e buracos dissociados são transportados ao longo da célula até atingirem o catodo metálico e o anodo de ITO, respectivamente, gerando fotocorrente.

A **Figura 7** apresenta uma típica curva-resposta de uma célula solar polimérica⁵³.

⁵³ Yan, H.; Zhu, Z.; Drees, M.; Yao, Y; Lu, S.; Facchetti, A.; Florez, B. Roll-to-roll manufacturing of organic photovoltaics. *SPIE Newsroom* **2010**, DOI: 10.1117/2.1201008.003195.

Figura 7.⁵³ Curva-resposta de uma célula solar polimérica.

A densidade de corrente elétrica de curto-circuito (J_{sc} ou *short circuit current density*) é definida como a corrente elétrica que flui pelo dispositivo quando o potencial aplicado é igual a zero Volt. O potencial de circuito aberto (V_{oc} ou *open circuit voltage*), por sua vez, é o potencial registrado quando a corrente elétrica se iguala a zero.

A potência de uma célula fotovoltaica é dada pelo produto entre a densidade de corrente e o potencial (**Equação 1**).

$$P = J \cdot V$$

Equação 1

P: potência;

J: densidade de corrente;

V: potencial.

Dessa forma, é possível calcular a potência associada a cada ponto da curva de densidade de corrente *versus* potencial e, assim, determinar o ponto em que se observa a potência máxima da célula, definido por J_m e V_m (**Figura 7**).

Os parâmetros J_m e V_m são fundamentais na determinação do fator de preenchimento (*fill factor*) (**Equação 2**).

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \cdot 100 \% \quad \text{Equação 2}$$

FF: fator de preenchimento;

J_m : densidade de corrente associada à potência máxima da célula;

V_m : potencial associado à potência máxima da célula;

J_{sc} : corrente elétrica de curto-circuito;

V_{oc} : potencial de circuito aberto.

Por fim, de posse do valor do fator de preenchimento, determina-se a eficiência de conversão da energia solar (PCE ou *power conversion efficiency*) (**Equação 3**).

$$PCE = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Equação 3

PCE: eficiência de conversão de energia;

J_{sc} : corrente elétrica de curto-circuito;

V_{oc} : tensão de circuito aberto;

FF: fator de preenchimento;

P_{in} : potência incidente.

De acordo com a **Equação 3**, tem-se que a eficiência de conversão da célula é proporcional à corrente de curto-circuito, à tensão de circuito aberto e ao fator de preenchimento.

A corrente de curto-circuito (J_{sc}) depende da eficiência da camada ativa na absorção de luz, da difusão dos éxcitons até a interface doador/aceptor e de sua subsequente dissociação, do transporte de cargas na camada ativa e, finalmente, da injeção de cargas nos eletrodos^{54,55}.

⁵⁴ Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Xie, H.; Blom, P. W. M. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87(20), Article Number: 203502.

⁵⁵ Heinamaki, A.; Guekos, G. Solar-cell short-circuit current dependence on the angle of the incident radiation. *Sol. Cells* **1987**, 20(1), 65-73.

Dispositivos eletrônicos: Células solares

A tensão de circuito aberto (V_{oc}), por sua vez, é proporcional à diferença de energia entre o LUMO do acceptor e o HOMO do doador, representada por ΔE_2 no

Esquema 11⁵⁶.

Por fim, o fator de preenchimento relaciona-se com a presença de resistências em série e em paralelo nos dispositivos. A diminuição do número de resistências em série e o aumento das resistências em paralelo resultam em maiores valores de FF⁵⁷.

Assim sendo, no *design* de materiais visando à alta eficiência fotovoltaica, cinco características devem ser levadas em consideração:

- (i) Absorção intensa e em larga faixa do espectro eletromagnético, compreendendo a região do visível, do infravermelho próximo e do ultravioleta, compatível com o espectro de emissão solar (**Figura 8**⁵⁸). Tal característica é importante para a obtenção de altos valores de J_{sc} e resulta em baixos valores de E_{gap} , tendo em vista a absorção de fótons de elevados comprimentos de onda⁵⁹;

⁵⁶ Scharber, M.; Muhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells; towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18(6), 789-794.

⁵⁷ Servaites, J. D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: functional dependence of fill factor and external quantum efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95(16), Article Number: 163302.

⁵⁸ <http://lasp.colorado.edu/~bagenal/3720/CLASS4/4Sunlight.html> (acessado em abr. 2013).

⁵⁹ Long, Y. B. Red and near-infrared absorption enhancement for low bandgap polymer solar cells by combining the optical microcavity and optical spacers. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2011**, 95(12), 3400-3407.

Figura 8⁵⁸. Gráfico de irradiância *versus* comprimento de onda da emissão solar em (a) topo da atmosfera terrestre (linha preta); (b) superfície da Terra (linha vermelha) e (c) 10 metros abaixo da superfície do oceano (linha azul).

- (ii) Níveis de energia do doador e aceptor adequados. Esta característica é importante não apenas para facilitar a dissociação do éxciton na interface D/A, mas também para auxiliar na obtenção de altos valores de potencial de circuito aberto (V_{oc}) nos dispositivos. Isso significa que são necessários valores de ΔE_1 e ΔE_3 altos o suficiente para que haja eficiência na dissociação dos éxcitons, porém baixos o suficiente para a obtenção de um alto valor de ΔE_2 , que resulta em elevado potencial de circuito aberto (V_{oc}). Uma estratégia comumente utilizada para a obtenção de altos valores de V_{oc} reside no *design* de doadores com baixos valores de HOMO. Entretanto, cabe ressaltar que, por vezes, ao

reduzir a energia de HOMO do polímero, aumenta-se seu valor de *bandgap*, contrariando a condição previamente apresentada no item (i)⁶⁰;

(iii) Elevada mobilidade dos portadores de carga, isto é, alta mobilidade de buracos no doador e de elétrons no acceptor^{61,62}. Tal característica aumenta a eficiência do transporte de cargas, aumentando assim o J_{sc} e o fator de preenchimento dos dispositivos.

(iv) Alta solubilidade em solventes orgânicos, comumente utilizados para a fabricação de dispositivos, necessária para a fabricação dos filmes. Geralmente, para a deposição da camada ativa de uma célula fotovoltaica orgânica, parte-se de uma solução relativamente concentrada da mistura doador/acceptor (5 a 30 mg/mL)⁶³. Os solventes mais comumente utilizados no preparo das soluções são clorobenzeno, clorofórmio e 1,2-diclorobenzeno, muito embora já tenha sido relatado o desenvolvimento de células solares orgânicas a partir de soluções

⁶⁰ Davis, R. J.; Lloyd, M. T.; Ferreira, S. R.; Bruzek, M. J.; Watkins, S. E.; Lindell, L.; Sehati, P.; Fahlman, M.; Anthony, J. E.; Hsu, J. W. P. Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21(6), 1721-1729.

⁶¹ Abbas, M.; Tekin, N. Balanced charge carrier mobilities in bulk heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101(7), 73302-73305.

⁶² Guo, W.; Shen, L.; Liu, C.; Ruan, S.; Chen, W. Modelling of charge carrier mobility effect on organic bulk heterojunction solar cells. *Integr. Ferroelectr.* **2012**, 138(1), 38-43.

⁶³ Baek, W.; Yang, H.; Yoon, T.; Kang, C. J.; Lee, H. H.; Kim, Y. Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2009**, 93(8), 1263-1267.

Dispositivos eletrônicos: Células solares

preparadas em solventes não halogenados, menos danosos ao meio ambiente, como acetofenona e mesitileno⁶⁴.

- (v) Adequada morfologia do filme e separação de fases da rede interpenetrada da mistura doador/aceptor, o que favorece a separação de cargas na interface D/A. Tais características influenciam significativamente os valores de corrente de curto-circuito, tensão de circuito aberto e fator de preenchimento dos dispositivos⁶⁵.

Cabe ressaltar que as cinco características expostas nos itens acima não são independentes umas das outras, por exemplo:

- (a) ao buscar o ajuste dos níveis de energia do doador, muitas vezes altera-se seu E_{gap} , parâmetro diretamente ligado ao perfil de absorção do composto e

⁶⁴ Park, C.; Fleetham, T. A.; Li, J.; Vogt, B. D. High performance bulk-heterojunction organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent processing. *Org. Electron.* **2011**, *12*(9), 1465-1470.

⁶⁵ Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F. G.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Muller, E.; Colsmann, A.; Scharfer, P.; Gerthsen, D.; Lemmer, U.; Barrena, E.; Schabel, W. Moving through the phase diagram: morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells. *ACS Nano* **2011**, *5*(11), 8579-8590.

(b) em busca do aumento da solubilidade do doador, cadeias laterais são necessárias, pois dificultam a formação de agregados, favorecendo sua solvatação^{66,67}. Entretanto, a inserção dessas cadeias laterais interfere na mobilidade dos transportadores de carga, na morfologia do filme e também nos níveis de energia da espécie.

Assim sendo, é necessário balancear as cinco características acima apresentadas para se obter uma célula fotovoltaica com bom desempenho.

⁶⁶ Zoombelt, A. P.; Leenen, M. A. M.; Fonrodona, M.; Nicolas, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. The influence of side chains on solubility and photovoltaic performance of dithiophene-thienopyrazine small band gap copolymers. *Polymer* **2009**, 50(19), 4564-4570.

⁶⁷ Van Severen, I.; Breselge, M.; Fourier, S.; Adriaenssens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D. 2,5-Substituted PPV-derivatives with different polarities: the effect of side chain polarity on solubility, optical and electronic properties. *Macromol. Chem. Physic.* **2007**, 208(2), 196-206.

1.2.2. Magnetoresistores

Semicondutores orgânicos são interessantes do ponto de vista da spintrônica por apresentarem tempos de vida de *spin* longos, permitindo o aprimoramento da eletrônica orgânica convencional por meio da exploração das propriedades magnéticas desses materiais.

Magnetorresistência é a propriedade que alguns materiais possuem que consiste na variação de suas resistências elétricas quando submetidos a um campo magnético externo. Esse fenômeno foi descoberto por Lorde Kelvin (William Thomson) em 1856, muito embora não tenham sido observadas, na época, variações resistivas maiores do que 5 %. Os baixos valores de variação encontrados por Lorde Kelvin fizeram com que, posteriormente, o fenômeno por ele observado fosse definido como magnetorresistência ordinária ou OMR.

O fenômeno magnetorresistivo tem sido vastamente estudado nos últimos anos^{68,69} por representar uma ferramenta poderosa no aumento da capacidade de armazenamento de dados de discos rígidos (*hard disks*, HDs). A **Figura 9**⁷⁰ ilustra graficamente como a exploração da magnetorresistência em dispositivos eletrônicos influenciou a capacidade de armazenamento de HDs convencionais.

⁶⁸ Rout, S.; Kumar, M. S. Study of structure, microstructure and giant magnetoresistance in nanogranular FeCuAg thin films with wide concentration range. *J. Alloy. Compd.* **2012**, 563, 197-202.

⁶⁹ Fan, Y. B.; Zhang, C. P.; Du, X. B.; Wen, G. H.; Ma, H. A.; Jia, X. P. Enhanced magnetoresistance in half-metallic CrO₂-TiO₂ composites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, 335, 105-108.

⁷⁰ The Royal Swedish Academy of Sciences, Information for the public. The Nobel Prize in Physics, **2007**.

Figura 9⁷⁰. Gráfico da quantidade de gigabits que podem ser armazenados em um cm² de um HD convencional *versus* tempo.

Na **Figura 9**, nota-se que, desde o início da década de 1980, a capacidade de armazenamento de um disco rígido já apresentava aumento até que, em meados dos anos 1990, a magnetorresistência (MR) inorgânica começou a ser utilizada na confecção desse tipo de dispositivo, possibilitando um aumento significativo dessa capacidade. Perto do fim da década de 1990, dispositivos contendo materiais que apresentam magnetorresistência gigante (GMR) começaram a ser fabricados, o que resultou, novamente, num grande aumento da capacidade de armazenamento de HDs.

Cabe ressaltar que a ordenada do gráfico, que representa densidade de armazenamento (gigabits/cm²), encontra-se em escala exponencial. Assim, de 1980 a 2010, houve um aumento aproximado de 100.000 vezes na densidade de armazenamento dos HDs.

Dispositivos eletrônicos: Magnetorresistores

Para se ter uma ideia do que esse aumento representa em termos práticos, estima-se que, em um cm² de um disco rígido convencional, era possível gravar, em 1990, apenas um filme de um circuito de segurança em preto e branco e baixa resolução, ao passo que, em 2010, esse mesmo espaço passou a permitir o armazenamento de cerca de 30 filmes longa-metragem em alta resolução. Essas informações evidenciam como a aplicação da magnetorresistência mostrou-se de fundamental importância no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos.

Por fim, para confirmar o impacto do uso da magnetorresistência em ciência e tecnologia, vale ressaltar que, em 2007, Albert Fert e Peter Grünberg foram laureados com o Prêmio Nobel de Física pela descoberta da magnetorresistência gigante, o que ajudou a alavancar o interesse dos pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais, inorgânicos e orgânicos, que apresentam comportamento magnetorresistivo.

A magnetorresistência intrínseca de semicondutores orgânicos, também chamada de OMAR (*organic magnetoresistance*), tem sido largamente reportada na literatura^{71,72} e apresenta como uma de suas principais vantagens o fato de exibir grandes variações de resistência elétrica à temperatura ambiente.

O efeito magnetorresistivo orgânico é spintrônico, relacionando-se com a interação e correlação de spins e mostrando-se exclusivo a semicondutores desorganizados. A OMAR é um efeito intrínseco observado em muitos materiais de

⁷¹ Dhakal, P.; Yoshino, H.; Oh, J. I.; Kikuchi, K.; Naughton, M. J. Multidimensional nature of molecular organic conductors revealed by angular magnetoresistance oscillations. *Synthetic Met.* **2012**, 162(15-16), 1381-1385.

⁷² Kang, H.; Park, C. H.; Lim, J.; Lee, C.; Kang, W.; Yoon, C. S. Power law behavior of magnetoresistance in tris(8-hydroxyquinolato)aluminum-based organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2012**, 13(6), 1012-1017.

Dispositivos eletrônicos: Magnetorresistores

estruturas bastante diferentes; muitas vezes a variação na resistência elétrica é considerável, atingindo 10 % a 20 % em condições de temperatura ambiente e baixa magnitude do campo magnético aplicado, geralmente ao redor de 10 mT. A possibilidade de aplicação de materiais orgânicos magnetorresistivos em dispositivos que podem ser estudados e utilizados em condições brandas faz com que a OMAR seja de grande interesse nas mais diversas aplicações eletrônicas, como em válvulas de *spin*^{73,74} e *organic light-emitting diodes* (OLEDs)⁷⁵.

A seguir, apresenta-se uma breve introdução sobre o efeito magnetorresistivo orgânico do ponto de vista físico.

1.2.2.1. O efeito magnetorresistivo orgânico

Nas últimas décadas, o efeito de campos magnéticos sobre a cinética de reações químicas, luminescência e condutância de sólidos orgânicos vem sendo vastamente estudado⁷⁶, muito embora tenham sido reportados, majoritariamente,

⁷³ Li, B.; Kao, C. Y.; Yoo, J. W.; Prigodin, V. N.; Epstein, A. J. Magnetoresistance in an all-organic-based spin valve. *Adv. Mater.* **2011**, 23(30), 3382-3386.

⁷⁴ Prezioso, M.; Riminucci, A.; Bergenti, I.; Graziosi, P.; Brunel, D.; Dediu, V. A. Electrically programmable magnetoresistance in multifunctional organic-based spin valve devices. *Adv. Mater.* **2011**, 23(11), 1371-1375.

⁷⁵ Veeraraghavan, G.; Nguyen, T. D.; Sheng, Y. G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M. An 8 x 8 pixel array pen-input OLED screen based on organic magnetoresistance. *IEEE T. Electron. Dev.* **2007**, 54(6), 1571-1577.

⁷⁶ Steiner, U. E.; Ulrich, T. Magnetic-field effects in chemical-kinetics and related phenomena. *Chem. Rev.* **1989**, 89(1), 51-147.

Dispositivos eletrônicos: Magnetorresistores

apenas trabalhos que mostram uma grande variação ou dependência dessas propriedades em função da aplicação de um campo magnético⁷⁷.

A magnetorresistência orgânica é um efeito que se faz presente em diversos materiais, desde moléculas pequenas como Alq₃ (tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio) (39) (Figura 10) até PPPs de alto peso molecular⁷⁸.

Figura 10. Estrutura de tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio.

A variação relativa no valor de corrente elétrica quando o material é submetido a um campo magnético externo é geralmente expressa pela magnetocondutância (MC), que pode ser determinada pela expressão a seguir:

⁷⁷ Francis, T. L.; Mermer, O.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **2004**, *6*, Article Number: 185.

⁷⁸ Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Sheng, Y.; Nguyen, D. T.; Wohlgenannt, M.; Kohler, A.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S. Large magnetoresistance in nonmagnetic pi-conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*(20), Article Number: 205202.

$$MC(B) = \frac{I(B) - I_0}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad \text{Equação 4}$$

MC(B): magnetocondutância;

I(B): corrente elétrica sob campo magnético aplicado;

I₀: corrente elétrica na ausência de campo magnético;

I: corrente elétrica.

A **Figura 11**⁷⁹ apresenta um gráfico de magnetocondutância obtido a partir de dispositivos contendo Alq₃ (**39**) como camada ativa.

Figura 11. Gráfico de magnetocondutância obtido a partir de um dispositivo de arquitetura ITO/PEDOT:PSS/Alq₃(200 nm)/Ba/Al.

⁷⁹ Wagemans, W.; Koopmans, B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Status Solidi B* **2011**, 248(5), 1029-1041.

Dispositivos eletrônicos: Magnetorresistores

Geralmente, em materiais orgânicos magnetorresistivos, observa-se uma variação na corrente elétrica de 10 a 20 %, embora raramente já tenham sido registrados valores de magnetocondutância muito mais elevados⁸⁰.

Vale notar que a presença de campo magnético afeta não apenas a condutância de diversos materiais orgânicos^{81,82}, como muitas vezes também suas propriedades eletroluminescentes^{83,84} e de fotocorrente^{85,86}. Ainda, é digno de nota que a OMAR sofre poucos efeitos com a variação de temperatura⁸⁷, o que a torna uma ferramenta interessante do ponto de vista prático da fabricação e utilização dos dispositivos.

Para os diferentes materiais magnetorresistivos, a magnetocondutância em função do campo magnético geralmente apresenta representação gráfica como a que se vê na **Figura 12**.

⁸⁰ Yusoff, A. R. B. M.; da Silva, W. J.; Serbena, J. P. M.; Meruvia, M. S.; Hummelgen, I. A. Very high magnetocurrent in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based bipolar charge injection devices. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*(25), Article Number: 253305.

⁸¹ Wang, F. J.; Bassler, H.; Vardeny, Z. V. Magnetic field effects in pi-conjugated polymer-fullerene blends: evidence for multiple components. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*(23), Article Number: 236805.

⁸² Bergeson, J. D.; Prigodin, V. N.; Lincoln, D. M.; Epstein, A. J. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*(6), Article Number: 067201.

⁸³ Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Di Marco, P.; Fattori, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq(3)-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*(5-6), 710-715.

⁸⁴ Nguyen, T. D.; Sheng, Y.; Rybicki, J.; Wohlgenannt, M. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*(23), Article Number: 235209.

⁸⁵ Desai, P.; Shakya, P.; Kreouzis, T.; Gillin, W. P. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*(23), Article Number: 235202.

⁸⁶ Wagemans, W.; Engelen, W. J.; Bloom, F. L.; Koopmans, B. Separating photocurrent and injected current contributions to the organic magnetoresistance. *Synthetic Met.* **2010**, *160*(3-4) (SI), 266-270.

⁸⁷ Mermer, O.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Commun.* **2005**, *134*(9), 631-636.

Figura 12. Curvas de magnetocondutância normalizadas de diferentes materiais. As curvas encontram-se verticalmente deslocadas para melhor visualização.

As estruturas dos compostos utilizados para registrar as curvas apresentadas na **Figura 12** estão representadas a seguir (**Figura 13**).

Figura 13. Estrutura de PFO (40), Alq₃ (39), PtPPE (41), PPE (42), pentaceno (43), RRa-P3HT (44) e RR-P3HT (38).

Vale notar que as curvas de MC(B) geralmente são ajustadas por uma Lorentziana (Equação 5) ou por uma função empírica não Lorentziana (Equação 6).

$$MC(B) = MC_{\infty} \frac{B^2}{B^2 + B_0^2} \quad \text{Equação 5}$$

MC(B): magnetocondutância;

MC_∞: magnetocondutância em campo magnético de magnitude infinita;

B: magnitude do campo magnético;

B₀: magnitude do campo magnético à meia altura da magnetocondutância.

$$MC(B) = MC_{\infty} \frac{B^2}{(|B| + B_0)^2} \quad \text{Equação 6}$$

MC(B): magnetocondutância;

MC_∞: magnetocondutância em campo magnético de magnitude infinita;

B: magnitude do campo magnético;

B₀: magnitude do campo magnético a um quarto do máximo da magnetocondutância.

Para os materiais representados na **Figura 13**, cujos gráficos de MC(B) encontram-se na **Figura 12**, tem-se que as espécies pentaceno (**43**), RRa-P3HT (**44**) e RR-P3HT (**38**) apresentam comportamento magnetorresistivo que obedece à **Equação 5**, ao passo que os compostos PFO (**40**), Alq₃ (**39**), PtPPE (**41**) e PPE (**42**) apresentam curvas de MC(B) de caráter não Lorentziano (**Equação 6**).

Nota-se, na **Figura 12**, que as curvas não Lorentzianas apresentam saturação mais lenta com o aumento do valor do campo magnético aplicado. Para esse tipo de

Dispositivos eletrônicos: Magnetoresistores

curva, geralmente B_0 encontra-se entre 3 e 6 mT^{88,89}, muito embora valores mais elevados sejam observados no caso de forte acoplamento spin-órbita⁹⁰.

Em suma, diante das características apresentadas dos materiais magnetorresistivos orgânicos, a aplicação desses compostos em spintrônica tem sido estudada, e questões fundamentais a respeito do transporte e interações de *spin* em condutores e semicondutores orgânicos têm sido levantadas. A elucidação do comportamento magnetorresistivo orgânico é muito importante para a física por poder conduzir a novas perspectivas para o estudo de processos em dispositivos eletrônicos orgânicos. Atualmente, existem três modelos que buscam explicar a magnetorresistência orgânica⁷⁹: (i) o modelo bipolaron, (ii) o modelo do par elétron-buraco e (iii) o modelo de interação de carga do éxciton. Entretanto, ao comparar os modelos propostos com resultados experimentais⁷⁹, conclui-se que a origem exata e a compreensão do comportamento magnetorresistivo de materiais orgânicos ainda encontram-se abertas à discussão.

⁸⁸ Sheng, Y.; Nguyen, T. D.; Veeraraghavan, G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M.; Qiu, S.; Scherf, U. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **2006**, 74(4), Article Number: 045213.

⁸⁹ Bloom, F. L.; Wagemans, W.; Kemerink, M.; Koopmans, B. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93(26), Article Number: 263302.

⁹⁰ Nguyen, T. D.; Sheng, Y. G.; Rybicki, J.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M. Magnetoresistance in pi-conjugated organic sandwich devices with varying hyperfine and spin-orbit coupling strengths, and varying dopant concentrations. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17(19), 1995-2001.

1.2.3. Sensores de gás poliméricos

Sensores de gás são dispositivos capazes de interagir com gases ou vapores, apresentando consequente variação em seus parâmetros físicos⁹¹. Ao estudar, por meio de ferramentas matemáticas estatísticas, a variação dessas propriedades físicas, é possível avaliar o desempenho do sensor na identificação ou distinção de materiais ou de compostos químicos voláteis e até mesmo na quantificação de determinada(s) espécie(s) presentes em misturas ou amostras.

Os sensores de gás mais comumente utilizados apresentam camada ativa composta de óxido metálico semicondutor (MOS, *metal oxide semiconductor*)⁹². Nesse tipo de sensor, avalia-se a variação da condutância ou resistência elétrica do dispositivo quando exposto a vapores ou gases. As principais desvantagens dos sensores MOS residem no fato de apresentarem alto custo e operarem em altas temperaturas, dificultando sua alimentação com pilhas ou baterias recarregáveis e, assim, a sua portabilidade.

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo sensores de gás baseados em polímeros condutores^{93,94}, que apresentam como principais vantagens o

⁹¹ Gardon, M.; Guilemany, J. M. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors. *J. Mater. Sci. – Mater. El.* **2013**, 24(5), 1410-1421.

⁹² Wang, C. X.; Yin, L. W.; Zhang, L. Y.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors* **2010**, 10(3), 2088-2106.

⁹³ Li, R. W. C.; Carvalho, L. R. F.; Ventura, L.; Gruber, J. Low cost selective sensor for carbonyl compounds in air based on a novel conductive poly(*p*-xylylene) derivative. *Mat. Sci. Eng. C – Bio. S.* **2009**, 29(2), 426-429.

⁹⁴ Peres, L. O.; Gruber, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mat. Sci. Eng. C – Bio. S.* **2007**, 27(1), 67-69.

Dispositivos eletrônicos: Sensores de gás

fato de operarem à temperatura ambiente, apresentarem baixo custo de fabricação, serem de fácil operação e baixo tempo de resposta.

Nos sensores de gás poliméricos desenvolvidos por nosso grupo (**Figura 14**⁹⁵), deposita-se uma fina camada de polímero condutor dopado sobre a superfície de um par de eletrodos interdigitados previamente depositados sobre uma placa isolante.

Figura 14. Representação de um sensor de gás polimérico.

Dessa forma, avalia-se a variação da resistência elétrica do sensor durante a exposição a compostos voláteis, tendo em vista que a camada polimérica atua como um semicondutor entre os contatos metálicos.

Observa-se, na ampliação da região interdigitada do eletrodo, representada na **Figura 14**, que a distância entre os dígitos metálicos (cromo, titânio ou cromo

⁹⁵ Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixao, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J. Identification of four wood species by an electronic nose and by LIBS. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 2012, Article Number: 563939.

Dispositivos eletrônicos: Sensores de gás

revestido por ouro) é bastante pequena; no caso, aproximadamente 24 μm . Essa proximidade dos filetes confere ao sensor alta sensibilidade.

Sensores poliméricos de gás podem ser aplicados em diversas finalidades, como, por exemplo, na quantificação de metanol em cachaça⁹⁶, como sensor de pressão⁹⁷ ou de umidade⁹⁸, na determinação do teor de etanol em combustíveis automotivos⁹⁹, na identificação de solventes orgânicos diversos¹⁰⁰ e determinação de suas concentrações em atmosfera de ar¹⁰¹, entre outras aplicações.

Neste breve subcapítulo, apresentaremos algumas aplicações interessantes de sensores de gás descritas na literatura. Tais exemplos têm como finalidade mostrar a potencialidade da técnica na identificação e quantificação de compostos químicos voláteis.

⁹⁶ Peres, L. O.; Li, R. W. C.; Yamauchi, E. Y.; Lippi, R.; Gruber, J. Conductive polymer gas sensor for quantitative detection of methanol in Brazilian sugar-cane spirit. *Food Chem.* **2012**, *130*(4), 1105-1107.

⁹⁷ Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; Lippi, R.; Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J. Measuring air pressure with a polymeric gas sensor. *Quim. Nova* **2010**, *33*(10), 2272-2273.

⁹⁸ Brook, T. E.; Narayanaswamy, R. Polymeric films in optical gas sensors. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **1998**, *51*, 77-83.

⁹⁹ Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Polymeric electronic gas sensor for determining alcohol content in automotive fuels. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2009**, *136*, 173-176.

¹⁰⁰ Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J.; Kawano, Y.; Carvalho, L. R. F. A selective conductive polymer-based sensor for volatile halogenated organic compounds (VHOC). *Sens. Actuat. B – Chem.* **2008**, *131*(2), 646-651.

¹⁰¹ Buhlmann, K.; Schlatt, B.; Cammann, K.; Shulga, A. Plasticised polymeric electrolytes: new extremely versatile receptor materials for gas sensors (VOC monitoring) and electronic noses (odour identification : discrimination). *Sensor. Actuat. B – Chem.* **1998**, *49*, 156-165.

1.2.3.1. Quantificação de etanol em combustível automotivo

Neste trabalho, a síntese eletroquímica do polímero condutor inédito poli[(2-bromo-5-hexilóxi-1,4-fenilenovinileno)-co-(1,4-fenilenovinileno)] (BHPPV-co-PPV) (**47**) (**Esquema 12**) é descrita, e o comportamento desse material como camada ativa de sensor de gás para quantificação de etanol em misturas de etanol/gasolina em tanques de veículos do tipo *flex* é estudado.

Esquema 12. Síntese eletroquímica utilizada para a obtenção de BHPPV-co-PPV (**47**).

Conhecer a exata composição da mistura etanol/gasolina permite a regulação ótima da proporção ar:combustível para cada sistema, conduzindo, portanto, ao melhor funcionamento do motor.

O sensor desenvolvido consiste num fino filme de BHPPV-co-PPV (**47**) dopado com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (**48**) (**Figura 15**) depositado sobre um eletrodo interdigitado.

Figura 15. Estrutura de DBSA (48).

O composto representado na **Figura 15** atua como um ácido de Lewis, conduzindo à dopagem tipo p do material conjugado **47**. Os defeitos gerados na estrutura polimérica permitem a movimentação dos elétrons, tornando o material um condutor de corrente elétrica.

Ao expor o sensor a diferentes misturas etanol/gasolina, observa-se que sua condutância elétrica apresenta relação linear com a concentração de álcool presente no combustível (**Figura 16**).

Figura 16⁹⁹. Gráfico da resposta relativa do sensor em função da concentração de etanol na mistura combustível.

Vale mencionar que, na ordenada do gráfico da **Figura 16**, a chamada *relative response* (Ra ou resposta relativa) representa a variação relativa, em unidades arbitrárias, da resistência elétrica medida entre o par de eletrodos.

1.2.3.2. Sensor de pressão

Neste trabalho, foi descrita a preparação de poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenileno etileno) (PHBPE) (**53**) (**Esquema 13**) e sua aplicação em um sensor de gás pouco usual, desenvolvido para medir pressão atmosférica.

Esquema 13. Preparação de PHBPE (**53**).

O dispositivo foi construído por meio da deposição de um filme fino de **53** sobre a superfície de um par de eletrodos de estanho interdigitados. O polímero foi previamente dopado com ácido canforsulfônico (CSA) (**54**) (**Figura 17**), que atua de maneira análoga ao DBSA. O uso desses ácidos de Lewis justifica-se na medida em que apresentam boa miscibilidade com polímeros orgânicos conjugados e são solúveis em clorofórmio e outros solventes orgânicos usualmente utilizados no preparo de soluções para deposição por *casting* ou *spin-coating*.

Figura 17. Estrutura de CSA (**54**).

A **Figura 18** mostra a condutância do sensor em função da pressão à qual ele é submetido, evidenciando a relação entre a resistência elétrica do dispositivo e a concentração de ar, que pode ser identificada dentro da faixa de 100 mmHg e 700 mmHg.

Figura 18. Gráfico de condutância de PHBPE (53) em função da pressão aplicada.

O sensor desenvolvido apresenta baixo custo, é fácil de fabricar e durável, tendo sido testada sua eficiência ao longo de seis meses.

1.2.3.3. Quantificação de metanol em cachaça

Este trabalho descreve a síntese de um PPV inédito, o poli(2-dodecanoilsulfonil-*p*-fenilenovinileno) (57), e sua aplicação em sensor polimérico de gás para a quantificação de CH_3OH em cachaça⁹⁶.

Esquema 14⁹⁶. Preparação de poli(2-dodecilsulfonil-*p*-fenilenovinileno).

O polímero, obtido com rendimento satisfatório, foi dopado com DBSA (10 % w/w) e depositado sobre a superfície de um par de eletrodos interdigitados.

O sensor apresentou resposta linear em função da concentração de metanol em aguardente de cana, dentro da faixa de concentração de 0,05 % a 4,0 % (**Figura 19**).

Figura 19⁹⁶. Resposta relativa do sensor frente à exposição a amostras contendo diferentes concentrações de metanol.

O sensor desenvolvido apresenta baixo custo, é fácil de fabricar, durável, tendo sido testado ao longo de dois meses, demanda baixo consumo de energia elétrica, e sua principal vantagem para esta aplicação consiste no fato de não ser sensível a etanol, água e ácido acético, substâncias presentes em aguardentes de cana.

Nas seções **1.2.3.1.** a **1.2.3.3.**, foram apresentados sensores de gás cujas respostas baseavam-se nas variações de suas propriedades elétricas quando expostos a voláteis. É bastante comum também o desenvolvimento de sensores de gás poliméricos do tipo óptico^{102,103}. Nesse tipo de dispositivo, as propriedades avaliadas

¹⁰² Kondratowicz, B.; Narayanaswamy, R.; Persaud, K. C. An investigation into the use of electrochromic polymers in optical fibre gas sensors. *Sens. Actuat. B – Chem.* **2001**, 74(1-3), 138-144.

Dispositivos eletrônicos: Sensores de gás

durante a exposição relacionam-se com as características absorptivas ou emissivas do sensor.

Em suma, este subcapítulo destina-se fundamentalmente a apresentar o conceito de sensores de gás poliméricos e a grande potencialidade do uso de tais dispositivos, o que motivou e conduziu parte do presente trabalho de doutorado.

¹⁰³ Ong, P. L.; Levitsky, I. A. Fluorescent gas sensors based on nanoporous optical resonators (microcavities) infiltrated with sensory emissive polymers. *IEEE Sens. J.* **2011**, *11*(11), 2947-2951.

Objetivos

Objetivos

2. Objetivos

Dentre os objetivos principais deste trabalho, destacam-se:

2.1. Síntese e caracterização de materiais derivados de PPV, contendo unidades de fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol (**58 – 61**) (**Figura 20**);

Figura 20. Estruturas das espécies **58**: poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-*alt*-9,9-di-*n*-octil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV-*alt*-PDO27FV);
59: 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF);
60: 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno (BFB) e
61: 4-(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB).

Objetivos

2.1.1. Aplicação dos compostos **58 – 61** no desenvolvimento de um nariz eletrônico para a identificação de diferentes espécies de madeira;

2.1.2. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos materiais **58 – 61**;

2.2. Síntese e caracterização dos oligômeros derivados de PPV contendo unidades de fluoreno **62** e **63** (Figura 21);

Figura 21. Estrutura dos materiais **62**: 1,2-bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2-vinileno (FF) e **63**: 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluoreno (FFF).

2.2.1. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos oligômeros **62** e **63**;

2.3. Síntese e caracterização do polímero poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (**64**) (Figura 22);

Figura 22. Estrutura de poli[4,7-(2,1,3-benzotriazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV-*alt*-PDOPPV) (**64**).

2.4. Síntese e caracterização dos materiais derivados de 2,1,3-benzotriazol e fragmentos de tiofeno/tiazol **65 – 67** (**Figura 23**).

Figura 23. Fórmulas estruturais dos materiais **65**: 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b':4,5-b']ditiofeno-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT); **66**: 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b':4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) e **67**: 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b':4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiofeno]-5-bis(il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol) (J2).

Objetivos

- 2.4.1. Estudo da miscibilidade de doadores e aceptores orgânicos de elétrons para otimização da *performance* de dispositivos fotovoltaicos.
- 2.5. Desenvolvimento de um nariz eletrônico polimérico para estudo dos estágios da atividade física em indivíduos *via* análise do suor produzido.

Resultados e discussão

3. Resultados e discussão

Com finalidade didática, o trabalho desenvolvido será apresentado de acordo com a estrutura a seguir:

3.1.1. Síntese e caracterização de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**);

3.1.2. Síntese e caracterização de FBF (**59**);

3.1.3. Síntese e caracterização de BFB (**60**);

3.1.4. Síntese e caracterização de FB (**61**);

3.2. Aplicação dos compostos **58 – 61** no desenvolvimento de um nariz eletrônico para a identificação de diferentes espécies de madeira;

3.3. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos materiais **58 – 61**;

Resultados e discussão

3.4.1. Síntese e caracterização de FF (**62**);

3.4.2. Síntese e caracterização de FFF (**63**);

3.5. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos oligômeros **62** e **63**;

3.6. Síntese e caracterização do polímero PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**);

3.7. Síntese e caracterização de *small molecules*;

3.7.1. Síntese e caracterização de G37FBT (**65**);

3.7.2. Síntese e caracterização de J1 (**66**);

3.7.3. Síntese e caracterização de J2 (**67**);

3.8. Estudo da miscibilidade de doadores/aceptores orgânicos para otimização do desempenho de células solares.

- 3.9. Desenvolvimento de um nariz eletrônico polimérico para estudo da influência da atividade física no indivíduo *via* suor.

Resultados e discussão

3.1.1. Síntese e caracterização de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-*alt*-9,9-di-*n*-octil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV-*alt*-PDO27FV) (58)

Para a obtenção de PBTDV-*alt*-PDO27FV (58), empregou-se a rota sintética apresentada no **Esquema 15**.

Esquema 15. Rota sintética empregada na preparação de PBTDV-*alt*-PDO27FV (58).

Resultados e discussão

A primeira etapa da formação do copolímero **58** consistiu na dialquilação de fluoreno (**68**) em condições de catálise de transferência de fase (CTF)¹⁰⁴. Nessa reação, empregou-se hidróxido de sódio como base, DMSO como solvente, cloreto de benziltriethylamônio (TEBAC) como catalisador de transferência de fase e *n*-bromo-octano como alquilante, o que conduziu à formação do composto **69** em rendimento quantitativo. O mecanismo dessa reação está ilustrado no **Esquema 16**.

De acordo com o mecanismo apresentado no **Esquema 16**, tem-se que o íon hidróxido, na fase aquosa, remove um próton do dimetilsulfóxido (DMSO) (**75**), dando origem ao mesitol carbânion **76**, que é transferido para a fase orgânica pela interação com o cátion benziltriethylamônio. Na fase orgânica, a base **76** retira um próton do carbono sp³ do fluoreno (**68**), formando o carbânion **77** e regenerando a molécula de DMSO. Este íon, por sua vez, ataca o carbono primário adjacente ao átomo de halogênio de *n*-bromo-octano (**78**) por meio de uma substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Com isso, alquila-se a molécula de fluoreno (**68**), conduzindo ao produto monobromometilado na posição 9 (**79**). Como a molécula de fluoreno (**68**) possui dois hidrogênios em seu carbono tetraédrico, esta substituição ocorre novamente, dando origem ao produto 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**69**).

¹⁰⁴ Saikia, G.; Iyer, P. K. Facile C-H alkylation in water: enabling defect-free materials for optoelectronic devices. *J. Org. Chem.* **2010**, 75(8), 2714-2717.

Resultados e discussão

Esquema 16. Mecanismo de dialquilação do fluoreno (68) para a obtenção de 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (69).

O acompanhamento da reação pode ser visual, pois os carbânions aromáticos formados apresentam forte coloração roxa, permitindo que o experimento seja interrompido quando o meio reacional volta à sua coloração original amarelada, ou

Resultados e discussão

seja, quando todo o carbânion formado foi convertido ao produto desejado, o que, usualmente, leva em torno de sete dias.

Em seguida, o fluoreno dialquilado (**69**) foi submetido ao tratamento com paraformaldeído e solução de HBr em ácido acético a 30 %¹⁰⁵. O mecanismo dessa reação está ilustrado no **Esquema 17**.

De acordo com o **Esquema 17**, a reação de di-halometilação da espécie **69** tem como primeira etapa a despolimerização do paraformaldeído (**80**), que ocorre termicamente, gerando formaldeído (**81**) *in situ*. Este, por sua vez, por encontrar-se em presença de ácido forte, tem seu oxigênio carbonílico protonado, gerando a espécie iônica (**82**) que existe na forma de um híbrido de ressonância, cujas formas canônicas estão representadas no **Esquema 17**.

Em seguida, ocorre uma reação de substituição eletrofílica aromática (S_EAr) entre 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**69**) e a espécie **82**. O cátion **83** formado é estabilizado por ressonância, tendo sido omitidas suas formas canônicas com intuito de simplificar a representação mecanística da reação. Esse íon (**83**), por sua vez, perde um próton e tem sua aromaticidade regenerada. A espécie **84** resultante adquire um H⁺ (**85**), conduzindo à posterior reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), que envolve a entrada de um brometo e a saída de uma molécula de água, formando o produto monobrometilado em sua posição 2 (**86**).

Essas reações se repetem na posição 7 do material já mono-halometilado, conduzindo ao 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**70**).

¹⁰⁵ Wen, S. P.; Pei, J. N.; Zhou, Y. H.; Li, P. F.; Xue, L. L.; Li, Y. W.; Xu, B.; Tian, W. J. Synthesis of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole-based copolymers and their photovoltaic applications. *Macromolecules* **2009**, 42(14), 4977-4984.

Esquema 17. Mecanismo da dibromometilação de 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (69) utilizada na preparação de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (70).

O produto bruto dessa reação consiste num óleo castanho que contém ambas as espécies mono- (86) e di-halometiladas (70). Após purificação desse óleo por coluna de sílica gel 70-230 mesh, utilizando-se *n*-hexano como eluente, foi possível isolar o composto 70 puro.

A etapa seguinte da preparação do polímero 58 consistiu na oxidação de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (70) empregando-se bicarbonato de sódio e

Resultados e discussão

DMSO¹⁰⁶. O mecanismo¹⁰⁷ da formação do dialdeído **71** encontra-se representado no

Esquema 18.

Esquema 18. Mecanismo da reação de oxidação de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**70**) a 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**).

Haletos de alquila primários (brometos, cloretos e iodetos) podem ser facilmente oxidados a aldeídos utilizando-se dimetilsulfóxido, que conduz aos respectivos compostos carbonílicos em bons rendimentos¹⁰⁸.

¹⁰⁶ Shao, P.; Li, Z.; Luo, J.; Wang, H.; Qin, J. A convenient synthetic route to 2,5-dialkoxyterephthalaldehyde. *Synth. Commun.* **2005**, 35(1), 49-53.

¹⁰⁷ Johnson, C. R.; Phillips, W. G. Reactions of alkoxysulfonium salts with alkoxides. *J. Org. Chem.* **1967**, 32(6), 1926-1931.

¹⁰⁸ Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J. A new and selective method of oxidation – the conversion of alkyl halides and alkyl tosylates to aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(15), 4113-4114.

Resultados e discussão

No **Esquema 18**, observa-se que a primeira etapa da reação de oxidação consiste no ataque nucleofílico da ligação *pi* entre os átomos de enxofre e oxigênio da molécula de DMSO ao carbono primário do substrato orgânico **70**, o que compreende a saída de um íon brometo (S_N2).

Em seguida, a base remove um próton do carbono metílico do composto **87** formado, conduzindo à ilida **88**. Esta, por meio de uma transferência de H^+ , elimina uma molécula do tio-éter **89**, formando a carbonila de aldeído desejada (**90**). Em virtude de o substrato **70** possuir dois grupos brometo de alquila primários, a reação ocorre novamente na outra posição disponível, dando origem ao dialdeído **71**.

Uma evidência de que o mecanismo dessa oxidação esteja de acordo com o apresentado no **Esquema 18** reside no fato de já terem sido isolados sais de alcóxi-sulfônio¹⁰⁹ análogos à espécie **87**. Contudo, vale notar que na segunda etapa do mecanismo proposto, para alguns tipos de substrato, a base remove um próton diretamente do carbono a ser oxidado, não sendo formada, portanto, a ilida como intermediário.

Para a síntese do polímero **58**, foram preparados, paralelamente, o dialdeído de 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**) e o sal de fosfônio duplo de 2,1,3-benzotiadiazol (**74**) com posterior polimerização dos dois precursores monoméricos por meio da reação de Wittig.

A preparação do sal de fosfônio **74** teve como primeira etapa a reação de dibromometilação de 2,1,3-benzotiadiazol (**72**), dando origem a 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**73**). Essa reação foi conduzida empregando-se paraformaldeído

¹⁰⁹ Khuddus, M. A.; Swern, D. Alkoxysulfonium salts from dimethyl sulfide and epoxides – preparation, characterization, reactions, and mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95(25), 8393-8402.

Resultados e discussão

em solução de HBr em ácido acético glacial, de acordo com procedimento descrito para metilbenzenos¹¹⁰. Considerando a aromaticidade da espécie **72**¹¹¹ (**Figura 24**), tem-se que o mecanismo de reação da formação do composto **73** é análogo ao apresentado no **Esquema 17** para a preparação de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**70**).

Figura 24. Formas canônicas do híbrido de ressonância de 2,1,3-benzotriazol (**72**).

Conforme mencionado no parágrafo anterior, 2,1,3-benzotriazol é uma espécie aromática cuja planaridade e cuja aromaticidade foram comprovadas por meio de estudos cristalográficos¹¹². Ainda, pela regra de Hückel, tem-se que a presença de quatro pares de elétrons π e de um par de elétrons não ligante do átomo de enxofre soma 10 elétrons, satisfazendo a equação $4n + 2$ com $n = 2$. Vale ressaltar que o estudo acerca dos comprimentos de ligação dessa molécula (**Figura 25**) sugere que as formas canônicas apresentadas na **Figura 24** tenham contribuições muito semelhantes para o híbrido de ressonância.

¹¹⁰ van der Made, A. W.; van der Made, R. H. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, 58(5), 1262-1263.

¹¹¹ Houben-Weyl. *Methoden der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1994; pp. 170-181.

¹¹² Luzzati, P. V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. *Acta Cryst.* **1951**, 4, 193-200.

Figura 25. Comprimentos das ligações na molécula de 2,1,3-benzotiadiazol (Å).

Por fim, vale notar que o produto bruto da reação de dibromometilação de 2,1,3-benzotiadiazol (**72**) consiste num sólido amarelado composto por uma mistura dos produtos mono e dibromometilado. Após recristalização de hexano, foi possível isolar um sólido branco identificado e caracterizado como sendo 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**73**).

Para a preparação do sal de fosfônio duplo **74**, reagiu-se o precursor **73** com trifetilfosfina, empregando-se acetona anidra como solvente. O mecanismo desta substituição está apresentado no **Esquema 19**.

Resultados e discussão

Esquema 19. Mecanismo da reação de preparação de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**).

De acordo com o **Esquema 19** acima, tem-se que a reação de formação do sal de fosfônio **74** a partir de seu respectivo precursor di-halogenado ocorre por meio de uma reação de substituição nucleofílica do tipo S_N2, que ocorre em ambos os carbonos sp³ da espécie **73**.

Finalmente, tendo sido preparados os compostos 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**) e 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**), procedeu-se à polimerização por meio da reação de Wittig, empregando etóxido de sódio como base¹¹³.

Cabe notar que a reação de acoplamento de Wittig foi uma das primeiras abordagens sintéticas utilizadas para a obtenção de poli(*p*-fenilenovinileno) (**1**),

¹¹³ Baeke, J. K.; De Borger, R.; Lemièrre, F.; Van Alsenoy, C.; Blockhuys, F. Self-doping PPV oligomers – electrochemistry and structure of the self-doped systems. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22(10), 925-932.

Resultados e discussão

partindo de tereftalaldeído (**93**) e do sal de fosfônio duplo (**94**)¹¹⁴, como mostra o

Esquema 20.

Esquema 20. Preparação de PPV (**1**) por meio da reação de Wittig.

O mecanismo da reação de Wittig para a obtenção do polímero **58** é mostrado no **Esquema 21** a seguir.

Segundo o **Esquema 21** acima, a primeira etapa da reação de Wittig consiste na remoção de um próton de um dos carbonos sp³ do substrato **74** pela base, dando origem à ilida de fósforo **95**, cuja estrutura de ressonância está representada no esquema.

¹¹⁴ McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82(17), 4669-4671.

Resultados e discussão

Resultados e discussão

Esquema 21. Mecanismo da reação de polimerização *via* Wittig para a preparação de PBDV-*alt*-PDO27FV (58).

Resultados e discussão

Em seguida, a ilida ataca um dos carbonos carbonílicos do dialdeído **71**, formando a espécie **96**, que, pela posterior formação de uma ligação *sigma* intramolecular, conduz ao oxafofenato **97**. Este, por sua vez, existe na forma de um híbrido de ressonância cuja outra forma canônica consiste na betaína *éritro* (**97**). Essa betaína pode eliminar uma molécula de trifenilfosfinóxido (**99**), conduzindo ao composto *cis* **100** ou rearranjar-se por meio de uma pseudorrotação, transformando-se na respectiva betaína *treo* (**98**), que, da mesma maneira, elimina uma molécula do trifenilfosfinóxido **99**, dando origem ao isômero *trans* da espécie **100** (**101**).

Visto que os precursores poliméricos **74** e **71** apresentam duas terminações contendo funções fosfônio e aldeído, respectivamente, ocorre que a reação de Wittig continua a se processar nas estruturas formadas, conduzindo ao polímero desejado PBDV-*alt*-PDO27FV (**58**).

Nota-se, de acordo com o exposto anteriormente, que o polímero alternado **58** foi preparado com sucesso e que os rendimentos da rota empregada foram satisfatórios.

É interessante ressaltar que a formação de PPVs por meio da reação de Wittig apresenta problemas no que tange ao controle de sua estereoquímica (**Esquema 21**).

A estabilidade relativa entre as betaínas *éritro* e *treo* rege a proporção entre os isômeros *cis* e *trans* formados e é dependente de diversos fatores, como a polaridade do solvente, a natureza dos substituintes, que influenciam a estabilidade das betaínas em termos eletrônicos e estéricos, entre outros¹¹⁵.

¹¹⁵ Schossler, M. The stereochemistry of Wittig reaction. In *Topics in Stereochemistry*; Eliel, E. L., Allinger, N. L., Eds.; Wiley & Sons: New York, 1970; Vol. 5, pp. 1-30.

Resultados e discussão

Grupos elétron-atraentes, como grupos carbonila, nitrila, arila, etc. conduzem à formação majoritária de isômeros *trans*, pois conferem maior estabilidade ao carbânion da betaína *éritro*, aumentando seu tempo de meia-vida e, conseqüentemente, garantindo uma maior taxa de pseudorrotação, que dá origem à betaína *treo*, cuja estabilidade termodinâmica é maior. Analogamente, a presença de substituintes elétron-doadores (-OR, -R, etc.) produz o efeito contrário, formando o isômero *cis* em maior proporção.

No caso presente, os substituintes derivados de arila do oxafosfenato **97** sugerem que o isômero *trans* é formado majoritariamente, tendo em vista o favorecimento da betaína termodinâmica **98**.

Os objetivos iniciais da síntese de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) residiam na possível aplicação dessa espécie em dispositivos eletrônicos variados, como células solares, magnetorresistores, sensores de gás, entre outros. Para tanto, é fundamental que o polímero atue como um semicondutor, sendo necessário, para isso, que ele apresente um baixo valor de energia da lacuna proibida (E_{gap}).

O uso de polímeros como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos em geral justifica-se na medida em que longas cadeias poliméricas apresentam menores energias da lacuna proibida do que seus respectivos monômeros. Isso pode ser explicado pela formação de uma estrutura de bandas em polímeros decorrente da interação dos orbitais π das unidades de repetição ao longo da cadeia. A **Figura 26**¹¹⁶ a seguir mostra os níveis de energia de fronteira calculados

¹¹⁶ Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. *Synthetic Met.* **1998**, 96(3), 177-189.

Resultados e discussão

para oligotiofenos com grau de polimerização variando de 1 a 6 e para o politiofeno com $n = \infty$.

Figura 26. Níveis de energia de oligotiofenos com $n = 1 - 6$ e de politiofeno.

De acordo com a **Figura 26** acima, é possível notar que, quanto maior o número de unidades de repetição na cadeia polimérica, maior é a hibridização dos níveis de energia, gerando um número maior de níveis. Extrapolando o conceito, existe um ponto em que se tem a presença de bandas em vez de níveis discretos de energia. Observa-se, também, que o E_{gap} do polímero diminui com o aumento da hibridização

Resultados e discussão

dos níveis de energia, o que explica a vasta aplicação de polímeros em dispositivos eletrônicos variados^{117,118}.

O *design* da estrutura polimérica do material **58** baseou-se no fato de que unidades de fluoreno (**68**)^{119,120} e 2,1,3-benzotiadiazol (**72**)^{121,122} têm sido largamente reportadas na literatura na composição de polímeros com bons desempenhos em dispositivos eletrônicos diversos. Ainda, o uso de derivados de PPV como semicondutores em camadas ativas de dispositivos eletrônicos tem se mostrado bastante promissor nos últimos anos^{123,124}.

É interessante ressaltar que a arquitetura do polímero **58** é baseada num arranjo D/A, em que as unidades de 2,1,3-benzotiadiazol atuam como receptoras de

¹¹⁷ Wang, T. L.; Yang, C. H.; Shieh, Y. T.; Chen, Y. C.; Ho, T. H.; Chen, C. H. An extremely low bandgap donor-acceptor copolymer for panchromatic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *107*, 298-306.

¹¹⁸ Liu, Y.; Du, X. Y.; Xiao, Z.; Cao, J. M.; Tan, S. T.; Zuo, Q. Q.; Ding, L. M. Solution processable low bandgap small molecule donors with naphthalene end-groups for organic solar cells. *Synthetic Met.* **2012**, *162*(17-18), 1665-1671.

¹¹⁹ Hong, Y.; Kanicki, J. Opto-electronic properties of poly(fluorene) co-polymer red light-emitting devices on flexible plastic substrate. *IEEE T. Electron. Dev.* **2004**, *51*(10), 1562-1569.

¹²⁰ Du, C.; Li, C. H.; Li, W. W.; Chen, X.; Bo, Z. S.; Veit, C.; Ma, Z. F.; Wuerfel, U.; Zhu, H. F.; Hu, W. P.; Zhang, F. L. 9-Alkylidene-9H-fluorene-containing polymer for high-efficiency polymer solar cells. *Macromolecules* **2011**, *44*(19), 7617-7624.

¹²¹ No, I. J.; Shin, P. K.; Kannappan, S.; Palanisamy, K.; Ochiai, S. Performance of bulk heterojunction solar cells fabricated using spray-deposited poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2, 5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]/[6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester blend active layers. *Int. J. Photoenergy* **2013**, Article Number: 202467.

¹²² Zhou, W. P.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L. J.; Tan, S. T. Low band gap copolymers consisting of porphyrins, thiophenes, and 2,1,3-benzothiadiazole moieties for bulk heterojunction solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*(12), 2685-2692.

¹²³ Cevik, E.; Ilicali, D.; Egbe, D. A. M.; Gunes, S. Bulk heterojunction and inverted type solar cells using a CN-PPV derivative. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *98*, 94-102.

¹²⁴ de Freitas, J. N.; Pivrikas, A.; Nowacki, B.; Akcelrud, L. C.; Sariciftci, N. S.; Nogueira, A. F. Investigation of new PPV-type polymeric materials containing fluorene and thiophene units and their application in organic solar cells. *Synthetic. Met.* **2010**, *160*(15-16), 1654-1661.

Resultados e discussão

elétrons¹²⁵, e os fragmentos derivados de fluoreno, como doadores¹²⁶. Esse tipo de estrutura geralmente reduz o valor de *bandgap* do polímero^{127,128} (**Figura 27**), tornando-o atraente do ponto de vista de aplicação em dispositivos eletrônicos, que muitas vezes necessitam de uma camada ativa com elevada condutividade^{129,130}.

¹²⁵ Zhou, E. J.; Cong, J. Z.; Yamakawa, S.; Wei, Q. S.; Nakamura, M.; Tajima, K.; Yang, C. H.; Hashimoto, K. Synthesis of thieno[3,4-b]pyrazine-based and 2,1,3-benzothiadiazole-based donor-acceptor copolymers and their application in photovoltaic devices. *Macromolecules* **2010**, 43(6), 2873-2879.

¹²⁶ Song, H. Y.; Tong, H.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Wang, F. S. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole and fluorene as donor units. *Polymer* **2012**, 53(22), 5103-5108.

¹²⁷ Wang, T. L.; Yeh, A. C.; Yang, C. H.; Shieh, Y. T.; Chen, W. J.; Ho, T. H. Synthesis and photovoltaic properties of a low bandgap donor-acceptor alternating copolymer with benzothiadiazole unit. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **2011**, 95(12), 3295-3302.

¹²⁸ Cimrova, V.; Kminek, I.; Pavlackova, P.; Vyprachticky, D. Low-bandgap donor-acceptor copolymers with 4,6-bis(3'-(2-ethylhexyl)thien-2'-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole: synthesis, optical, electrochemical, and photovoltaic properties. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, 49(15), 3426-3436.

¹²⁹ Deng, D.; Gu, L. Synthesis and characterization of cyclopentadithiophene-based low bandgap copolymers for all-polymer solar cells. *J. Mater. Sci. – Mater. El.* **2013**, 24(2), 507-513.

¹³⁰ Kim, B.; Yeom, H. R.; Yun, M. H.; Kim, J. Y.; Yang, C. A selenophene analogue of PCDTBT: selective fine-tuning of LUMO to lower of the bandgap for efficient polymer solar cells. *Macromolecules* **2012**, 45(21), 8658-8664.

Figura 27¹³¹. Diagrama de níveis de energia de um fragmento doador (D) e um receptor (A) e do monômero D/A.

De acordo com a **Figura 27**, observa-se que, naturalmente, a espécie doadora de elétrons apresenta elevada energia de HOMO, ao passo que o receptor possui baixa energia de LUMO. Quando os orbitais HOMO e LUMO do doador e do receptor se combinam para dar origem aos orbitais moleculares, cria-se um novo arranjo de níveis para a espécie D-A, que apresenta menor E_{gap} (**Figura 27**).

Os baixos valores de E_{gap} comumente encontrados em espécies de arquitetura D/A podem ser explicados pelo fato de que a conjugação ao longo da cadeia polimérica, que alterna fragmentos doadores e aceptores, representa um sistema análogo a um semicondutor de junção p-n. Nesse tipo de semicondutor, a alternância entre dopagens positivas e negativas gera um alargamento das bandas de condução e valência, que resulta na diminuição do E_{gap} .

¹³¹ van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Mat. Sci. Eng. R* **2001**, 32(1), 1-40.

Resultados e discussão

No que tange à hibridização dos orbitais do doador e do aceptor, cálculos realizados confirmam que o elevado nível de energia do HOMO do doador associado à baixa energia do LUMO do aceptor resulta num monômero D-A com reduzida separação entre os níveis HOMO e LUMO¹³².

Ainda, a interação entre os orbitais π ao longo da cadeia polimérica também confere ao polímero reduzido valor de E_{gap} , o que, somado ao efeito doador-aceptor previamente discutido, pode resultar em espécies de grande interesse na área eletrônica^{133,134}.

O polímero PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) foi caracterizado por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS) e de fluorescência molecular (PL), termogravimetria (TG/dTG), cromatografia por permeação em gel (GPC) e voltametria cíclica (VC).

A análise de RMN de ^1H mostrou-se coerente com a estrutura polimérica, revelando a presença dos hidrogênios alifáticos das cadeias alquílicas presentes nas unidades de fluoreno e dos hidrogênios aromáticos e vinilênicos da molécula. Vale notar, entretanto, que a interpretação do espectro de RMN de ^1H do material **58** é bastante difícil por diversas razões, a saber:

¹³² Brocks, G.; Tol, A. A theoretical study of polysquaraines. *Synthetic Met.* **1996**, 76(1-3), 213-216.

¹³³ Bian, L. Y.; Zhu, E. W.; Tang, J.; Tang, W. H.; Zhang, F. J. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37(9), 1292-1331.

¹³⁴ Subbiah, J.; Choudhury, K. R.; Ellinger, S.; Reynolds, J. R.; So, F. Color tunable pi-conjugated polymers for solar-cell applications: engineering of bandgap, interface, and charge transport properties. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **2010**, 16(6), 1792-1800.

Resultados e discussão

- os monômeros acoplados por meio da reação de Wittig geram uma mistura *cis/trans* ao longo das cadeias poliméricas. Ainda, esse padrão *cis/trans* varia de molécula para molécula;
- a massa molar do polímero é dada na forma de uma distribuição, ou seja, o material apresenta cadeias de tamanhos variados, não sendo monodisperso;
- dois monômeros foram empregados na síntese do polímero **58**, 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**) e 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**). Isso indica que as cadeias poliméricas podem apresentar três diferentes grupos terminais (terminações de fosfônio, terminações de aldeído ou uma terminação de fosfônio e outra aldeídica).

Os fatores acima apresentados mostram que as cadeias poliméricas podem apresentar diferentes estruturas e, ainda, ao considerar apenas uma cadeia polimérica, que os efeitos das terminações e da mistura *cis/trans* conduzem os hidrogênios a ambientes químicos diferentes, resultando em muitos sinais de hidrogênios não equivalentes com deslocamentos químicos distintos. O resultado disso é um espectro de RMN que apresenta muitos picos em regiões muito próximas do espectro. Essa quase sobreposição de picos, que ocorre tanto na região aromática quanto na alifática, gera um espectro cujos sinais assemelham-se a bandas alargadas, dificultando uma coerente atribuição dos sinais. Contudo, registrar o espectro é útil: por meio da

Resultados e discussão

integração de suas regiões alifática e aromática, é possível determinar que, no geral, esses dois tipos de hidrogênio encontram-se na proporção esperada.

Vale notar que, no que tange à interpretação dos picos encontrados no espectro de RMN de ^{13}C , foi encontrada a mesma dificuldade, decorrente dos diversos carbonos não equivalentes da amostra de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) utilizada.

A análise de absorção no infravermelho também se mostrou útil na caracterização do polímero **58**, estando presentes as bandas relativas aos estiramentos e deformações dos grupos presentes na molécula, bem como aquelas associadas à presença de fragmentos *cis* ($\sim 721\text{ cm}^{-1}$) e *trans* ($\sim 972\text{ cm}^{-1}$) na espécie.

Ainda no processo de caracterização do material, o composto **58** foi submetido a análises termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio (**Figura 28**) e de ar sintético (**Figura 29**), separadamente.

Figura 28. Curvas TG/dTG de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) em atmosfera de N₂

(razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹; massa da amostra = 0,706012 mg).

Figura 29. Curvas TG/dTG de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) em atmosfera de ar sintético

(razão de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; massa da amostra = 1,80723 mg).

É possível observar, nas curvas TG/dTG acima, que o processo de degradação do polímero frente ao aumento de temperatura ocorre em três etapas distintas. De acordo com as curvas dTG, esses processos estão centrados em $243\text{ }^{\circ}\text{C}$, $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $443\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio (**Figura 28**), e em $268\text{ }^{\circ}\text{C}$, $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $521\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de ar (**Figura 29**).

Ainda, considerando a porcentagem em massa perdida no primeiro evento de degradação do composto, tanto em nitrogênio como em ar, é possível atribuir essa diminuição à perda das cadeias laterais ($-\text{C}_8\text{H}_{17}$) e do grupo tiadiazólico do polímero. Na curva TG realizada em atmosfera de N_2 , tem-se que esse primeiro evento

Resultados e discussão

compreende a perda de aproximadamente 52 % em massa, ao passo que, à curva registrada em atmosfera de ar sintético, associa-se a perda, em massa, de cerca de 56 %. Esses valores de porcentagem desprezam os primeiros 5 % de perda em massa, tendo em vista que se atribui, a esse primeiro processo, a evaporação de solventes e de pequenos oligômeros eventualmente presentes na amostra.

Ao tomarmos a unidade de repetição do polímero como referência de sua estrutura, tem-se que os grupos alquílicos laterais e os átomos de nitrogênio e enxofre representam, respectivamente, 39 %, 5 % e 6 % da massa total da unidade polimérica. Juntos, esses grupos somam 50 % da massa total da estrutura, daí a associação do primeiro evento de degradação à perda dessas funcionalidades. As pequenas discrepâncias encontradas nessa atribuição podem estar relacionadas às terminações das cadeias poliméricas, que não são consideradas ao tomarmos a unidade de repetição do polímero como sua estrutura. Vale notar que, tendo em vista o baixo grau de polimerização da espécie **58** registrado, que será discutido posteriormente, os efeitos das terminações podem apresentar um papel importante na estrutura das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, nas curvas TG registradas no estudo do processo de degradação da espécie.

Os dois eventos térmicos subsequentes podem atribuir-se à degradação da cadeia aromática restante.

Por fim, de acordo com as curvas TG, a estabilidade térmica do polímero em N₂ é de 196 °C e, em ar sintético, 180 °C, quando ocorre a perda de 5 % da massa inicial.

A análise de SEC (cromatografia por exclusão de tamanho) conduziu a um valor de $M_w = 4564 \text{ g.mol}^{-1}$ e índice de polidispersividade (PI) de 1,70. De acordo com esses

Resultados e discussão

resultados, pode-se concluir que, tomando a unidade de repetição do polímero como sua estrutura, esse polímero apresenta número médio de repetições igual a 7, o que é coerente com a polimerização *via* reação de Wittig.

Embora a reação de Wittig apresente bons rendimentos na preparação de polímeros, esse método geralmente conduz à formação de espécies de baixo peso molecular, contendo de 3 a 7 unidades de repetição¹³⁵. O baixo grau de polimerização ocorre em virtude da baixa solubilidade de oligômeros maiores, o que impede o crescimento da cadeia polimérica por diminuir a concentração dessas espécies em solução.

Uma estratégia para obter polímeros com cadeias maiores utilizando a reação de Wittig consiste em inserir cadeias alquílicas longas em seus precursores, conferindo aos produtos dos sucessivos acoplamentos uma solubilidade maior no meio reacional¹³⁶.

Vale notar, finalmente, que embora não seja bastante empregada na preparação de PPV e seus derivados, a reação de Wittig é muito útil na obtenção de oligo(*p*-fenilenovinileno)s com estruturas definidas¹³⁷. Essas espécies são de interesse, por exemplo, em estudos espectroscópicos de séries dessa classe de materiais, em que

¹³⁵ Gourley, K. D.; Lillya, C. P.; Reynolds, J. R.; Chien, J. C. W. Electrically conducting polymers – AsF₅-doped poly(phenylenevinylene) and its analogs. *Macromolecules* **1984**, 17(5), 1025-1033.

¹³⁶ Barashkov, N. N.; Guerrero, D. J.; Olivos, H. J.; Ferraris, J. P. Synthesis and optical properties of oligo- and poly(2,5-dialkoxy-1,4-para-phenylenevinylene)s. *Synthetic Met.* **1995**, 75(2), 153-160.

¹³⁷ Yang, Z.; Geise, H. J. Electrical-conductivity of iodine-doped poly(para-phenylene vinylene) model compounds blended with polystyrene. *Synthetic Met.* **1992**, 47(1), 95-104.

Resultados e discussão

se avalia o efeito do tamanho da cadeia, do grau de conjugação e do número de repetições da unidade monomérica nas propriedades ópticas de uma série.

Ainda no que tange à caracterização do polímero **58**, o material foi submetido à análise de espectrofotometria de absorção no UV-VIS e de emissão de fotoluminescência (**Figura 30**).

Figura 30. Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) de PBTDV-*a/t*-PDO27FV (**58**).

Resultados e discussão

As transições eletrônicas características provenientes da absorção de radiação UV-VIS por PPVs já foram estudadas¹³⁸ e apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ em, aproximadamente, 415 nm, 312 nm e 242 nm. A absorção em 415 nm (2,99 eV) está associada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado; a em 312 nm (3,97 eV), às transições $\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi_{\text{localizado}}^*$ e $\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi_{\text{delocalizado}}^*$ e a em 242 nm (5,12 eV), às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico isolado. De acordo com a curva de absorção no UV-VIS apresentada na **Figura 30**, nota-se que o material **58** apresenta essas três transições eletrônicas em 444 nm, 320 nm e 245 nm, respectivamente, mostrando pequeno deslocamento em relação ao poli-*p*-fenilenovinileno (**1**). Este deslocamento da absorção é coerente, na medida em que a estrutura do polímero **58** apresenta fragmentos monoméricos diferentes de PPV (**1**). O material sintetizado (**58**) contém, em sua estrutura, unidades derivadas de fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol, ao passo que poli-*p*-fenilenovinileno (**1**) apresenta fragmentos de fenila ligados por pontes vinilênicas.

Quanto ao papel de 2,1,3-benzotiadiazol (**72**) no espectro de absorção de um copolímero, tem-se que espectros registrados a partir de amostras em estado sólido (filme polimérico) ou em solução (que nem sempre apresentam bandas na mesma posição) evidenciam bandas na região de 380 nm decorrentes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das unidades de 2,1,3-benzotiadiazol^{139,140}. Na curva de absorção representada na

¹³⁸ Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(*p*-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20(11), 1389-1410.

¹³⁹ Ashraf, R. S.; Klemm, E. Synthesis and properties of poly(heteroaryleneethynylene)s consisting of electron-accepting benzothiadiazole/quinoxaline units and electron-donating alkyl thiophene units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, 43(24), 6445-6454.

Resultados e discussão

Figura 30, essa banda encontra-se possivelmente sobreposta pelas bandas características de PPVs discutidas no parágrafo anterior.

No que diz respeito à determinação do *bandgap* da espécie **58**, tem-se que a curva de absorção está associada à migração de elétrons do HOMO para o LUMO (orbital desocupado de menor energia) e que, dessa forma, o comprimento de onda do *onset* da curva de absorção (578 nm) está relacionado com a menor energia necessária para excitar um elétron, definindo a barreira energética entre HOMO e LUMO (*bandgap*). Para o polímero **58**, temos, portanto, *bandgap* de 2,1 eV, calculado por meio da Equação de Planck, apresentada a seguir:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{Equação 7}$$

E: energia (J);

h: constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J.s;

c: velocidade da luz no vácuo = $3,00 \times 10^8$ m.s⁻¹;

λ : comprimento de onda (m).

¹⁴⁰ Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(48), 16144-16145.

Resultados e discussão

Ao rearranjar a **Equação 7** acima, considerando que $1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$ e que $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, tem-se a **Equação 8** abaixo, que relaciona diretamente o comprimento de onda com sua energia em elétron-Volt:

$$E = \frac{1239,6}{\lambda} \quad \text{Equação 8}$$

E: energia (eV);

λ : comprimento de onda (nm).

A determinação do *bandgap* de um polímero também pode ser feita de acordo com o comprimento de onda de intersecção das curvas de absorção e emissão. Ao considerar que a curva de absorção está associada à transferência de elétrons do HOMO para o LUMO e a curva de emissão, por sua vez, a transições eletrônicas do LUMO para o HOMO, tem-se que o cruzamento entre elas associa-se à diferença energética entre HOMO e LUMO ou, em outras palavras, ao *bandgap* do material (**Esquema 22**).

Esquema 22. Representação esquemática dos fenômenos de absorção e emissão.

Assim sendo, o comprimento de onda da intersecção entre as curvas representadas na **Figura 30** (553 nm) permite a determinação do *bandgap* do polímero **58**, que, no caso, é 2,2 eV. Nota-se que é pequena a divergência entre o *bandgap* obtido a partir da intersecção das curvas e aquele calculado apenas baseando-se no espectro de absorção, indicando que esse parâmetro pode ser extraído das duas diferentes maneiras apresentadas anteriormente. Vale notar, contudo, que nem sempre é desprezível a diferença entre o *bandgap* óptico e aquele extraído a partir da intersecção das curvas de emissão e absorção. Isto pode ser explicado pelo fato de que, em polímeros, os orbitais HOMO e LUMO existem na forma de bandas e não de níveis discretos, como mostra a **Figura 26**. Em outras palavras, num espectro de absorção, o comprimento de onda do *onset* está associado à menor energia para transferir um elétron do HOMO para o LUMO (energia da lacuna proibida). Quando se utiliza como referência o comprimento de onda da intersecção entre as curvas de

Resultados e discussão

absorção e emissão, deve-se levar em consideração o diagrama de Jablonski¹⁴¹ (Esquema 23).

Esquema 23. Diagrama de Jablonski simplificado¹⁴¹.

De acordo com o diagrama acima, tem-se que os processos absorptivos podem estar associados à migração de elétrons de menor energia dentro do nível fundamental para o estado excitado. Ainda, de acordo com a energia absorvida, o elétron pode atingir, dentro do LUMO, um estado energético maior, de maneira que o

¹⁴¹ Atkins, P. W. *The elements of physical chemistry*, Eds.; Oxford University Press: New York, 1992; pp. 448.

Resultados e discussão

processo de absorção não esteja associado à barreira HOMO-LUMO, ou seja, à menor energia necessária para excitar um elétron.

Analogamente, a curva de emissão, em seu ponto de intersecção com o espectro de absorção, pode referir-se a transições eletrônicas não associadas à distância HOMO-LUMO. Isso ocorre porque o decaimento do elétron excitado nem sempre ocorre da fronteira de menor energia do LUMO para a fronteira de maior energia do HOMO. Ainda, o **Esquema 31** mostra que o elétron excitado pelo processo absorptivo pode perder energia por relaxação vibracional e só então decair ao nível fundamental, o que é coerente com o fato de que, para registrar um espectro de emissão de fotoluminescência, irradia-se a amostra com energia maior do que aquela associada ao $\lambda_{\text{máx}}$ da curva de emissão resultante, indicando perda de energia no processo. No caso de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**), o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 467 nm e do máximo da curva de PL, 618 nm (**Figura 30**).

Finalmente, a **Figura 31**¹⁴² mostra a sobreposição dos espectros de absorção (a) e fluorescência (b), a partir do qual é possível extrair o comprimento de onda da intersecção das curvas.

¹⁴² Atkins, P. W. *The elements of physical chemistry*, Eds.; Oxford University Press: New York, 1992; pp. 449.

Figura 31¹⁴¹. Sobreposição de espectros de absorção (a) e emissão (b).

A respeito do *bandgap* do material **58**, o valor relativamente baixo determinado é resultado do efeito *push-pull* oriundo da alternância entre as unidades de 2,1,3-benzotiadiazol (elétron-atraente) e fluoreno (rica em elétrons). Este efeito doador-receptor implica a diminuição da energia de lacuna proibida em função da alta energia de HOMO do doador somada à baixa energia de LUMO do receptor¹⁴³ (**Figura 27**).

Vale ressaltar que, para registrar o espectro de emissão de fotoluminescência de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**), apresentado na **Figura 30**, foi registrado, primeiramente, um espectro de excitação do material. Para tanto, fixou-se a aquisição, em 600 nm, da emissão de uma solução do polímero **58** em clorofórmio e varreu-se a excitação em larga faixa do espectro UV-VIS. O comprimento de onda de 600 nm foi escolhido em

¹⁴³ Patil, A. V.; Lee, W. H.; Kim, K.; Lee, Y. S.; Kang, I. N.; Lee, S. H. Synthesis and characterization of dithienothiophene/benzothiadiazole based low band gap donor-acceptor copolymers for bulk hetero junction photovoltaic cells. *Synthetic Met.* **2011**, 161(17-18), 1838-1844.

Resultados e discussão

virtude da forte coloração alaranjada da solução do material **58**. A partir deste espectro, definiu-se o comprimento de onda de excitação no qual a emissão é mais intensa (467 nm) e registrou-se o espectro de emissão de PL (curva vermelha; **Figura 30**) fixando-se a excitação nesse comprimento de onda e varrendo-se a emissão no espectro ultravioleta-visível.

Ainda no processo de caracterização do polímero **58**, registrou-se um voltamograma cíclico do material, apresentado na **Figura 32** a seguir.

Figura 32. Voltamograma cíclico de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) (filme polimérico depositado sobre o eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contraeletrodo: C_{grafite}).

Resultados e discussão

Segundo a **Figura 32**, tem-se que a primeira curva oxidativa do polímero **58** apresenta *onset* em aproximadamente 1,18 V vs. Ag/AgCl e, portanto, 1,23 V vs. ECS (eletrodo de calomelano saturado). Esta conversão de potenciais se faz necessária na medida em que Ag/AgCl é um eletrodo de pseudorreferência.

A partir dos valores de potencial corrigidos da oxidação e redução, é possível determinar a energia dos níveis HOMO e LUMO, de acordo com as seguintes relações pré-definidas¹⁴⁴:

¹⁴⁴ Zhou, E. J.; Nakamura, M.; Nishizawa, T.; Zhang, Y.; Wei, Q.; Tajima, K.; Yang, C. H.; Hashimoto, K. Synthesis and photovoltaic properties of a novel low band gap polymer based on N-substituted dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole. *Macromolecules* **2008**, 41(22), 8302-8305.

Resultados e discussão

$$E_{HOMO} = -4,4 - E_{onset\ oxidation} \quad \text{Equação 9}$$

$$E_{LUMO} = -4,4 - E_{onset\ reduction} \quad \text{Equação 10}$$

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{Equação 11}$$

E_{HOMO} : energia do orbital ocupado de maior energia (eV);

$E_{onset\ oxidation}$: potencial do *onset* da curva oxidativa (V);

E_{LUMO} : energia do orbital desocupado de menor energia (eV);

$E_{onset\ reduction}$: potencial do *onset* da curva redutiva (V);

E_{gap} : energia da lacuna proibida (eV).

Assim sendo, a partir da **Equação 9**, que relaciona o potencial *onset* de oxidação com a energia de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia)^{145,146},

¹⁴⁵ Wu, T.; Chen, Y. New poly(*p*-phenylenevinylene) derivative containing 2,5-diphenyl-1,4-phenylene and 2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene moieties. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2003**, 41(10), 1444-1448.

¹⁴⁶ Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73(17), 2453-2455.

Resultados e discussão

tem-se que o HOMO de PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) apresenta energia estimada de - 5,63 eV (- 4,4 - 1,23 eV).

Vale ressaltar que, como o sistema não foi submetido a potenciais negativos por razões técnicas, a redução do polímero não pôde ser observada no voltamograma registrado. Contudo, a partir da **Equação 11**, é possível estimar a energia do LUMO do material mesmo sem conhecer seu potencial de redução. Como o *bandgap* óptico determinado para o material **58** é 2,1 eV, estima-se que o orbital desocupado de menor energia do polímero possui energia aproximada de - 3,53 eV (2,1 - 5,63 eV).

É interessante notar que, a partir da voltametria cíclica, é possível estimar os valores do potencial de ionização e da afinidade eletrônica do material. Sabendo que, no potencial *onset* do processo oxidativo, elétrons estão sendo transferidos do HOMO da molécula para o vácuo, é possível relacionar a energia associada a esse processo com o potencial de ionização (PI) da espécie. Analogamente, no potencial *onset* de redução do composto, elétrons do nível de vácuo são injetados no LUMO do material, sendo possível associar tal fenômeno com a afinidade eletrônica (AE) do composto. O **Esquema 24** a seguir mostra o diagrama, em termos de níveis de energia, dos processos oxidativos e redutivos observados num ensaio de voltametria cíclica, bem como suas relações com os parâmetros PI e AE.

Esquema 24. Diagrama de níveis de energia associados aos processos de oxidação e redução de um material.

De acordo com o **Esquema 24** acima e com os valores de energia do HOMO e LUMO previamente estimados, tem-se que a energia de ionização do polímero **58** é 5,63 eV, e sua afinidade eletrônica, - 3,53 eV.

Por fim, nota-se, na **Figura 30**, que o máximo de emissão ocorre em cor laranja do espectro visível ($\lambda_{\text{máx}} = 618 \text{ nm}$). Esse resultado é coerente com a **Figura 33** a seguir, que mostra a forte emissão alaranjada do polímero, característica das unidades conjugadas de 2,1,3-benzotiadiazol^{147,148}, frente à excitação com radiação ultravioleta

¹⁴⁷ Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arylenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, 46(25), 11927-11933.

Resultados e discussão

(366 nm). A **Figura 33** mostra também o polímero em sua forma sólida, como um sólido vermelho, e em solução sem e com a irradiação de luz UV.

Figura 33. Imagens do polímero **58** em sua forma sólida (esquerda), em solução de CH_2Cl_2 (centro) e em solução de CH_2Cl_2 irradiada por UV (366 nm) (direita).

¹⁴⁸ Yoon, K.; Park, J. S.; Lee, S.; Song, M.; Shin, I. A.; Lee, J. W.; Gal, Y.; Jin, S. Synthesis and characterization of fluorene-based copolymers containing benzothiadiazole derivative for light-emitting diodes applications. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46(20), 6762-6769.

Resultados e discussão

3.1.2. Síntese e caracterização de 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF) (59)

Para a preparação de FBF (59), empregou-se a rota sintética apresentada no Esquema 25 a seguir.

Esquema 25. Metodologia sintética utilizada na preparação de FBF (59).

Resultados e discussão

Para a preparação de FBF (**59**), inicialmente, ácido *o*-bromobenzoico (**102**) comercial foi convertido ao cloreto de acila correspondente (**103**) por meio da reação com cloreto de tionila¹⁴⁹ (**114**), conforme mostrado no **Esquema 26**.

Esquema 26. Mecanismos das reações de formação das espécies cloreto de 2-bromo-benzoíla (**103**) e 2-bromo-benzoato de etila (**104**).

De acordo com o **Esquema 26**, a primeira etapa da formação do composto **103** consiste no ataque nucleofílico do ácido carboxílico **102** a uma molécula de cloreto de

¹⁴⁹ Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W.; Chen, J. Nickel(II) complexes bearing phosphinoxazoline ligands: synthesis, structures and their ethylene oligomerization behaviors. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690(17), 3918-3928.

Resultados e discussão

tionila (**114**), conduzindo à espécie **115**. Esta, por sua vez, elimina um íon cloreto ao regenerar a carbonila, formando o clorossulfito de acila protonado **116**, que apresenta elevada reatividade.

Em seguida, ainda por meio de uma adição-eliminação nucleofílica, a espécie **116** é esterificada¹⁵⁰. Nesta etapa, um íon cloreto ataca o carbono carbonílico do substrato orgânico, que, após eliminação da base mais fraca (**118**), a qual se decompõe em SO₂ e HCl gasosos, dá origem a **103**, que por sua vez, ao reagir com etanol, conduz ao composto almejado 2-bromo-benzoato de etila (**104**), necessário ao acoplamento carbono-carbono posterior.

Cabe ressaltar que a esterificação, via formação de cloreto de ácido, é vantajosa em relação à esterificação direta do ácido carboxílico com álcool, pois envolve um processo irreversível com formação de subprodutos gasosos, facilmente eliminados do éster final.

Paralelamente, *p*-bromotolueno (**105**) foi submetido à reação com magnésio metálico, formando o respectivo composto de Grignard que, frente a trimetilborato, gerou o composto **106**. Este, por sua vez, foi convertido ao ácido borônico **107** durante o *work-up* da reação, em que se utilizou água e solução aquosa de ácido clorídrico. O **Esquema 27** a seguir apresenta o mecanismo das etapas envolvidas no processo descrito.

¹⁵⁰ Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson, J.; Himel, C. M. The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 914-918.

Resultados e discussão

Esquema 27. Mecanismo de reação de formação dos compostos dimetil-*p*-toluil-borato (106) e ácido *p*-toluil-borônico (107).

De acordo com o **Esquema 27**, observa-se que o primeiro passo consiste na formação do reagente de Grignard **122**, a partir de *p*-bromo-tolueno (**105**). Nessa etapa, chamada adição ou inserção oxidativa, o grau de oxidação do magnésio aumenta de zero para 2+.

Vale notar que o mecanismo desse passo reacional não é completamente compreendido, tendo sido apresentada uma forma possível, mas talvez não muito acurada do mecanismo. O que se tem certeza é que a primeira interação ocorre entre o metal magnésio e o átomo de halogênio.

O segundo passo consiste num ataque nucleofílico do par de elétrons da ligação carbono-metal ao átomo de boro, que atua como eletrófilo. Essa etapa conduz à espécie **124**, que após a sucessiva perda de um de seus grupos metoxila, com paralela formação do sal MgOMeBr, dá origem ao éster borônico **106**.

Resultados e discussão

Em seguida, o éster borônico é hidrolisado a partir da protonação de um de seus átomos de oxigênio, seguido do ataque nucleofílico da água ao centro eletrofílico de boro, o que compreende a eliminação de uma molécula de metanol (**126**). Após desprotonação da espécie **127** resultante, forma-se a função ácido borônico e, considerando que a espécie **128** possui outro sítio de éster, também passível a hidrólise, conclui-se que a mesma reação pode ocorrer novamente, formando o ácido *p*-toluil-borônico (**107**).

De posse da espécie **107** e de 2-bromo-benzoato de etila (**104**), procedeu-se à reação de Suzuki^{151,152}. Esse tipo de acoplamento C-C é realizado em presença de ácido borônico ou de seus ésteres, complexo de Pd⁰ e base, como hidróxido, bicarbonato ou carbonato. Na reação de Suzuki, o acoplamento ocorre sempre entre ácido borônico, ou seu éster, e um substrato halogenado, o que, no presente caso, conduziu à unidade bifenilênica desejada.

Sobre essa reação, é interessante destacar sua ampla aplicação, principalmente na formação de ligações arila-arila, o que quase sempre conduz a produtos com elevados rendimentos. Nesse tipo de transformação química, o paládio metálico atua como catalisador na reação entre um aril-metal ou aril-semimetal e um haleto de arila.

No que diz respeito ao derivado borônico, os mais empregados são os ácidos arilborônicos, por apresentarem elevada estabilidade térmica e não reagirem com água e oxigênio do ambiente.

¹⁵¹ Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57(12), 1749-1758.

¹⁵² Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Cross-coupling reaction of alkyl- or arylboronic acid esters with organic halides induced by thallium(I) salts and palladium-catalyst. *Chem. Lett.* **1989**, 18(8), 1405-1408.

Resultados e discussão

Quanto ao catalisador, o mais utilizado nesse tipo de reação é o tetrakis trifenilfosfina paládio (0), apesar de outros complexos, como $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, também serem largamente empregados, tendo em vista suas estabilidades ao ar e fáceis reduções ao complexo ativo de paládio.

É interessante ressaltar também a função da base. Sabe-se que os compostos organoborados são bastante eletrofílicos e que, dessa forma, um grupo orgânico ligado a um átomo de boro torna-se um nucleófilo fraco. Assim sendo, o papel da base negativamente carregada é coordenar-se ao átomo eletrofílico de boro, aumentando a nucleofilicidade do substrato, que apresentará maior poder de ataque a um centro positivo vizinho. As bases mais amplamente empregadas nesse tipo de transformação são carbonatos de potássio ou de sódio.

O mecanismo da reação de acoplamento de Suzuki engloba três etapas distintas: adição oxidativa (I), transmetalção (II) e eliminação redutiva (III), que podem ser visualizadas no **Esquema 28** a seguir.

Esquema 28. Mecanismo simplificado genérico da reação de acoplamento de Suzuki.

Na figura acima, R^2X representa o substrato halogenado, R^1M o derivado borônico e L, um ligante qualquer; no presente caso, trifenilfosfina.

Geralmente, a adição oxidativa (I) é a etapa lenta do processo, dependendo da reatividade do haleto de arila, que respeita a seguinte ordem: $I > Br \gg Cl$. Essa reatividade também varia de acordo com os grupos substituintes do sistema aromático, de forma que retiradores de elétrons (como, no presente caso, CO_2Et) aumentam a reatividade do substrato ao passo que doadores de elétrons diminuem essa propriedade.

A etapa II, chamada transmetalização, ainda não possui mecanismo completamente elucidado, sabendo-se que é bastante influenciada pelas condições experimentais e pelo organometálico empregado.

Por fim, na última etapa do ciclo catalítico (III), o complexo de paládio metálico é regenerado e ocorre o acoplamento C-C a partir do complexo Z, que apresenta

Resultados e discussão

configuração *cis*. Caso a espécie Z esteja em sua forma *trans*, ela é primeiramente isomerizada à *cis*, de maneira a permitir a formação da ligação carbono-carbono final.

Após a formação do bifenilo **108**, este foi submetido a uma reação de acilação de Friedel-Crafts intramolecular para gerar a cetona **109**. O mecanismo dessa etapa da rota sintética é apresentado no **Esquema 29**.

Esquema 29. Mecanismo da reação de Friedel-Crafts empregada na síntese de 2-metil-fluorenona (**109**).

Resultados e discussão

A reação de conversão de um éster a uma cetona com o uso de ácido polifosfórico (APP) não possui mecanismo totalmente esclarecido, mas acredita-se que o APP atue ao mesmo tempo como ácido prótico e de Lewis¹⁵³.

O mecanismo mostrado no **Esquema 29** está representado em três cores diferentes, de maneira a facilitar a compreensão dos caminhos distintos possíveis para essa transformação química.

Primeiramente, 4-metil-2'-carbetóxi-bifenilo (**108**) pode ter seu oxigênio da ligação C=O protonado, formando a espécie **129** (em azul), estabilizada por ressonância. Com finalidade de tornar o esquema mais claro e didático, foram representadas apenas duas formas canônicas do híbrido de ressonância de **129**, valendo notar, contudo, que a deslocalização da carga positiva ocorre também na região bifenilênica da espécie.

A espécie **129**, por sua vez, pode sofrer um ataque intramolecular em seu carbono carboxílico. Esse passo compreende a perda de um H⁺, conduzindo à formação do anel de cinco membros (**130**). Em seguida, a espécie gerada sofre a perda de uma molécula de etanol (**119**) com simultânea formação da carbonila, conduzindo ao composto desejado **109**.

Paralelamente, o APP, atuando como ácido de Lewis, pode ligar-se ao par de elétrons do oxigênio da etoxila do precursor **108**, formando a espécie **131** (em rosa), que por sua vez, ao perder um APPOEt, dá origem ao íon acílio (**132**), estabilizado por ressonância. Por fim, o cátion **132**, por meio de um ataque intramolecular e da perda de um próton, é ciclizado, formando o composto 2-metil-fluorenona (**109**).

¹⁵³ Pizey, J. S. *Synthetic Reagents*, Eds.; v. 6, Halsted Press: New York, 1985; pp. 164.

Resultados e discussão

Ainda de acordo com o **Esquema 29**, a espécie **129** pode perder uma molécula de etanol (**119**) e um próton com o ataque nucleofílico intramolecular e a formação de uma ligação π entre o carbono carregado positivamente e o oxigênio ligado a ele. Essa etapa também conduz à formação do íon acílio (**132**), que é convertido à espécie de interesse 2-metil-fluorenona (**109**).

Vale notar que essa reação de formação de cetona a partir de éster com emprego de ácido polifosfórico geralmente conduz aos produtos desejados com alto rendimento, de até 99 %¹⁵⁴. No que tange à metodologia sintética aplicada nesta etapa, o artigo utilizado como referência indica como tempo de reação apenas meia hora¹⁵⁴; entretanto, no presente caso, foram necessárias 5,5 horas para que a reação fosse concluída, sendo possível inferir que essa diferença está possivelmente associada à reatividade dos precursores.

No passo seguinte da rota sintética apresentada no **Esquema 25**, reduziu-se a função cetona da fluorenona **109**, conduzindo ao composto 2-metil-fluoreno (**110**).

Nesse tipo de reação, é muito comum utilizar hidrazina como redutor, seguindo procedimento de Wolff-Kishner¹⁵⁵. Contudo, devido à dificuldade em adquirir hidrazina em virtude de sua elevada toxicidade e periculosidade (explosivo), adotou-se uma metodologia alternativa, descrita na literatura, em que se emprega H_3PO_2 e iodo em

¹⁵⁴ Uhlig, F. Polyphosphorsäure - ein neues Cyclisierungsmittel in der präparativen organischen Chemie. *Angew. Chem. – Ger. Edit.* **1954**, 66(15), 435-436.

¹⁵⁵ Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hummelgen, I. A. A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15(4), 517-522.

Resultados e discussão

ácido acético na redução de cetonas diarílicas¹⁵⁶. O **Esquema 30** a seguir mostra o mecanismo dessa transformação.

Esquema 30. Mecanismo da redução de 2-metil-fluorenona (**109**) a 2-metil-fluoreno (**110**).

¹⁵⁶ Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J. Hypophosphorous acid-iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(41), 7817-7820.

Resultados e discussão

O uso de iodo na redução de cetonas é mecanisticamente interessante na medida em que a espécie é um agente oxidante. Conforme apresentado no **Esquema 30** acima, acredita-se que a espécie responsável pela redução da carbonila é o ácido iodídrico, gerado *in situ* pela reação de I_2 com ácido hipofosforoso e ácido acético. Esta reação gera, paralelamente, a espécie fosforada $O=P(OAc)_2OH$.

Com a formação de HI no meio, a carbonila do substrato **109** tem seu oxigênio protonado, gerando a espécie positivamente carregada **133**, que apresenta estabilização por ressonância. Em seguida, um hidreto é transferido ao cátion **133**, formando um álcool secundário e liberando I^+ , que pode existir na forma de IOAc ou de espécies análogas, contendo iodo com carga positiva. Novamente, ocorre uma protonação do oxigênio do substrato orgânico, que, ao eliminar uma molécula de água, dá origem ao carbocátion **136**, também estabilizado por ressonância. Após uma nova transferência de H^+ , forma-se 2-metil-fluoreno (**110**), com a liberação de mais uma espécie I^+ .

Tendo em vista que os íons I^+ e I^- combinam-se dando origem a iodo, o ciclo catalítico é renovado, tratando-se, portanto, de uma reação em cadeia.

Vale ressaltar que, para essa reação, uma fonte de iodo se faz necessária, na medida em que experimentos controle realizados na ausência de I_2 resultaram em apenas 2 % de conversão de benzofenona em difenilmetano (**Esquema 31**).

Esquema 31. Conversão de benzofenona (**137**) em difenilmetano (**138**) na ausência de iodo.

Seguindo com a rota sintética para a obtenção de FBF (**59**), 2-metil-fluoreno (**110**) foi dialquilado em sua posição 9, de acordo com mecanismo de catálise de transferência de fase apresentado anteriormente no **Esquema 16**. Essa transformação conduziu ao composto 2-metil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**111**), que foi bromado com o uso de *n*-bromo-succinimida, dando origem a 2-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**112**). O mecanismo desta reação é mostrado no **Esquema 32**.

Como é possível notar no **Esquema 32**, peróxido de benzoíla (**139**) atua como iniciador radicalar, tendo sua ligação O-O clivada na presença de luz e/ou calor. Os primeiros radicais formados (**140**) sofrem descarboxilação, dando origem aos radicais **141**, que reagem com NBS (**142**), ligando-se a um de seus átomos de oxigênio e gerando a espécie radicalar **143**. Após a quebra da ligação N-Br, forma-se a espécie **144** e os primeiros radicais de bromo.

Resultados e discussão

Resultados e discussão

Esquema 32. Mecanismo da reação de bromação de 2-metil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno **(111)** com o emprego de NBS.

Os radicais de bromo, na etapa de propagação, podem reagir diretamente com o substrato orgânico **111**, formando ácido bromídrico e o radical arílico **145**, estabilizado por ressonância. Algumas formas canônicas da espécie **145** foram omitidas visando à clareza do esquema.

Vale notar que o HBr formado na etapa de propagação previamente descrita reage com NBS **(142)** formando succinimida **(146)** e bromo molecular. Essa etapa é rápida e considerada iônica, consistindo numa reação de dupla troca.

O bromo molecular formado, por sua vez, pode reagir com o radical orgânico **145**, dando origem ao produto desejado **112** e bromo radicalar. Ainda, Br₂ pode ter sua ligação clivada frente à luz halógena e/ou calor aos quais o sistema foi submetido, formando radicais de bromo. Uma última possibilidade, considerando a presença dos radicais **141**, formados inicialmente, é que estes reajam com a molécula de bromo, formando bromobenzeno **(147)** e bromo radical.

Finalmente, como etapa de terminação do processo radicalar, é possível que o radical orgânico **145** se combine com o radical bromo, conduzindo também ao produto desejado 2-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno **(112)**.

Resultados e discussão

É interessante notar, nesse tipo de reação radicalar¹⁵⁷, que NBS atua como uma fonte de bromo em baixa concentração pela reação com o HBr formado¹⁵⁸. Esse tipo de reação é também conhecido como Wohl-Ziegler, e uma evidência de que NBS gera pequena quantidade de bromo continuamente é o fato de que as duas espécies apresentam seletividade similar¹⁵⁹, o que é coerente com a hipótese de que, em ambos os casos, a mesma molécula reage com o composto orgânico¹⁶⁰.

No presente caso, NBS tem elevada preferência pela posição arílica do substrato **111**, dada a maior estabilidade do radical resultante, oriunda do efeito de ressonância, quando comparada às demais possibilidades radicalares.

Dando continuidade à preparação de FBF (**59**), 2-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**112**) foi convertido em seu respectivo aldeído **113** por meio da reação com bicarbonato de sódio e DMSO. Vale ressaltar que o mecanismo desta reação foi previamente apresentado (**Esquema 18**) e discutido neste manuscrito.

Finalmente, para a síntese do FBF, procedeu-se à reação de Wittig, em presença de etóxido como base, entre os precursores **113** e **74**. O mecanismo desta etapa é análogo ao apresentado no **Esquema 21**.

Após a preparação e isolamento do oligômero **59**, o material foi submetido à caracterização por meio das técnicas de RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia de absorção

¹⁵⁷ Dauben, H. J. N-bromosuccinimide. 1. Allylic bromination, a general survey of reaction variables. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(18), 4863-4873.

¹⁵⁸ Adam, J.; Gosselain, P. A.; Goldfinger, P. Laws of addition and substitution in atomic reactions of halogens. *Nature* **1953**, 171(4355), 704-705.

¹⁵⁹ Walling, C.; Rieger, A. L.; Tanner, D. D. Positive halogen compounds. 8. Structure and reactivity in N-bromosuccinimide brominations. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(20), 3129-3134.

¹⁶⁰ Day, J. C.; Lindstro, M. J.; Skell, P. S. Succinimidyl radical as a chain carrier – mechanism of allylic bromination. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96(17), 5616-5617.

Resultados e discussão

do infravermelho (FTIR) e no ultravioleta-visível (UV-VIS), espectroscopia de emissão de fluorescência molecular, termogravimetria (TG/dTG), espectrometria de massas (EM) de alta resolução e voltametria cíclica. Os resultados dessas análises serão discutidos a seguir.

A identificação de FBF (**59**) por meio das técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C foi útil na medida em que se observou a presença dos sinais dos hidrogênios alquílicos, vinilênicos e aromáticos da espécie, com satisfatória integração relativa, e de seus carbonos, que foram atribuídos de acordo com seus deslocamentos químicos.

Vale ressaltar, contudo, que assim como na análise de polímero **58**, a mistura *cis/trans* resultante da reação de Wittig gera dificuldades na correta identificação e atribuição dos sinais nos espectros de ressonância magnética nuclear, conforme discutido anteriormente.

A análise de absorção no IV (infravermelho) também se mostrou proveitosa por conter os sinais relativos aos estiramentos e deformações dos grupos presentes na molécula.

A espectrometria de massas de alta resolução foi muito importante, pois além de confirmar com precisão a massa molecular da espécie, apresentou, em seu espectro, o *fingerprint* coerente com a distribuição isotópica de um composto de fórmula molecular $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{S}$.

A **Figura 34** a seguir mostra as curvas TG/dTG obtidas a partir de uma amostra de FBF (**59**) em atmosfera de N_2 .

Figura 34. Curvas TG/dTG de FBF (**59**) em N₂ (razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹; massa da amostra = 2,12100 mg).

De acordo com as curvas TG/dTG apresentadas acima, o processo de degradação térmica do oligômero **59** compreende duas etapas distintas, centradas em 296°C e 449 °C. Relacionando os percentuais de perda de massa com a massa molecular da espécie, o primeiro evento pode estar associado à perda das cadeias carbônicas laterais e do agrupamento tiadiazólico, ao passo que a segunda etapa estaria relacionada à degradação do restante da cadeia polimérica conjugada.

Finalmente, cabe ressaltar que o material **59** apresenta a elevada estabilidade térmica de 221 °C (perda de massa = 5%).

Resultados e discussão

No que tange às análises espectroscópicas de absorção no UV-VIS e de emissão, a **Figura 35** mostra o resultado das análises realizadas para a espécie **59**.

Figura 35. Gráficos de absorção no ultravioleta-visível e de emissão de PL do oligômero **59**.

Na curva de absorção apresentada em preto na **Figura 35**, observa-se a presença de quatro bandas principais, com máximos em 408 nm, 313 nm, 284 nm e 239 nm. Muito embora a espécie **59** não seja polimérica, nota-se, em seu espectro de absorção, a presença dos sinais relativos a PPVs, com sutis deslocamentos que podem ser explicados pelas diferenças estruturais das unidades monoméricas e pelo fato de FBF (**59**) ser um oligômero, apresentando, dessa forma, conjugação reduzida quando comparado a um polímero.

Resultados e discussão

Ainda, a banda relativa à absorção do fragmento de 2,1,3-benzotiadiazol, que apresenta máximo em aproximadamente 380 nm, deve estar sobreposta aos sinais com $\lambda_{\text{máx}}$ em 408 nm e 313 nm na **Figura 35**.

É interessante notar o deslocamento das bandas de absorção de FBF (**59**) em relação ao polímero PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**). Observa-se que as bandas relativas à estrutura de PPV, presentes nos dois casos, são levemente deslocadas para comprimentos de onda maiores no polímero. Considerando que as estruturas dos materiais **58** e **59** são análogas, é coerente que o aumento da conjugação ao longo da cadeia resulte na absorção de fótons de menor energia (maior λ de absorção).

Ainda de acordo com a **Figura 35**, foi possível determinar o valor de E_{gap} óptico do material **59** como sendo 2,6 eV. Esse parâmetro foi calculado tomando-se o comprimento de onda do *onset* da curva de absorção (468 nm). No cálculo do *bandgap* da espécie por meio do comprimento de onda da intersecção entre as curvas de emissão e absorção (485 nm), obtém-se valor de 2,6 eV, idêntico, até a primeira casa decimal, ao E_{gap} calculado apenas por meio da curva absorptiva.

É interessante observar, também, que a energia da lacuna proibida determinada para o oligômero **59** é maior do que aquela calculada para o polímero análogo **58** (2,2 eV). Esse fato é coerente com a maior conjugação estendida ao longo da cadeia polimérica observada no material **58**, que desloca o *onset* da curva de absorção para comprimentos de onda maiores, resultando em menores valores de *bandgap*.

Por fim, o gráfico de emissão, registrado sob irradiação em 467 nm, revela comprimento de onda máximo em 578 nm, o que é coerente com a cor amarela do material. Vale ressaltar que, para definir o comprimento de onda da fonte, registrou-se

Resultados e discussão

primeiramente um espectro de excitação do composto **59**, em que a emissão foi fixada em 575 nm, em virtude da cor do material, e a excitação, por sua vez, varrida em ampla faixa do espectro UV-VIS. Por meio do gráfico resultante, definiu-se o comprimento de onda de excitação em que a emissão é máxima (467 nm).

O oligômero FBF (**59**) foi também submetido à análise por voltametria cíclica. O voltamograma registrado encontra-se a seguir na **Figura 36**.

Figura 36. Voltamograma cíclico de FBF (**59**) (filme depositado sobre o eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contraeletrodo: C_{grafite}).

É possível notar, na **Figura 36** acima, que a primeira curva oxidativa do material apresenta *onset* em 1,34 V vs. Ag/AgCl, o que corresponde a 1,39 V tomando calomelano saturado como referência.

Resultados e discussão

De posse do valor do potencial *onset* de oxidação e da **Equação 9**, previamente apresentada e discutida neste manuscrito, estima-se o valor de HOMO de FBF (**50**) como sendo - 5,79 eV (-4,4 - 1,39 eV). Consequentemente, é possível afirmar que o material apresenta primeira energia de ionização de 5,79 eV.

Quanto à energia de LUMO, é possível estimá-la por meio da **Equação 11**, que relaciona o E_{gap} da espécie, determinado pela curva de absorção no UV-VIS, com seus níveis de energia. Assim sendo, tem-se que o valor de energia do LUMO para o material **59** é de - 3,19 eV (2,6 eV - 5,79 eV) e que sua afinidade eletrônica é de 3,19 eV.

Finalmente, a **Figura 37** a seguir mostra imagens do oligômero **59** em solução de diclorometano, sem e com a irradiação de luz ultravioleta.

Figura 37. Imagens do trímero FBF (**59**) em solução de CH_2Cl_2 sem e com a irradiação de luz ultravioleta (366 nm), respectivamente.

É possível observar, na **Figura 37**, que a emissão intensa de luz amarela é coerente com o espectro de fotoluminescência apresentado na **Figura 35**, que apresenta máximo de emissão em comprimento de onda de 579 nm, cor amarela do espectro visível.

Resultados e discussão

3.1.3. Síntese e caracterização de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno (BFB) (60)

Para a preparação de BFB (**60**), foi adotada a metodologia sintética apresentada no **Esquema 33** a seguir.

Esquema 33. Rota sintética utilizada na síntese de BFB (**60**).

De acordo com o **Esquema 33**, o primeiro passo para a preparação do material **60** consistiu na monobromometilação de 2,1,3-benzotiadiazol (**72**) em sua posição 4, empregando-se ácido bromídrico a 31 % em ácido acético glacial e formaldeído. O mecanismo dessa reação é análogo ao da etapa de formação de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**70**), tendo sido previamente apresentado (**Esquema 17**) e discutido neste manuscrito.

Resultados e discussão

Vale notar que o rendimento relativamente baixo desta primeira etapa reacional deve-se ao fato de que ambos os produtos mono e dibromometilados são formados. Após recristalização de hexano, é possível isolar o composto dissustituído, necessário para a preparação dos materiais **58** e **59**. Ao evaporar a água-mãe desta primeira recristalização e realizar o mesmo procedimento com o resíduo resultante, utilizando agora etanol como solvente, isolou-se o composto 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**148**), necessário na síntese dos oligômeros **60** e **61**. Desta forma, ambos os produtos mono e dibromometilados foram necessários neste trabalho, sendo que a reação apresentou rendimentos parciais de 40 % para a espécie 4,7-bis-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**73**) e 30 % para 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**148**).

Ainda na síntese de BFB (**60**), o composto **148** formado foi convertido em seu análogo sal de fosfônio por meio de uma reação de substituição nucleofílica com o ataque de trifenilfosfina e a saída de um íon haleto. O mecanismo dessa reação foi apresentado anteriormente no **Esquema 17**.

Por fim, de posse do sal **149** e o dialdeído **71**, procedeu-se à reação de acoplamento de Wittig, em presença de etóxido como base, o que conduziu à formação do material **60** com o satisfatório rendimento de 70 %.

O oligômero **60** foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria, espectrometria de massas de alta resolução (EM), voltametria cíclica e espectrofotometria de absorção do UV-VIS e de emissão de fotoluminescência.

Resultados e discussão

A análise de RMN de ^1H mostrou-se útil na medida em que, apesar de suas limitações na caracterização desse tipo de material, discutidas anteriormente, revelou a presença dos sinais de hidrogênios alifáticos, aromáticos e vinilênicos esperados com satisfatória integração relativa. Vale notar que, ainda na espectroscopia de ressonância magnética nuclear, o espectro de ^{13}C também confirmou a presença dos sinais relativos aos carbonos da estrutura do oligômero **60**.

A análise de absorção no infravermelho evidenciou bandas associadas aos estiramentos e deformações dos grupos presentes na molécula de BFB (**60**), contribuindo para o processo de identificação e caracterização desse material.

A análise por espectrometria de massas de alta resolução também se mostrou útil no processo de caracterização, visto que o desvio do valor de massa encontrado em relação ao esperado foi de 0,03 %. Ainda, o *fingerprint* dos isótopos do pico do íon molecular é totalmente coerente com a estrutura de BFB (**60**), que apresenta fórmula $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{S}_2$.

Realizou-se, também, análise termogravimétrica do composto **60** empregando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio. As curvas TG e dTG resultantes são apresentadas na **Figura 38**.

Figura 38. Curvas TG/dTG do material **60** em N₂

(razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹; massa da amostra = 1,62004 mg).

De acordo com as curvas TG/dTG, é possível observar quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento, centrado em 83 °C, deve-se possivelmente à evaporação de restos de solvente, visto que está associado à perda de menos de 5 % em massa. O segundo evento, que compreende a perda de 36 % em massa do sistema, encontra-se centrado em 234 °C e pode estar associado à perda das cadeias alquílicas laterais, que juntas representam 32 % da massa total do composto. O terceiro evento térmico, centrado em 322 °C e associado à perda de 19 % em massa da amostra, pode ser relacionado com a perda dos fragmentos tiadiazólicos, que representam 17 % em massa da espécie. Finalmente, o último processo, centrado em 503 °C, deve estar

Resultados e discussão

relacionado com a degradação da cadeia aromática polimérica, tendo sido consumido, nesta etapa, todo o material restante.

Ainda de acordo com a curva TG, nota-se que o trímero apresenta estabilidade térmica de 107 °C, com perda de 5 % em massa.

Para a caracterização óptica de BFB (**60**), foram registrados espectros de absorção no UV-VIS e de emissão de fotoluminescência (**Figura 39**), ambos em solução de diclorometano.

Figura 39. Espectros de absorção de radiação UV-VIS e de emissão de fotoluminescência do oligômero **60**.

Resultados e discussão

Observa-se, na **Figura 39**, que o trímero **60** apresenta absorção em ampla faixa do espectro ultravioleta-visível, característica de materiais orgânicos conjugados^{161,162}. Ainda, é possível notar a presença de três bandas no espectro de absorção, com máximos em comprimentos de onda de 430 nm, 311 nm e 252 nm. Essas bandas, presentes também nos materiais **58** e **59**, são características de derivados de poli(*p*-fenilenovinileno)s, muito embora apresentem pequenos deslocamentos em relação à molécula de PPV. Vale notar que as sutis diferenças observadas podem ser atribuídas às diferenças estruturais entre os monômeros que compõem as duas espécies.

Ainda no que diz respeito às bandas de absorção, acredita-se que o sinal característico das unidades de 2,1,3-benzotiadiazol, presentes na espécie **60**, deve estar sobreposto pelas bandas em 430 nm e 311 nm, visto que sua posição esperada seria de aproximadamente 380 nm.

Para determinação do E_{gap} óptico de BFB (**60**), definiu-se como *onset* da curva o comprimento de onda de 555 nm ($E_{gap} = 2,2$ eV). Ao tomar o comprimento de onda da intersecção entre as curvas de absorção e emissão (540 nm) para o cálculo do E_{gap} , tem-se como valor resultante 2,3 eV, revelando boa convergência entre os dois métodos no estudo do material **60**.

¹⁶¹ Wang, S. T.; Hong, W.; Ren, S. D.; Li, J.; Wang, M.; Gao, X. K.; Li, H. X. New ladder-type conjugated polymer with broad absorption, high thermal stability, and low band gap. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2012**, 50(20), 4272-4276.

¹⁶² Liu, Y.; Wang, H. F.; Dong, H. L.; Tan, J. H.; Hu, W. P.; Zhan, X. W. Synthesis of a conjugated polymer with broad absorption and its application in high-performance phototransistors. *Macromolecules* **2012**, 45(3), 1296-1302.

Resultados e discussão

No que tange ao espectro de emissão de BFB (**60**), fixou-se, primeiramente, a aquisição da emissão do composto em 600 nm, dada a coloração alaranjada do material, e registrou-se um espectro de excitação que revelou intensidade de emissão máxima sob irradiação em 467 nm. Em seguida, foi registrado um espectro de emissão, sob fonte de excitação nesse comprimento de onda. Esse espectro, por sua vez (**Figura 39**), mostra $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão em 592 nm.

Por fim, ainda no que tange à caracterização de BFB (**60**), o material foi submetido à análise de voltametria cíclica, cujo resultado está apresentado na **Figura 40** a seguir.

Figura 40. Voltamograma cíclico de BFB (**60**) (filme depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: C_{grafite}).

Resultados e discussão

Observa-se, no voltamograma, que o potencial *onset* da curva oxidativa encontra-se em potencial 1,22 V *versus* Ag/AgCl (eletrodo de pseudorreferência). Esse valor pode ser convertido ao potencial de 1,27 V *versus* ECS (eletrodo de referência). De posse do potencial *onset*, determinou-se a energia do HOMO da molécula como sendo - 5,67 eV (- 4,4 - 1,27 eV) (**Equação 9**).

Vale ressaltar que a energia do LUMO de BFB (**60**) foi calculada por meio da **Equação 11**, que permite associar o E_{gap} óptico com as energias de HOMO e LUMO do material. Dessa forma, determinou-se o valor de - 3,47 eV para o orbital desocupado de menor energia da espécie **60**.

Finalmente, conhecendo as energias de HOMO e LUMO de BFB (**60**), foi possível definir o primeiro potencial de ionização do material e sua afinidade eletrônica como sendo 5,47 eV e - 3,47 eV, respectivamente.

A **Figura 41** a seguir mostra imagens do material BFB (**60**) em solução de diclorometano, sem e com a irradiação de luz ultravioleta.

Figura 41. Solução de BFB (**60**) em CH_2Cl_2 sem (esquerda) e com (direita) irradiação de UV (366 nm).

É possível notar, na **Figura 41**, a forte coloração alaranjada de BFB (**60**) em solução. Ainda, observa-se que a emissão do material quando submetido à fonte de luz ultravioleta é coerente com o espectro de emissão apresentado na **Figura 39**, que apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ em 592 nm (cor laranja na região do visível do espectro eletromagnético).

Resultados e discussão

3.1.4. Síntese e caracterização de 4-(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB) (**61**)

Para a preparação do composto **61**, empregou-se a reação apresentada no **Esquema 34**.

Esquema 34. Reação empregada na síntese do dímero FB (**61**).

Conforme ilustrado no **Esquema 34**, a preparação do dímero FB (**61**) ocorreu por meio da reação de Wittig entre o sal de fosfônio **149** e o aldeído **113**, em presença de etóxido como base. Cabe ressaltar que neste manuscrito já se discutiu a síntese dos precursores **149** e **113**, bem como os detalhes mecanísticos da reação de Wittig. Nota-se, ainda, que a reação apresentou o satisfatório rendimento de 70 % do produto isolado, que foi submetido à caracterização pelas técnicas de RMN de ^1H e de ^{13}C , FTIR, espectrometria de massas de alta resolução, termogravimetria (TG), voltametria cíclica (VC) e espectrofotometria de absorção no UV-VIS e de emissão de fotoluminescência.

Resultados e discussão

Os resultados das análises realizadas no processo de caracterização de FB (**61**) serão apresentados e discutidos a seguir.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram úteis na medida em que confirmaram a presença dos hidrogênios e carbonos esperados para a molécula de FB (**61**). Vale ressaltar que as limitações da determinação estrutural de misturas *cis/trans* por meio da técnica de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C já foram discutidas no presente trabalho.

A espectroscopia de absorção no infravermelho revelou bandas associadas aos estiramentos e deformações dos grupos presentes na molécula. Esses resultados estão apresentados em detalhes na seção referente à parte experimental deste manuscrito.

A análise de espectrometria de massas de alta resolução permitiu determinar a massa da espécie **61** com desvio da ordem de 10^{-4} %. Esse resultado, aliado ao padrão de desdobramento do pico do íon molecular, oriundo das diferentes combinações isotópicas e suas abundâncias relativas, é coerente com a fórmula da molécula ($\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{S}$) e reforça a caracterização de FB (**61**).

O gráfico de variação de massa em função da temperatura, registrado por meio de análise termogravimétrica, encontra-se apresentado na **Figura 42** a seguir.

Figura 42. Gráfico de TG/dTG do dímero **61** em atmosfera de N₂

(razão de aquecimento = 10 °C.min⁻¹; massa da amostra = 1,04560 mg).

É possível observar, na **Figura 42** acima, que o processo de degradação do material **61** frente ao aumento de temperatura ocorre em duas etapas principais, centradas em 238 e 448 °C, valores determinados pelos mínimos da curva dTG. Nota-se, também, um processo discreto centrado em 83 °C; porém, como esse evento envolve a perda de menos de 3 % em massa do composto, deve estar associado à evaporação de restos de solvente não eliminados durante o processo de secagem.

Quanto aos processos de degradação do dímero **61**, de acordo com as perdas percentuais de massa, o primeiro deles deve estar relacionado à perda dos grupos

Resultados e discussão

alquílicos substituintes do fluoreno e do grupo tiadiazólico, ao passo que o segundo deve corresponder à degradação da cadeia conjugada restante.

Por fim, vale notar que FB (**61**) é estável até 127 °C, quando ocorre perda de massa de 5 % do valor inicial.

A **Figura 43** a seguir mostra o gráfico resultante das análises de espectrofotometria de absorção no UV-VIS e de emissão de fotoluminescência.

Figura 43. Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) do material **61**, registrados em solução de diclorometano.

Assim como os materiais **58**, **59** e **60**, o dímero **61** apresenta absorção em larga faixa do espectro ultravioleta-visível. Ainda, é possível observar, no espectro de

Resultados e discussão

absorção acima, a presença de diversas bandas parcialmente sobrepostas, sendo os sinais em 427 nm, 336 nm e 240 nm atribuídos às bandas características de PPV. Os pequenos desvios entre os sinais citados e aqueles esperados para uma molécula de poli(*p*-fenilenovinileno) devem estar associados à diferença estrutural entre os dois compostos em questão.

Observa-se, também na curva de absorção, um sinal em 397 nm, que pode ser atribuído às transições características dos grupos 2,1,3-benzotiadiazol da amostra.

A determinação do E_{gap} óptico da espécie **61** foi realizada a partir do comprimento de onda do *onset* da curva de absorção (542 nm), o que resultou num valor de energia de lacuna proibida de 2,3 eV para o composto. O E_{gap} do material **61** foi calculado, também, tomando-se o valor de comprimento de onda da intersecção entre as curvas de absorção e emissão (539 nm). De acordo com essa técnica, obteve-se E_{gap} de 2,3 eV para FB (**61**), valor que coincide com a energia determinada por meio do *onset* da curva absorptiva. Para esse material, portanto, as duas maneiras de determinação da energia de lacuna proibida mostraram-se convergentes.

No que diz respeito ao espectro de emissão apresentado na **Figura 43**, registrou-se, primeiramente, uma curva de excitação do composto **61** em diclorometano. Nessa análise, fixou-se a aquisição da emissão 575 nm, em virtude da coloração amarelada do material, e varreu-se a excitação em larga faixa do espectro UV-VIS. A partir da curva de excitação resultante, definiu-se o comprimento de onda no qual a emissão é máxima (467 nm), o que permitiu registrar o espectro de emissão sob fonte de excitação de energia adequada (**Figura 43**). Esse espectro, por sua vez, revela comprimento de onda de emissão máxima em 605 nm.

Resultados e discussão

Ainda no processo de caracterização de FB (**61**), submeteu-se uma amostra do dímero a um ensaio de voltametria cíclica. O resultado da análise encontra-se na **Figura 44** a seguir.

Figura 44. Voltamograma cíclico de FB (**61**) (filme depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho; solvente: acetonitrila; eletrodo de trabalho: ITO; eletrodo de referência: Ag/AgCl; contra-eletrodo: C_{grafite}).

Observa-se, na **Figura 44**, que o *onset* da curva de dopagem-p eletroquímica ocorre em potencial 1,34 V vs Ag/AgCl (1,39 V vs eletrodo de calomelano saturado). Vale notar que a utilização de ECS como referência faz-se necessária na medida em que Ag/AgCl comporta-se como um eletrodo de pseudorreferência.

Resultados e discussão

Ao aplicar o valor do potencial de oxidação *onset* da curva vs ECS na **Equação 9**, é possível determinar a energia de HOMO da molécula como sendo - 5,79 eV. Por consequência, afirma-se que o primeiro potencial de ionização do composto **61** é 5,79 eV.

Ainda, de posse do valor de energia de HOMO do dímero **61** e de seu E_{gap} óptico, previamente determinado por meio da curva de absorção no UV-VIS, estima-se o valor da energia de LUMO e da afinidade eletrônica da espécie (**Equação 11**) em - 3,49 eV.

Por fim, a **Figura 45** a seguir mostra imagens do dímero FB (**61**) em solução de diclorometano, sem e com a irradiação de luz ultravioleta (366 nm).

Figura 45. Imagens de FB (**61**) em solução de CH_2Cl_2 sem e com a irradiação de luz ultravioleta, respectivamente.

Nota-se, na **Figura 45**, a forte emissão de cor amarela da solução de FB (**61**), quando irradiada com lâmpada ultravioleta em 366 nm. Essa imagem é coerente com

Resultados e discussão

o espectro de emissão do material, apresentado na **Figura 43**, que revela comprimento de onda de emissão máximo em 605 nm, o que corresponde à cor amarelo-alaranjada do espectro visível.

Tendo sido caracterizado o material **61**, encerra-se a etapa de síntese e caracterização da série de derivados de PPV contendo unidades de fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol. É interessante, para a conclusão deste subcapítulo, reunir as principais propriedades dos compostos **58 – 61** com finalidade de estabelecer algum comparativo entre os diferentes materiais da série. A **Tabela 1** a seguir mostra os dados de λ_{onset} da curva de absorção, $\lambda_{m\acute{a}x}$ da curva de emissão, E_{gap} óptico, $E_{onset\ ox}$ vs ECS, energias de HOMO e LUMO e estabilidade térmica dos materiais **58 – 61**.

	λ_{onset}	$\lambda_{m\acute{a}x}$	E_{gap}	$E_{onset\ ox}$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	estabilidade
	(nm)	(nm)	(eV)	(V)	(eV)	(eV)	térmica (°C)
58	578	618	2,2	1,23	- 5,63	- 3,53	196
59	468	579	2,6	1,39	- 5,79	- 3,19	221
60	555	592	2,2	1,27	- 5,67	- 3,47	107
61	542	605	2,3	1,39	- 5,79	- 3,49	127

Tabela 1. Valores de λ_{onset} da curva de absorção (nm), $\lambda_{m\acute{a}x}$ da curva de emissão (nm), E_{gap} óptico (eV), $E_{onset\ ox}$ vs ECS (V), energia de HOMO (eV), energia de LUMO (eV) e estabilidade térmica sob atmosfera de N₂ (°C) dos compostos **58 – 61**.

É possível notar, na **Tabela 1**, que o polímero PBTDV-*alt*-PDO27FV (**58**) apresenta maior valor de comprimento de onda do *onset* da curva de absorção (λ_{onset}). Esse resultado é coerente com sua estrutura polimérica, que apresenta maior número de ligações simples e duplas alternadas do que os materiais **59** – **61**. É esperado – e confirmado por meio da **Tabela 1** – que uma maior extensão da conjugação resulte no deslocamento do *onset* da curva absorptiva para comprimentos de onda maiores (absorção de fótons de menor energia).

No que diz respeito ao comprimento de onda de emissão máximo ($\lambda_{m\acute{a}x}$) presente na **Tabela 1**, é interessante notar que o trímero FBF (**59**) apresenta menor valor do que os demais materiais. Sabe-se que unidades de fluoreno deslocam a emissão para o azul¹⁶³, e as tiadiazólicas, para o vermelho¹⁶⁴. Nota-se, nas fórmulas estruturais dos materiais **58** – **61**, que o oligômero FBF (**59**) apresenta relação fluoreno / 2,1,3-benzotiadiazol maior do que um (os fragmentos encontram-se em proporção 2 : 1, respectivamente, na molécula). Já os materiais **58** e **61** possuem unidades de fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol em iguais proporções em suas estruturas. Por fim, o trímero BFB (**60**) apresenta relação fluoreno / 2,1,3 benzotiadiazol igual a meio (os fragmentos encontram-se em proporção 1 : 2, respectivamente, no material). Esta maior quantidade de unidades de fluoreno em relação às de 2,1,3-benzotiadiazol

¹⁶³ Yang, C.; Song, H. S.; Liu, D. B. Pure blue light-emitting fluorene-based conjugated polymer with excellent thermal, photophysical, and electroluminescent properties. *J. Mater. Chem.* **2013**, *48*(19), 6719-6727.

¹⁶⁴ Liu, J.; Chen, L.; Shao, S. Y.; Xie, Z. Y.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. Highly efficient red electroluminescent polymers with dopant/host system and molecular dispersion feature: polyfluorene as the host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as the red dopant. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*(3), 319-327.

Resultados e discussão

observada em FBF (**59**) faz com que a contribuição do deslocamento para o azul seja maior do que para o vermelho e, assim, justifica-se seu menor comprimento de onda de emissão observado. Vale ressaltar que, para afirmar que o polímero **58** apresenta fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol em iguais proporções em sua estrutura, desprezou-se o efeito dos monômeros de terminação das cadeias.

Vale notar que, muitas vezes, utiliza-se a estratégia de alterar a proporção entre as unidades monoméricas em um polímero para ajustar seu comprimento de onda de emissão (*fine-tuning* da cor de emissão)¹⁶⁵. É comum combinar fragmentos chamados “azuis”, “vermelhos” e “verdes”, em relações variadas, visando à obtenção dispositivos emissores em ampla faixa do espectro visível¹⁶⁶. Essa metodologia é bastante empregada no desenvolvimento de novos materiais para a fabricação de LEDs de cor branca^{167,168}.

Por fim, cabe ressaltar que, além das interpretações acerca das propriedades dos materiais **58** – **61** expostas acima, outras relações entre os dados apresentados na

Tabela 1 e as estruturas dos compostos podem ser estabelecidas.

¹⁶⁵ Luo, J.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Hou, Q. O. High-efficiency red light-emitting diodes based on polyfluorene copolymers with extremely low content of 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole-comparative studies of intrachain and interchain interaction. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87(26), Número do Artigo: 261103.

¹⁶⁶ Huang, J.; Xu, Y. S.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. Novel red electroluminescent polymers derived from carbazole and 4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23(12), 709-712.

¹⁶⁷ Lee, P. I.; Hsu, S. L. C.; Lee, R. F. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. *Polymer* **2007**, 48(1), 110-115.

¹⁶⁸ Liu, J.; Guo, X.; Bu, L. J.; Xie, Z. Y.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: Polyfluorene as blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as orange dopants on the side chain. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17(12), 1917-1925.

3.2. Desenvolvimento de um nariz eletrônico para a identificação de diferentes espécies de madeira a partir dos compostos 58 – 61

Tendo sido preparados e caracterizados os derivados de PPV **58 – 61**, deu-se início à aplicação deles na fabricação de um nariz eletrônico capaz de diferenciar espécies de madeira. Os compostos sintetizados foram utilizados como camada ativa em sensores de gás que, adaptados a um sistema de reconhecimento de padrões, compuseram um nariz eletrônico¹⁶⁹.

Sensores de gás podem apresentar camadas ativas variadas, sendo mais comuns as depositadas a partir de MOS (*metal oxide semiconductor*)¹⁷⁰ e de polímeros condutores^{171,172}.

Sensores inorgânicos do tipo MOS são largamente empregados na identificação de compostos voláteis diversos^{173,174}, apresentando, contudo, algumas desvantagens, como o alto custo de fabricação e o fato de operarem apenas em altas temperaturas, o que demanda elevado consumo de energia.

¹⁶⁹ *Electronic Noses*; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N., Ed.; Oxford Science Publications: Nova York, 1999.

¹⁷⁰ Herberger, S.; Herold, M.; Ulmer, H.; Burdack-Freitag, A.; Mayer, F. Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS. *Build. Environ.* **2010**, 45(11), 2430-2439.

¹⁷¹ Bai, H.; Shi, G. Q. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors* **2007**, 7(3), 267-307.

¹⁷² Do, J. S.; Wang, S. H. On the sensitivity of conductimetric acetone gas sensor based on polypyrrole and polyaniline conducting polymers. *Sens. Actuat. B – Chem.* **2013**, 185, 39-46.

¹⁷³ Garcia-Gonzalez, D. L.; Aparicio, R. Coupling MOS sensors and gas chromatography to interpret the sensor responses to complex food aroma: application to virgin olive oil. *Food Chem.* **2010**, 120(2), 572-579.

¹⁷⁴ Nozdrya, D. A.; Litvinov, A. V.; Nikolaev, I. N. A portable ammonia gas analyzer in the 0.02-10(4) ppm range based on an mos sensor. *Meas. Tech.* **2007**, 50(6), 690-693.

Resultados e discussão

No presente trabalho, foram desenvolvidos sensores de gás baseados em um polímero e vários oligômeros conjugados. Algumas vantagens desse tipo de dispositivo em relação aos que operam utilizando camadas ativas de MOS consistem no baixo custo de fabricação e funcionamento à temperatura ambiente.

Para a fabricação desse tipo de sensor de gás, deposita-se uma fina camada de polímero condutor dopado sobre a superfície de um eletrodo interdigitado (**Figura 46**).

Figura 46. Representação de um sensor de gás polimérico.

Nota-se, na **Figura 46** acima, que o eletrodo é fabricado por meio da deposição ou impressão de contatos metálicos sobre uma placa isolante e o polímero, por sua vez, é depositado sobre a região interdigitada do dispositivo. Vale ressaltar que, no presente trabalho, os sensores de gás utilizam um polímero ou oligômero em suas camadas ativas.

Resultados e discussão

Em um nariz eletrônico, o conjunto de sensores de gás é exposto a um composto volátil ou buquê de voláteis, sendo monitoradas as condutâncias ou resistências elétricas dos sensores. Com base no estudo do padrão de variação dessas propriedades elétricas, é possível identificar e/ou distinguir diferentes materiais ou compostos químicos voláteis.

Para o monitoramento da condutância, os sensores são conectados a condutivímetros, que registram valores de condutância ao longo do tempo (**Figura 47**). No presente trabalho, foram utilizados condutivímetros capazes de registrar um valor de condutância a cada 0,25 s.

O condutivímetro, por sua vez, é ligado a um microcontrolador, capaz de converter o sinal analógico em digital e transferir as informações registradas para um computador pessoal, sob a forma de um arquivo ASCII, permitindo o posterior tratamento estatístico dos dados.

Figura 47. Esquema da aquisição de dados num nariz eletrônico.

No que diz respeito à resposta elétrica de um sensor, a **Figura 48** ilustra o comportamento típico dele durante exposição a um analito.

Resultados e discussão

Figura 48. Resposta típica de um sensor de gás quando exposto a um analito.

De acordo com a figura, inicialmente, o sensor está exposto a uma concentração igual a zero do analito, apresentando condutância inicial G_1 . Em seguida, ocorre o período de exposição, em que, num determinado tempo t_1 , o sensor é exposto aos voláteis da amostra. Nesse período, a condutância do sensor varia, atingindo valor máximo (G_2). Em seguida (instante t_2), é cessada a exposição e ocorre o período de recuperação, em que o sensor é novamente exposto a ar puro e retorna ao seu valor de condutância inicial.

A **Figura 49** mostra um gráfico real obtido em um ensaio.

Figura 49. Resposta de um nariz eletrônico (com quatro sensores) a um analito. São mostrados nove ciclos de exposição/recuperação.

Como pode ser observado, o nariz eletrônico empregado no ensaio é composto por quatro sensores, representados por cores diferentes na **Figura 49**. Vale notar que foram realizados, no experimento que conduziu ao gráfico apresentado, nove ciclos de exposição/recuperação.

De posse de um gráfico de condutância *versus* tempo, como o apresentado na **Figura 49**, são extraídos os valores de R_a (resposta relativa) de todas as curvas de cada um dos sensores por meio da fórmula:

$$R_a = \frac{G_2 - G_1}{G_1}$$

Equação 12

R_a : resposta relativa;

G_2 : condutância elétrica no fim do período de exposição;

G_1 : condutância elétrica inicial.

Tendo sido calculados os valores de R_a de todas as curvas para cada um dos sensores, obtém-se um conjunto de dados de R_{a1} (respostas relativas do sensor 1, fabricado a partir do material **58**), R_{a2} (respostas relativas do sensor 2, fabricado a partir do material **59**), R_{a3} (respostas relativas do sensor 3, fabricado a partir do material **60**) e R_{a4} (respostas relativas do sensor 4, fabricado a partir do material **61**).

Como não é possível representar graficamente um sistema contendo mais de três dimensões, recorre-se a tratamentos estatísticos, visando à redução do número de variáveis. Para tal finalidade, as técnicas de análise estatística adotadas por nosso grupo são PCA (análise das componentes principais) e *leave-one-out*, sendo esta última empregada na determinação da taxa de acerto na classificação das diferentes amostras do conjunto original de dados.

A análise multivariada das componentes principais (PCA) consiste, fundamentalmente, em determinar um novo sistema de coordenadas que otimize a discriminação entre os diferentes grupos de um conjunto de dados. Nessa análise, é

Resultados e discussão

definido um vetor, chamado PC1 (componente principal 1), que apresenta maior variância em relação aos grupos inseridos na planilha de trabalho. Em seguida, define-se um novo vetor (PC2, componente principal 2), ortogonal a PC1, que também apresenta maior dispersão relativa entre os diferentes grupos do conjunto. Esse processo é repetido de acordo com o número de variáveis que compõem o sistema e o que se tem, no final, é um novo conjunto de eixos que otimiza a discriminação entre as diferentes amostras e que permite, desta forma, a construção de gráficos bi e tridimensionais, utilizando as componentes principais de maior peso, com a maior separação possível entre os diferentes *clusters* e retenção máxima de informação do conjunto de dados original.

A análise de *leave-one-out*, conforme apresentado anteriormente, consiste na determinação da taxa de acerto da classificação das diferentes amostras contidas na planilha de dados. Para tanto, o programa exclui um dos pontos inseridos, de classificação conhecida, e constrói um gráfico virtual com todos os outros pontos da planilha, definindo os diferentes agrupamentos associados às classes estudadas. Em seguida, o programa insere o ponto excluído no gráfico virtual construído e classifica-o, de acordo com sua maior proximidade a um dos agrupamentos previamente definidos. Após este procedimento, o programa compara a classificação atribuída com aquela contida na planilha original de dados, definindo o acerto ou o erro daquela atribuição. O mesmo procedimento é repetido para todos os pontos contidos no conjunto de dados e é definida, ao final do processo, a taxa de acerto em porcentagem da classificação das amostras.

Resultados e discussão

Para a análise de *leave-one-out*, utilizou-se o programa *DimReduction*¹⁷⁵, um *freeware* desenvolvido no Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo (IME-USP). Esse *software* foi utilizado também para definir a ordem de importância das variáveis na classificação das amostras. Tal análise permite que, partindo de um conjunto de quatro parâmetros (R_{a1} , R_{a2} , R_{a3} e R_{a4}), estes sejam hierarquizados de acordo com suas relevâncias e que, assim, sejam construídos gráficos de duas e três dimensões utilizando apenas as variáveis de maior peso na diferenciação dos agrupamentos estudados.

No presente trabalho, foi desenvolvido um nariz eletrônico baseado em compostos orgânicos derivados de PPV para a diferenciação de espécies de madeira. A relevância do objeto de estudo e a problemática acerca da identificação de madeiras é discutida a seguir.

3.2.1. A problemática

Para se ter uma ideia da magnitude da biodiversidade vegetal do Brasil, existem cerca de 16000 espécies de plantas em território nacional, o que corresponde a 6 % de toda a diversidade do planeta. Estima-se que, dentre tais espécies, 1000 são arbóreas e produtoras de madeira.

¹⁷⁵ <http://dimreduction.incubadora.fapesp.br/portal> (acessado em set/2013)

Resultados e discussão

O destino da madeira extraída no país é muito diverso. Construção civil, marcenaria, indústrias de papel e celulose e usinas termoelétricas, que utilizam carvão vegetal como fonte de energia, são, contudo, os setores que mais consomem madeira no Brasil.

Nesse contexto, sabe-se que a extração contínua de madeira vem comprometendo cada vez mais a biota brasileira, e o reflexo disso é a extinção ou vulnerabilidade de diversas espécies arbóreas.

Para remediar tal problema, o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) tem implementado instruções normativas que proíbem ou regulamentam a exploração de determinadas espécies de madeira no país. Ainda, existe uma lista mundial das espécies arbóreas ameaçadas de extinção, chamada IUCN (*International Union for Conservation of Nature*) *Red List of Threatened Species*¹⁷⁶.

Vale ressaltar que, num país de elevada biodiversidade e pluralidade como o Brasil, há diversas espécies de madeira muito semelhantes, que podem ser exploradas e comercializadas erroneamente, com ou sem má-fé. Ainda, os diversos nomes populares que uma mesma espécie pode assumir em diferentes regiões do país dificultam o controle das espécies extraídas em território nacional.

Atualmente, a identificação de madeiras baseia-se em propriedades macro e microscópicas do lenho¹⁷⁷, o que frequentemente requer mão de obra altamente qualificada e instrumentação adequada. Muitas vezes, para identificar corretamente

¹⁷⁶ www.iucnredlist.org (acessado em setembro/2013).

¹⁷⁷ IAWA Committee.

Resultados e discussão

uma espécie de madeira, faz-se necessária a presença de um especialista em botânica e de equipamentos sofisticados e difíceis de serem transportados e mantidos em regiões florestais, como microscópios, espectrofotômetros de absorção no infravermelho próximo¹⁷⁸, espectrômetros de massas¹⁷⁹, entre outras ferramentas. Como resultado, o processo de identificação de madeiras torna-se caro e impraticável e, muitas vezes, a ausência de uma avaliação adequada de espécies facilita a exploração ilegal de determinados tipos de madeira.

Em regiões de fronteiras florestais no Brasil, supervisores são treinados para identificar espécies de madeira e apreender possíveis carregamentos ilegais; contudo, a falta de equipamentos analíticos adequados e a ausência de um especialista em botânica conduzem a um processo de identificação de espécies bastante deficiente.

Em vista dessa problemática, faz-se urgente o desenvolvimento de novas ferramentas analíticas que possam auxiliar o processo de identificação madeireira no Brasil. Tais dispositivos devem ser portáteis, de baixo custo e fáceis de operar, permitindo, dessa forma, o fácil transporte e utilização *in loco*, a disponibilidade em diversas regiões fronteiriças de floresta no país, e o uso por qualquer supervisor ou encarregado pelos órgãos de fiscalização nacional, dispensando, assim, a presença de um botânico para uma acurada identificação de espécies.

Uma das principais razões do uso de narizes eletrônicos consiste no baixo custo relativo desse tipo de dispositivo quando comparado a equipamentos analíticos

¹⁷⁸ Pastore, T. C. M.; Braga, J. W. B.; Coradin, V. T. R.; Magalhaes, W. L. E.; Okino, E. Y. A.; Camargos, J. A. A.; de Muniz, G. I. B.; Bressan, O. A.; Davrieux, F. *Holzforschung* **2011**, 65(1), 73-80.

¹⁷⁹ Cabral, E. C.; Simas, R. C.; Santos, V. G.; Queiroga, C. L.; da Cunha, V. S.; de Sa, G. F.; Darodad, R. J.; Eberlin, M. N. *J. Mass. Spectrom.* **2012**, 47(1), 1-6.

Resultados e discussão

comuns, como cromatógrafos a gás e espectrômetros de massa. Ainda, vale notar que o custo de fabricação de um nariz eletrônico é inferior àquele necessário para treinar um especialista sensorial^{180,181}, tornando-o atraente do ponto de vista de identificação de espécies de madeiras.

Em face do discutido anteriormente, foi desenvolvido um nariz eletrônico capaz de distinguir quatro espécies de madeira de difícil identificação. O intuito do trabalho residiu em fabricar um dispositivo que possa auxiliar na identificação e no controle de exploração madeireira no país.

3.2.2. O nariz eletrônico

Foi desenvolvido um nariz eletrônico composto por quatro sensores de gás diferentes, tendo sido empregados os materiais **58 – 61** (cujas devidas sínteses e caracterizações foram previamente descritas) como camadas ativas, todos dopados com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) (**Figura 15**). A função do DBSA é atuar como um ácido de Lewis, removendo elétrons da estrutura conjugada. Como resultado, os defeitos gerados permitem a movimentação dos elétrons ao longo da cadeia, isto é, a condução de corrente elétrica. Ácido dodecilbenzenossulfônico foi

¹⁸⁰ Ponzoni, A.; Depari, A.; Falasconi, M.; Comini, E.; Flammini, A.; Marioli, D.; Taroni, A.; Sberveglieri, G. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2008**, *130*(1), 100-104.

¹⁸¹ Zampolli, S.; Elmi, I.; Ahmed, F.; Passini, M.; Cardinali, G. C.; Nicoletti, S.; Dori, L. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2008**, *101*(1-2), 39-46.

Resultados e discussão

escolhido como dopante por apresentar boa miscibilidade com os materiais orgânicos empregados na fabricação dos sensores.

As seguintes madeiras foram estudadas: angelim (*Hymenolobium petraeum*), cedro-rosa (*Cedrela fissilis*), imbuia (*Ocotea porosa*) e perobinha (*Aspidosperma subincanum*).

Para a fabricação dos sensores, foram depositadas finas camadas dos materiais **58 – 61** sobre a superfície de eletrodos interdigitados como o representado na **Figura 14**.

Vale ressaltar que os eletrodos empregados na confecção dos sensores foram preparados no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e, portanto, o presente trabalho conta com a colaboração dos Profs. Drs. Marcelo N. P. Carreño, Marco I. A. Chávez e Gustavo P. Rehder.

Os eletrodos foram fabricados por meio de técnica litográfica de impressão de filetes de cromo, que apresentam distâncias de 24 µm entre si. A pequena distância interdigital confere ao sensor alta sensibilidade.

Tendo sido fabricados os quatro sensores a partir dos eletrodos interdigitados e dos materiais **58 – 61** dopados, foram realizadas oito medidas a 35 °C para cada espécie de madeira. O arranjo experimental utilizado na aquisição das curvas-resposta dos sensores encontra-se esquematizado a seguir (**Figura 50**).

Figura 50. Esquema do sistema de medidas empregado.

Observa-se, na **Figura 50**, que o sistema de medidas dinâmico desenvolvido é constituído por uma bomba de ar, que injeta ar continuamente no sistema, e por um conjunto de três válvulas solenoides, V1, V2 e V3, cujas aberturas e fechamentos controlam os períodos de exposição e recuperação mencionados na discussão da **Figura 48**.

Para a realização das medidas, oito ciclos de exposição/recuperação para cada espécie de madeira foram conduzidos da seguinte maneira:

a) Período de exposição: durante esse período, as válvulas solenoides 1 e 2 abrem-se e a válvula 3 é fechada. Com isso, a bomba injeta ar dentro do sistema, que passa pela amostra, carrega os compostos voláteis dela e passa pela câmara de sensores. Nesse

Resultados e discussão

período, os sensores estão submetidos à atmosfera contendo os voláteis da amostra, daí a exposição (**Figura 51**).

Figura 51. Funcionamento do sistema de medidas durante o período de exposição.

b) Período de recuperação: as válvulas 1 e 2 são fechadas e a válvula 3 é aberta. Assim sendo, o ar que entra no sistema passa por V3 e atinge a câmara dos sensores. Nesse período, os sensores estão sendo expostos a ar puro e não mais aos voláteis da amostra, fazendo com que os sensores atinjam novamente seus valores de condutância pré-exposição (**Figura 52**).

Figura 52. Funcionamento do sistema de medidas durante o período de recuperação.

Cada ciclo foi constituído por cinco segundos de exposição seguidos de 35 segundos de recuperação, o que resultou em 800 valores de condutância registrados por ciclo por sensor, tendo em vista que cada condutivímetro é capaz de medir vinte valores de condutância por segundo. A partir de tais medidas, foi possível construir gráficos de condutância *versus* tempo como o apresentado na **Figura 49**. Conforme discutido anteriormente, a resposta dos condutivímetros tem seu sinal analógico convertido em digital por um microcontrolador, que transfere as informações para um computador pessoal.

Vale ressaltar que o sistema foi conectado a um medidor de vazão, que permitiu a realização dos experimentos sob fluxo constante de gás. Ainda, o frasco que contém a amostra foi parcialmente imerso em um banho de água termostaticado, de maneira a garantir que todas as medidas tenham sido realizadas à mesma temperatura.

3.2.3. Resultados

Após calculados os valores de R_a de todos os ciclos, utilizou-se o conjunto de dados resultante como entrada no programa *Statgraphics*. A análise das componentes principais foi realizada e a **Figura 53** mostra o gráfico bidimensional de PCA para as madeiras angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha.

Figura 53. Gráfico de PCA para angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha (PC1 = 82,6 %; PC2 = 17,0%).

É possível observar, de acordo com o gráfico acima apresentado, a excelente separação entre os *clusters* associados às diferentes espécies de madeira. Ainda, de acordo com a legenda da **Figura 53**, tem-se que a análise de PCA conservou 99,6% da

Resultados e discussão

informação original em suas duas componentes principais, o que torna o resultado gráfico confiável do ponto de vista estatístico.

Vale notar que, para a efetiva separação entre as espécies estudadas, foi construído um gráfico de apenas duas dimensões. Ao plotar um gráfico tridimensional contendo as três componentes principais geradas pela análise de PCA, observou-se que não há ganho relevante com a inserção de um novo eixo, sendo um gráfico de duas dimensões suficiente para a boa separação entre os agrupamentos relativos às diferentes espécies.

Conforme previamente discutido, o *software DimReduction* foi utilizado para definir a ordem de prioridade das variáveis na separação dos diferentes *clusters*. Esse programa definiu como mais relevante o parâmetro R_{a1} , seguido de R_{a2} , R_{a3} e finalmente R_{a4} (dimensão menos relevante na separação dos grupos). Assim sendo, é possível plotar um gráfico tri ou bidimensional utilizando-se os eixos mais importantes na diferenciação das madeiras estudadas. A **Figura 54** mostra o gráfico de R_{a1} versus R_{a2} do conjunto de dados.

Figura 54. Gráfico de R_{a1} vs. R_{a2} para as madeiras angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha.

Nota-se, no gráfico da **Figura 54**, a ótima separação entre os diferentes agrupamentos relativos às espécies de madeira estudadas.

Como o gráfico bidimensional apresenta boa separação entre os agrupamentos, não foi necessário construir um gráfico tridimensional contendo as três variáveis de maior relevância na diferenciação dos grupos.

É interessante destacar que a taxa de acerto definida pelo método *leave-one-out*^{182,183} para o conjunto original de dados foi de 100 %, confirmando o

¹⁸² Lee, M. M. S.; Keerthi, S. S.; Ong, C. J.; DeCoste, D. An efficient method for computing leave-one-out error in support vector machines with Gaussian kernels. *IEEE T. Neural Networ.* **2004**, 15(3), 750-757.

¹⁸³ Zhang, T. Leave-one-out bounds for kernel methods. *Neural Comput.* **2003**, 15(6), 1397-1437.

Resultados e discussão

ótimo desempenho do nariz eletrônico desenvolvido na identificação e distinção das madeiras angelim, cedro-rosa, imbuia e perobinha.

Em suma, o nariz eletrônico desenvolvido mostrou-se útil na identificação de espécies de madeira. O dispositivo é portátil, fácil de operar, e os sensores possuem vida útil de mais de quatro anos, sendo ainda funcional o conjunto fabricado no ano de 2009.

Por fim, vale ressaltar que o nariz eletrônico apresenta baixo custo (**Figura 55**), o que o torna viável do ponto de vista econômico para utilização em diversas regiões florestais brasileiras.

Resultados e discussão

Figura 55. Esquema de um nariz eletrônico e do custo de seus componentes.

De acordo com a **Figura 55** acima, tem-se que cada um dos sensores custa, em média, R\$ 10,00 (eletrodo + filme polimérico dopado). Contudo, muito embora o arranjo de sensores tenha mostrado vida útil bastante elevada, é possível que a troca desse conjunto se faça necessária periodicamente. Os condutivímetros e o microcontrolador têm custo aproximado de R\$ 160,00 e são componentes que não necessitam de troca periódica. Além disso, é necessário um computador para a aquisição final e tratamento estatístico dos dados. Esse equipamento, para tornar o sistema ainda mais portátil, pode ser um *netbook*, *tablet*, *palmtop*, etc. Como

Resultados e discussão

resultado, tem-se um sistema final de baixo custo (R\$ 200 + computador) e portátil, que pode auxiliar no processo de identificação de espécies de madeira no Brasil.

3.3. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos materiais 58 – 61

Após a preparação e caracterização dos compostos **58 – 61**, foram investigadas as propriedades magnetorresistivas desses materiais. O estudo foi conduzido no Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e contou com a colaboração do Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen e da Prof^a. Dr^a. Michelle S. Meruvia.

Neste estudo, foram construídos dispositivos de arquitetura planar e sanduíche, contendo camadas ativas compostas por blendas dos derivados de PPV (**58 – 61**) e de poli(meta-acrilato de metila) (PMMA), empregado para aumentar a homogeneidade e regularidade dos filmes.

Os dispositivos planares foram preparados por meio de deposição da camada orgânica sobre eletrodos de ouro, previamente depositados sobre substratos de vidro silanizado¹⁸⁴, como mostra a **Figura 56**. Vale ressaltar que a silanização do vidro tem como objetivo melhorar a aderência do metal depositado, permitindo, dessa forma, a construção de dispositivos de melhor desempenho.

¹⁸⁴ Goss, C. A., Charych, D. H., Majda, M. Application of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 85-88.

Figura 56. Representação dos dispositivos fabricados para medidas de magnetorresistência de filmes dos compostos **58 – 61**.

Os dispositivos de arquitetura sanduíche foram construídos a partir da deposição da camada ativa, por *spin-coating*, entre eletrodos inferiores de ouro e superiores de alumínio. Após a preparação dos dispositivos, estes foram encapsulados seguindo procedimento descrito na literatura¹⁸⁵. O encapsulamento tem como objetivo preservar o dispositivo, aumentando a durabilidade da camada orgânica e dos eletrodos metálicos.

Tendo sido fabricados os dispositivos planares e de arquitetura sanduíche, medidas de corrente em função da tensão aplicada foram registradas, e gráficos de

¹⁸⁵ Toniolo, R., Hümmelgen, I. A. Simple and fast organic device encapsulation using polyisobutene. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 311-314.

Resultados e discussão

corrente *versus* tensão, $I(V)$, e corrente *versus* tempo, $I(t)$, foram construídos. Para observar o efeito de um campo magnético externo sobre a corrente, após a primeira varredura da tensão, os dispositivos foram inseridos entre os polos de um imã de campo constante de magnitude 150 mT. Ainda, as medidas de magnetocorrente foram realizadas sob diferentes direções relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica que fluiu pelo sistema. Esse procedimento foi conduzido com o intuito de observar possíveis mudanças no comportamento dos dispositivos quando em arranjos distintos. Finalmente, vale ressaltar que todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e no escuro, para evitar que a luz favoreça o processo de degradação dos materiais orgânicos utilizados e/ou interfira nas propriedades condutoras das camadas ativas.

Nos dispositivos planares, a força lorentziana não pode ser desprezada, portanto, as medidas foram conduzidas com três diferentes direções relativas entre a corrente e o campo magnético externo, a saber:

- (i) campo magnético paralelo ao fluxo de corrente elétrica;
- (ii) campo magnético paralelo ao substrato e perpendicular à corrente;
- (iii) campo magnético perpendicular a ambos, substrato e fluxo de corrente.

Resultados e discussão

Vale notar que todas as medidas foram realizadas sob ambas as polaridades do campo magnético aplicado. Esse procedimento é útil na atribuição e separação da contribuição da força lorentziana observada na magnetorresistência orgânica (OMAR).

A magnetocorrente efetiva para cada uma das três configurações citadas acima foi determinada por meio da diferença entre os valores de magnetocorrente registrados sob campos magnéticos aplicados com polaridades distintas, conforme discutido anteriormente.

A **Figura 57** mostra a variação efetiva na corrente elétrica para um dispositivo planar fabricado a partir de BFB (**60**) e PMMA como camada ativa.

Figura 57. Curva de corrente elétrica *versus* tensão de um dispositivo de geometria planar e configuração Au / BFB (60) : PMMA / Au sem ($\blacksquare$) e com ($\square$) campo magnético de 150 mT, mostrando variação máxima de aproximadamente 40 % no valor de corrente.

Para registrar as curvas apresentadas na **Figura 57** acima, primeiramente, a corrente elétrica foi medida sob um ciclo de - 20 V a 20 V, na ausência de campo magnético externo. As direções relativas da corrente e campo magnético são apresentadas na **Figura 58** a seguir.

Figura 58. Direções relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica que flui pelo dispositivo.

Para cada medida realizada, os três primeiros ciclos de varredura de tensão foram desprezados e seis ciclos subsequentes foram registrados, sendo três na ausência e três na presença do campo magnético externo. Esse procedimento foi realizado três vezes em cada dispositivo.

De acordo com a **Figura 57**, as curvas apresentam-se bastante simétricas, apesar da histerese observada no comportamento do dispositivo. A magnetocorrente relativa, calculada por meio da **Equação 13** a seguir, atinge valor máximo de 40 %.

$$MC_{rel} = \frac{|I(B = 150 \text{ mT}) - I(B = 0 \text{ mT})|}{|I(B = 0 \text{ mT})|} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

MC_{rel} : magnetocorrente relativa;

$I(B = 150 \text{ mT})$: corrente elétrica em campo magnético aplicado de 150 mT;

$I(B = 0 \text{ mT})$: corrente elétrica na ausência de campo magnético aplicado.

O efeito do campo magnético aplicado na corrente elétrica para dispositivos fabricados a partir de FBF (59) é apresentado na **Figura 59**.

É possível notar, de acordo com a **Figura 59**, que o dispositivo construído utilizando FBF (59) na camada ativa apresenta máximo de variação na magnetocorrente de 60 %.

Figura 59. Curva de corrente elétrica *versus* tensão de um dispositivo de geometria planar e configuração Au / FBF (59) : PMMA / Au sem (■) e com (□) campo magnético de 150 mT (variação máxima de aproximadamente 60 % no valor de corrente).

A **Figura 60** mostra as direções relativas entre a corrente elétrica que fluiu pelo dispositivo contendo FBF (59) e o campo magnético aplicado.

Figura 60. Direções relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica que fluiu pelo dispositivo.

Vale notar que foram realizadas medidas em dispositivos de configuração sanduíche para os oligômeros **59** e **60**, cujos resultados foram omitidos por apresentarem-se extremamente similares àqueles de configuração planar. A única diferença relevante observada consiste no fato de que as orientações relativas entre o campo magnético aplicado e a corrente elétrica resultante não afetam o valor de magnetocorrente registrado. Esse fator provavelmente pode estar associado à menor distância entre os eletrodos, característica da configuração sanduíche.

Para os dispositivos de arquitetura sanduíche, foram observadas variações negativas de 15 % para BFB (**60**) e positivas de 10 % para FBF (**59**).

A **Figura 61** mostra a variação na corrente elétrica em função do tempo em experimento realizado a tensão constante para dispositivos fabricados a partir de BFB (**60**).

Figura 61. Variação na corrente em função de tempo ($E = 20$ V) para dispositivo de configuração planar de Au / BFB (60) : PMMA / Au.

Na **Figura 61**, corrente elétrica encontra-se em função do tempo e apresenta valor inicial igual a zero, quando tensão e campo magnético não são aplicados no dispositivo. Em 150 segundos, aplica-se tensão de 20 V, indicada por V_{on} no gráfico. Como resultado, ocorre variação considerável no valor de corrente elétrica, que rapidamente é estabilizada. Em seguida, quando $t = 200$ s, é aplicado, adicionalmente, campo magnético externo de 150 mT, indicado por B_{on} no gráfico, o que resulta em nova variação no valor de corrente elétrica do dispositivo. A resposta ao campo magnético é bastante rápida e leva menos de 15 segundos para que a corrente elétrica seja estabilizada, em valores 45 % menores do que os observados na ausência do campo. Vale ressaltar que esse comportamento é coerente com o apresentado na

Resultados e discussão

curva correspondente de corrente elétrica *versus* tensão previamente apresentada e fundamentalmente caracteriza o fenômeno magnetorresistivo. Em seguida, quando $t = 300$ s, é cessada a exposição do dispositivo ao campo magnético externo, indicado por B_{off} no gráfico, resultando em nova variação no valor de corrente, que volta a assumir valor próximo àquele observado antes da aplicação do campo. Por fim, em 350 segundos, a fonte de tensão é desligada (V_{off} no gráfico), fazendo com que, novamente, a corrente elétrica que flui pelo dispositivo volte a assumir valor igual ao inicial, conforme esperado. Como conclusão, observa-se que o gráfico revela magnetocondutância negativa para o dispositivo, visto que a presença do campo magnético aumentou a resistência elétrica da camada ativa.

Vale destacar que, para a realização do experimento que permitiu registrar o gráfico apresentado na **Figura 61**, utilizou-se dispositivo de configuração planar com corrente elétrica e campo magnético paralelos ao substrato e perpendiculares um ao outro.

A **Figura 62** mostra o gráfico de corrente elétrica em função do tempo para um dispositivo contendo FBF (59) na camada ativa.

Figura 62. Variação na corrente em função de tempo ($E = 20$ V; $B = 150$ mT) para dispositivo de configuração planar de Au / FBF (59) : PMMA / Au.

A **Figura 62** acima mostra os resultados de corrente elétrica *versus* tempo para FBF (59) sob as mesmas condições mencionadas para o dispositivo fabricado a partir de BFB (60). No presente caso, a corrente elétrica também aumenta e estabiliza quando aplicada ddp de 20 V. Quando o dispositivo é submetido ao campo magnético externo, B_{on} , a corrente aumenta abruptamente, revelando magnetocondutância positiva de aproximadamente 30 %. É interessante observar que, para FBF (59), a presença do campo magnético diminui a resistência elétrica do material. Por fim, vale notar que os dispositivos construídos a partir de FBF (59) apresentam tempo de resposta consideravelmente baixos, levando apenas dois segundos quando o campo magnético é aplicado ou removido.

Resultados e discussão

Em linhas gerais, observou-se comportamento magnetorresistivo para os materiais **59** e **60**. Muito embora os compostos **58** e **61** tenham sido testados, estes não apresentaram o fenômeno de OMAR.

Os dispositivos apresentaram magnetocorrentes negativas de até 40 % para BFB (**60**) e positivas de 60 % para FBF (**59**), obtidas a partir da aplicação de campos magnéticos de baixa magnitude em temperatura ambiente. Vale notar que estes valores encontram-se entre os mais altos já observados para *small molecules* orgânicas, revelando boas perspectivas de aplicação desses materiais em dispositivos magnetorresistivos.

Resultados e discussão

3.4.1. Síntese e caracterização de 1,2-bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (62)

Para a obtenção do dímero FF (**62**), empregou-se a metodologia sintética apresentada a seguir no **Esquema 35**.

Esquema 35. Rota sintética utilizada na preparação de FF (**62**).

A primeira etapa da síntese consiste na formação do sal de fosfônio **150**, preparado a partir do precursor bromometilado **112**, cuja obtenção foi previamente descrita. O mecanismo de formação do sal de fosfônio **150** é análogo àquele apresentado no **Esquema 19**, com a diferença de que, no presente caso, há apenas uma posição do substrato passível ao ataque da molécula de trifenilfosfina.

De posse do sal **150**, realizou-se seu acoplamento com o aldeído **113**, que também tem sua preparação descrita em páginas anteriores deste manuscrito. O

Resultados e discussão

acoplamento deu-se por meio da reação de Wittig, empregando etóxido como base, o que conduziu ao produto desejado FF (**62**), isolado na forma de um óleo amarelo. O mecanismo do acoplamento de Wittig foi apresentado anteriormente no **Esquema 21**.

Conforme discutido previamente, o controle estereoquímico da reação de Wittig é bastante deficiente. Contudo, a natureza dos precursores derivados de fluoreno sugere que a betaína termodinâmica é favorecida no processo, conduzindo majoritariamente à formação do produto com configuração *trans*.

Observa-se, no **Esquema 35**, que o oligômero **62** foi sintetizado com sucesso e rendimentos satisfatórios em suas duas etapas.

Após a etapa de preparação de **62**, este foi caracterizado por meio de espectroscopia de RMN de ^1H , que confirmou a presença dos grupos alifáticos, vinilênicos e aromáticos da molécula. Ainda, a técnica revelou coerência na integração relativa entre os picos encontrados.

A **Figura 63** mostra imagens do oligômero FF (**62**) em solução de diclorometano, na ausência e presença de fonte de irradiação no ultravioleta. É possível notar a forte luminescência azulada, característica de unidades fluorenilênicas conjugadas^{186,187}, proveniente da solução irradiada.

¹⁸⁶ Lin, Y.; Ye, T. L.; Chen, Y.; Ma, D. G.; Chen, Z. K.; Dai, Y. F.; Li, Y. X. Blue-light-emitting polyfluorene functionalized with triphenylamine and cyanophenylfluorene bipolar side chains. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, 48(24), 5930-5937.

¹⁸⁷ Chen, L.; Li, P. C.; Cheng, Y. X.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. White electroluminescence from star-like single polymer systems: 2,1,3-benzothiadiazole derivatives dopant as orange cores and polyfluorene host as six blue arms. *Adv. Mater.* **2011**, 23(26), 2986-2990.

Figura 63. Imagens de FF (**62**) em solução de diclorometano sem (esquerda) e com (direita) a irradiação de luz ultravioleta (366 nm).

Vale ressaltar, por fim, que a molécula de FF (**62**) não foi submetida a outras técnicas de caracterização por não se tratar de um composto inédito, apresentando, portanto, os resultados de sua caracterização completa na literatura.

Neste trabalho, o composto-alvo **62** mostrou-se atraente, apesar de não inédito, em virtude de um possível comportamento magnetorresistivo da espécie, que será apresentado e discutido em detalhes na seção **3.5** deste manuscrito. Assim sendo, o objetivo principal em torno do material **62** reside no estudo de suas propriedades magnetorresistivas e não em seu processo de síntese e caracterização.

Resultados e discussão

3.4.2. Síntese e caracterização de 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno) (FFF) (**63**)

Para a obtenção do trímero FFF (**63**), empregou-se a reação apresentada no Esquema 36 a seguir.

Esquema 36. Reação utilizada na preparação de FFF (**63**).

De acordo com o esquema acima, tem-se que o oligômero **63** foi preparado por meio da reação de Wittig, empregando etóxido de sódio como base, entre o sal de fosfônio **150** e o duplo aldeído **71**. O produto desejado (**63**) foi sintetizado com sucesso e bom rendimento, tendo sido isolado como um óleo amarelado viscoso.

No que tange à estereoquímica do trímero **63**, acredita-se que a distribuição entre as configurações *cis* e *trans* deve ser semelhante àquela presente no dímero **62**,

Resultados e discussão

visto que, em ambos os casos, apenas precursores fluorenilênicos estão envolvidos. O mecanismo operante na reação de Wittig encontra-se no **Esquema 21**.

Após o isolamento de FFF (**63**), este foi submetido a caracterização pelas técnicas de RMN de ^1H , FTIR e espectrofotometria de absorção no UV-VIS e de emissão de fotoluminescência.

O espectro de absorção no infravermelho confirmou a presença dos grupos esperados para a molécula, apresentando as bandas de estiramento e deformação previstas para a espécie **63**.

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H revelou a presença dos hidrogênios alifáticos, aromáticos e vinilênicos esperados para FFF (**63**). Ainda, a integração relativa entre os picos mostrou-se também satisfatória.

A **Figura 64** a seguir mostra os espectros de absorção no ultravioleta-visível e de emissão da espécie **63**.

Figura 64. Gráficos de absorção de radiação UV-VIS (em preto) e de emissão de fotoluminescência (em vermelho) da espécie FFF (**63**).

Nota-se, na curva de absorção apresentada na **Figura 64**, a presença de bandas com máximos em comprimentos de onda de 410 nm, 320 nm e 257 nm. Esses sinais podem ser atribuídos às transições eletrônicas características de poli(*p*-fenilenovinileno). As pequenas diferenças entre os valores registrados para o trímero FFF (**63**) e para a molécula de PPV residem nas diferenças estruturais entre as unidades fluorenilênicas, presentes em **63**, e as fenilênicas, presentes no polímero em questão, somadas à extensão da cadeia conjugada, também diferente nas duas espécies.

Tomando-se o comprimento de onda do *onset* da curva de absorção (440 nm), determinou-se, utilizando a **Equação 8**, o E_{gap} óptico da espécie **63** como sendo 2,8 eV.

Resultados e discussão

O *bandgap* também foi calculado com base no comprimento de onda da intersecção entre as curvas de emissão e absorção (431 nm), conduzindo a um valor de 2,9 eV. Nota-se que, nesse caso, as duas técnicas de determinação de E_{gap} mostraram-se compatíveis, fornecendo valores bastante próximos de energia de lacuna proibida.

Para registrar a curva de emissão apresentada na **Figura 64**, primeiramente, em virtude da coloração azul emitida pela espécie **63** quando irradiada, fixou-se a aquisição da emissão em 475 nm (cor azul do espectro visível). Em seguida, registrou-se um espectro de excitação, varrendo amplamente o comprimento de onda emitido pela fonte. A partir do espectro de excitação resultante, determinou-se o comprimento de onda de excitação em que a emissão é máxima (435 nm). Finalmente, de posse desse valor, foi registrado um espectro de emissão utilizando fonte de excitação de energia adequada, com comprimento de onda fixo em 435 nm.

Da curva de emissão, apresentada em vermelho na **Figura 64**, tem-se que o máximo encontra-se em 468 nm. Esse comprimento de onda, que corresponde à cor azul do espectro visível, é coerente com a **Figura 65** a seguir, que mostra imagens de FFF (**63**) em solução de diclorometano sem e com a irradiação de ultravioleta, revelando a forte emissão azulada do trímero **63** quando excitado. Vale lembrar que a emissão azulada, presente nos oligômeros **63** e **62**, é característica de unidades de fluoreno conjugadas, sendo, portanto, um resultado esperado para FFF (**63**).

Figura 65. Imagens de solução de FFF (**63**) em CH_2Cl_2 sem (esquerda) e com (direita) a excitação por fonte ultravioleta em 366 nm.

3.5. Estudo do comportamento magnetorresistivo dos oligômeros

FF (62) e FFF (63)

Conforme já discutido anteriormente, a magnetorresistência é um fenômeno bastante interessante do ponto de vista de aplicação, com destaque para as áreas de computação e eletrônica.

No presente trabalho, que contou com a colaboração do Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, do Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná (IF – UFPR), e da Profa. Dra. Michelle S. Meruvia, da Pontifícia Universidade Católica (PUC) de Curitiba, estudou-se a magnetorresistência dos oligômeros **62** e **63**. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos a seguir.

Para a investigação das possíveis propriedades magnetorresistivas dos materiais **62** e **63**, dispositivos planares foram construídos e medidas de corrente *versus* tensão foram realizadas. Assim, a partir do coeficiente angular das retas obtidas, é possível definir a resistência elétrica do filme em questão. Caso o material apresente magnetorresistência, ao submeter o dispositivo a um campo magnético externo, a inclinação da reta deve mudar, indicando variação da resistência elétrica.

Como resultado, tem-se que, até o presente momento, o dímero **62** não apresentou bons resultados. Acredita-se que a dificuldade em depositar filmes homogêneos tem sido a principal barreira no estudo da magnetorresistência desse

Resultados e discussão

material. Filmes finos, coalescidos e não homogêneos têm resultado em curtos-circuitos que impedem a utilização dos dispositivos. A dificuldade em depositar filmes espessos pode estar associada à baixa massa molar do composto, que, mesmo em blenda com PMMA, não tem formado filmes aproveitáveis.

Quanto ao trímero FFF (**63**), de maior massa molar, bons filmes foram depositados e resultados interessantes foram observados. Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas no escuro, visto que alguns processos de degradação de polímeros e oligômeros orgânicos podem ser favorecidos pela incidência de luz. Foi aplicada uma janela de 0,0 V a 5,0 V (injeção de elétrons) nos dispositivos, uma vez que se observou a degradação do filme em tensões superiores a 5,0 V. A velocidade de varredura foi fixada em 0,15 V/s e a **Figura 66** a seguir mostra o gráfico de corrente elétrica *versus* tensão aplicada para o material **63**.

Figura 66. Gráficos de corrente elétrica *versus* tensão para o oligômero FFF (**63**).

Resultados e discussão

Nota-se, na **Figura 66** acima, que a inclinação da reta varia quando o dispositivo é submetido a um campo magnético (200 mT). Esses resultados revelam comportamento magnetorresistivo do oligômero, visto que sua resistência elétrica é função de um campo magnético externo.

A **Figura 67** a seguir complementa o gráfico apresentado na **Figura 66**, à medida que mostra a variação em porcentagem da magnetocorrente em função da tensão aplicada no dispositivo.

Figura 67. Gráfico de magnetocorrente, em porcentagem de variação, em função da tensão aplicada para filmes contendo FFF (**63**) como camada ativa.

É possível observar, na **Figura 67**, variações consideráveis da magnetocorrente no intervalo de tensão entre 3,0 V e 3,5 V, o que mostra a voltagem ótima a ser aplicada no dispositivo para observar a magnetorresistência do filme.

Além dos dispositivos planares, foram também fabricados dispositivos de configuração sanduíche nos quais o filme orgânico foi depositado entre dois eletrodos

Resultados e discussão

metálicos¹⁸⁸. A camada ativa foi preparada a partir dos oligômeros **62** e **63** em blenda com poli(metacrilato de metila) (PMMA) (**151**) (**Figura 68**).

Figura 68. Estrutura de poli(metacrilato de metila) (**151**).

O polímero **151** foi escolhido para compor blendas contendo os oligômeros **62** e **63** em virtude de sua boa propriedade de formação de filmes. Assim, com o uso de PMMA (**151**), seria possível melhorar a morfologia dos filmes das camadas ativas sem alterar as propriedades magnetorresistivas de FF (**62**) e FFF (**63**), visto que PMMA não apresenta efeito OMAR.

Para a fabricação dos dispositivos, foram depositados filmes orgânicos por *spin-coating* sobre eletrodos de ouro e, em seguida, contatos de alumínio foram evaporados, caracterizando a arquitetura sanduíche do arranjo.

Como resultado, novamente, os dispositivos construídos a partir de FF (**62**) não apresentaram resultados aproveitáveis, provavelmente em virtude da baixa qualidade dos filmes depositados, mesmo em blenda com PMMA (**151**).

¹⁸⁸ Meruvia M. S.; Freire J. A.; Hümmelgen I. A.; Gruber J., Graeff C. F.O. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electron.* **2007**, 8(6), 695-701.

Resultados e discussão

Quanto aos dispositivos contendo o trímico FFF (**63**) na camada ativa, a **Figura 69** apresenta as características elétricas do arranjo Au / FFF (**63**) : PMMA (**151**) / Al, na ausência e presença de campo magnético externo paralelo ao filme orgânico.

Figura 69. Gráfico de corrente elétrica versus tempo para o dispositivo

Au / FFF (**63**) : PMMA (**151**) / Al.

Para a aquisição do gráfico apresentado acima na **Figura 69**, a tensão foi varrida ciclicamente de 0 a 10 V. Observa-se a clara mudança de comportamento elétrico da camada ativa quando submetida a campo magnético externo de 100 mT, caracterizando o comportamento magnetorresistivo do material **63**.

A **Figura 70**, a seguir, mostra a dependência da condutância em relação à frequência, na ausência e presença de campo magnético aplicado.

Figura 70. Gráfico de condutância em função da frequência para o dispositivo

Au / FFF (63) : PMMA (151) / Al.

Vale destacar que, para a aquisição dos resultados apresentados na **Figura 70**, fixou-se tensão AC de 5 V. Novamente, é possível notar o comportamento magnetorresistivo dos dispositivos fabricados, uma vez que os resultados acerca das características elétricas destes são diferentes na ausência e presença de campo magnético externo.

Em suma, por meio dos ensaios apresentados no presente subcapítulo, conclui-se que o fenômeno da OMAR se faz presente no trímico FFF (63), sendo possível a otimização dos dispositivos e sua aplicação em áreas diversas da eletrônica.

Resultados e discussão

3.6. Síntese e caracterização de poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV-*alt*-PDOPPV) (**64**)

Para a preparação do polímero PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**), foi empregada metodologia sintética de acordo com o **Esquema 37** a seguir.

Esquema 37. Rota sintética adotada para a síntese de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**).

De acordo com o **Esquema 37**, tem-se que a primeira etapa de formação do polímero **64** consiste na síntese do éter **153**, preparado a partir de hidroquinona (**152**) em reação com 1-bromo-octano, em presença de hidróxido como base, seguindo

Resultados e discussão

procedimento descrito na literatura^{189,190}. O mecanismo da reação de Williamson que conduziu à formação do di-éter **153** está mostrado no **Esquema 38** a seguir.

Esquema 38. Mecanismo da reação de Williamson que conduziu à formação do di-fenil-alkil-éter **153**.

A reação consiste, portanto, numa substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$). Utilizou-se hidróxido como base que, ao remover o próton do fenol **152**, transforma-se em água e gera o fenolato **156**, estabilizado por ressonância. Este ânion, por sua vez, atua como nucleófilo, reagindo com *n*-bromo-octano (**78**) que, ao eliminar o haleto

¹⁸⁹ Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S. - Pure Appl. Chem.* **1996**, A33(9), 1301-1316.

¹⁹⁰ van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. J.; Brouwer, H. J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, 241(1), 139-154.

Resultados e discussão

como grupo de partida, forma a espécie **157**. Tendo em vista que o composto gerado ainda possui um sítio passível à desprotonação pelo íon hidróxido seguida do ataque nucleofílico, tem-se, como produto final, 1,4-dioctilóxi-benzeno (**153**).

De posse do fenil-alquil-éter **153**, procedeu-se à reação de halometilação dele, empregando-se paraformaldeído e HCl gerado *in situ*. O mecanismo desta substituição eletrofílica aromática (S_EAr) é análogo ao apresentado previamente no **Esquema 17**.

É interessante notar que o precursor orgânico **153** apresenta dois grupos alcoxila, que dirigem S_EAr nas posições *orto* e *para* do anel, pois são grupos doadores de elétrons, que estabilizam por ressonância o cátion formado após o ataque eletrofílico. Isso ocorre em virtude da presença do oxigênio vizinho à unidade benzênica, que dá origem a uma forma canônica em que o oxigênio compartilha um par de elétrons isolado com o carbono do anel, adquirindo a carga positiva do íon. Essa forma canônica contribui para a dispersão da carga positiva. Vale ressaltar que, no precursor **152**, todas as posições aromáticas não substituídas são idênticas, possuindo um grupo alcoxila na posição *orto* e outro em *meta*, o que as torna igualmente favoráveis ao primeiro ataque eletrofílico. Isso pode ser racionalizado imaginando que cada uma das posições não substituídas está em *orto* em relação a um grupo *orto* dirigente e que as duas posições *para* em relação aos grupos alcoxila contêm um substituinte alcoxila, não sendo sítios passíveis de S_EAr .

Após a primeira clorometilação, a segunda substituição ocorre respeitando os fatores estéricos que dificultam a formação de produtos tri ou tetrassubstituídos, conduzindo à espécie final **153**.

Resultados e discussão

Em seguida, o composto **153** foi convertido ao seu respectivo di-aldeído por meio da reação com bicarbonato em presença de DMSO. O mecanismo desta oxidação é análogo ao apresentado no **Esquema 18** do presente manuscrito.

Finalmente, o polímero **64** foi preparado pela reação entre o aldeído **153** e o sal de fosfônio **74**, cuja síntese encontra-se previamente descrita neste trabalho, no **Esquema 21**. A reação de Wittig ocorreu em presença de etóxido de sódio e deu origem ao produto polimérico desejado **64**, isolado sob a forma de um sólido de coloração vermelha escura.

No que diz respeito à distribuição *cis/trans* do produto final, tem-se a formação majoritária do grupo vinilênico em configuração *trans*. Isto ocorre em virtude da presença dos substituintes arila, que estabilizam a betaína termodinâmica.

Terminado o processo de síntese do polímero **64**, este foi submetido à caracterização pelas técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , absorção no UV-VIS e emissão. Ainda, foram utilizadas as análises de GPC, TG e espectroscopia de absorção no infravermelho para compor o processo de caracterização de **64**.

Conforme discutido anteriormente, as técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear não se mostraram muito esclarecedoras na caracterização da espécie **64**. Isto ocorre em virtude da natureza polimérica do composto, que faz com que seus carbonos e hidrogênios tenham ambientes químicos diferentes e, portanto, deslocamentos químicos diferentes. Como resultado, é possível observar um espectro de RMN de ^1H com picos bastante alargados. Apesar da dificuldade em interpretar os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C detalhadamente, foi possível notar, no espectro de ^1H , a presença de sinais correspondentes aos

Resultados e discussão

hidrogênios alifáticos, vinilênicos e aromáticos previstos para a espécie, todos com integração relativa satisfatória. Ainda, no espectro de carbono-13, notou-se a presença dos sinais associados a cada um dos carbonos contidos na unidade monomérica de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**).

Na análise de absorção no IV, foi possível confirmar a estrutura do polímero **64**, visto que o espectro apresentou bandas associadas aos estiramentos e deformações dos grupos presentes no monômero do material **64**.

A seguir são apresentadas as curvas TG/dTG para o polímero **64** em atmosfera de nitrogênio (**Figura 71**) e de ar sintético (**Figura 72**).

É possível notar, nas curvas TG/dTG, que o processo de degradação do polímero **64** frente ao aumento de temperatura se dá em quatro etapas quando submetido à atmosfera de N₂, e em duas etapas quando em atmosfera de ar sintético.

Na **Figura 71**, tem-se que a degradação do material compreende eventos centrados em 271 °C, 341 °C, 430 °C e 548 °C quando em gás nitrogênio. Já a **Figura 72** revela processos centrados em 266 °C e 426 °C quando submetidos à atmosfera de ar.

Figura 71. Curvas TG (preto) e dTG (azul) do polímero **64** em atmosfera de N_2

($m = 2,3700 \text{ mg}$; fluxo = $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; cadinho de Pt;

razão de aquecimento = $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Figura 72. Curvas TG (preto) e dTG (azul) do polímero **64** em atmosfera de ar sintético

($m = 2,3857$ mg; fluxo = $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; cadinho de Pt;

razão de aquecimento = $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Considerando a porcentagem em massa perdida no primeiro evento de degradação do composto, tanto em N_2 como em ar sintético, é possível atribuí-lo à perda das cadeias laterais ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$) e do grupo tiadiazólico do material. Na curva registrada em atmosfera de nitrogênio (**Figura 71**), tem-se que esse primeiro evento compreende a perda de cerca de 58 % da massa, ao passo que à curva registrada em atmosfera de ar sintético (**Figura 72**) associa-se a perda de aproximadamente 61 % da massa inicial. Esses valores percentuais foram determinados desprezando-se os primeiros 5 % de perda em massa, tendo em vista que se atribui, a esse primeiro

Resultados e discussão

evento, a evaporação de restos de solventes e de pequenos oligômeros eventualmente presentes na amostra, fator discutido previamente neste manuscrito.

Ao tomarmos a unidade de repetição do polímero como referência de sua estrutura, tem-se que os grupos alcóxi laterais e os átomos de nitrogênio e enxofre representam, respectivamente, 50 %, 5 % e 6 % da massa total da unidade estrutural. Juntos, esses grupos somam 61 % da massa total do monômero, daí a associação do primeiro evento de degradação à perda dessas funcionalidades. Conforme discutido anteriormente, as pequenas divergências encontradas nessa atribuição podem ser atribuídas às terminações das cadeias poliméricas, que não são consideradas ao tomarmos a unidade de repetição monomérica como sua estrutura real.

Aos eventos térmicos subsequentes de ambos os ensaios, pode ser atribuída a degradação da cadeia conjugada restante. Vale notar que existe um processo centrado em 430 °C na **Figura 71** e 426 °C na **Figura 72**. Essa proximidade nos valores de temperatura registrados sugere que o mesmo fenômeno deve ocorrer em ambas as atmosferas nas referidas temperaturas. Contudo, em atmosfera de nitrogênio, foram observados outros dois eventos, que aparentemente não ocorrem em atmosfera de ar sintético. Esses eventos, posteriores ao primeiro processo, são de difícil elucidação e, conforme apresentado, devem estar associados à degradação da cadeia carbônica resultante.

Por fim, de acordo com as curvas TG, a estabilidade térmica do polímero **64** é de 211 °C em atmosfera de N₂ e 205 °C em ar sintético, quando ocorre a perda de 5 % do valor de massa inicial. Esses resultados sugerem relativa estabilidade térmica, indicando que o material pode ser utilizado em camadas ativas sujeitas ao efeito Joule,

Resultados e discussão

visto que o aquecimento do filme polimérico até cerca de 200 °C não deve comprometer a estrutura da camada ativa.

A massa média do polímero foi determinada por GPC, que conduziu a um valor de $M_w = 3453 \text{ g.mol}^{-1}$. Esse resultado corresponde a um número de repetições de $n = 6$, visto que a massa molar do monômero de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**) é igual a 518 g.mol^{-1} . Vale notar que o polímero está sujeito a uma distribuição de massa e ao efeito das terminações de cadeia, que pode apresentar extremidades de aldeído, sal de fosfônio ou ambos. Novamente, o polímero apresentou número reduzido de unidades de repetição. O acoplamento polimérico por meio da reação de Wittig explica a formação do produto com baixa massa molar, conforme discutido previamente neste manuscrito.

Ainda, a análise por SEC revelou índice de polidispersividade igual a 1,9, o que indica distribuição Gaussiana relativamente estreita, ou seja, as cadeias poliméricas não apresentam tamanhos tão diferentes umas das outras no produto.

No que diz respeito à caracterização óptica de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**), o polímero foi submetido à análise de espectroscopia de absorção no UV-VIS e de fluorescência molecular, como mostra a **Figura 73** a seguir.

Figura 73. Espectros de absorção de radiação UV-VIS e emissão de fotoluminescência (PL) de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**).

Na curva de absorção apresentada na **Figura 73**, é possível observar a presença de bandas com máximos em 412 nm, 313 nm e 266 nm. Esses sinais estão associados às transições características de poli(*p*-fenilenovinileno) e apresentam pequenos deslocamentos em relação a ele. Ainda, há uma banda centrada em 352 nm, que pode ser atribuída às transições eletrônicas das unidades de 2,1,3-benzotiadiazol.

O *bandgap* óptico do polímero **64** foi determinado utilizando o comprimento de onda *onset* da curva de absorção (568 nm) e a **Equação 8**, conduzindo ao valor de 2,2 eV. Esse parâmetro também foi calculado por meio do comprimento de onda da intersecção entre as curvas de absorção e emissão (520 nm), que revelou um *bandgap*

Resultados e discussão

de 2,4 eV. Nota-se que, para o polímero **64**, as duas técnicas de determinação da energia da lacuna proibida fornecem valores diferentes em aproximadamente 10 %.

Vale notar que, para registrar o espectro de emissão apresentado na **Figura 73**, primeiramente registrou-se um espectro de excitação, em que a aquisição da emissão foi fixada em 600 nm, e a excitação, varrida em larga faixa do espectro UV-VIS. O comprimento de onda escolhido é fruto da forte coloração alaranjada exibida pelo polímero **64**. A partir do espectro resultante, definiu-se o comprimento de onda em que a emissão é máxima (467 nm) e registrou-se um espectro de emissão, com fonte de excitação fixada no referido comprimento de onda.

A **Figura 74** a seguir mostra imagens do polímero **64** em solução de diclorometano, na ausência e presença de radiação ultravioleta.

Figura 74. Imagens de PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**) em solução, na ausência (à esquerda) e na presença (à direita) de radiação ultravioleta em 366 nm.

Resultados e discussão

Nota-se, na **Figura 74**, a emissão amarelo-alaranjada do material **64** quando submetido à fonte de excitação. Essa imagem é coerente com o espectro de emissão apresentado na **Figura 73**, que revela máximo de emissão centrado em 625 nm, comprimento de onda associado à referida cor do espectro visível.

3.7.1. Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT) (65)

O presente trabalho de doutorado, intitulado “Síntese de polímeros e oligômeros com baixa E_{gap} para aplicação em células solares, magnetorresistores e narizes eletrônicos”, foi complementado ao longo do ano de 2012 com pesquisas realizadas durante um estágio de sete meses na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara (UCSB), sob orientação do Prof. Dr. Guillermo Carlos Bazan. Nesse intercâmbio, foram desenvolvidos trabalhos relacionados à síntese e aplicação de moléculas pequenas (*small molecules*) em células solares, diodos e transistores. Nas seções 3.7.1. a 3.7.3. do presente manuscrito, o projeto desenvolvido no exterior, de título “*Design* de novos materiais orgânicos semicondutores para dispositivos eletrônicos” será discutido.

Conforme previamente apresentado, neste subcapítulo serão descritas a síntese e a caracterização de uma *small molecule* contendo fragmentos terminais de tiofeno e tiazol (65).

Embora células solares poliméricas apresentem maior eficiência de conversão de energia¹³³ (PCE – *power conversion efficiency*) em virtude da conjugação estendida observada nos polímeros conjugados, materiais não poliméricos também vêm sendo

Resultados e discussão

largamente estudados e dispositivos fotovoltaicos de ótimo desempenho têm sido relatados¹⁹¹.

Tanto polímeros quanto *small molecules* apresentam vantagens e desvantagens no que tange a suas aplicações em dispositivos eletrônicos. As principais vantagens dos polímeros consistem em:

- Conjugação estendida, que confere a esses materiais melhor propriedade de transporte de cargas e menores valores de E_{gap} (energia da lacuna proibida), conforme apresentado e discutido na **Figura 26**, seção **3.1.1.** deste manuscrito;
- Boa propriedade de formação de filmes, devido a sua elevada massa molar.

As principais desvantagens do uso de polímeros em dispositivos eletrônicos são:

- Muitas vezes, polímeros estão sujeitos ao efeito das terminações, que geralmente contêm grupos funcionais que podem alterar as propriedades físicas, químicas, ópticas e eletrônicas deles. Tal efeito torna-se ainda mais perceptível em polímeros de baixa massa molar e pode interferir no desempenho e durabilidade dos dispositivos fabricados;

¹⁹¹ Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T. Q. Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells. *Chem. Mater.* **2011**, 23(3), 470-482.

Resultados e discussão

- Variações no produto de síntese para síntese. Como os polímeros são preparados por meio de reações de acoplamento carbono-carbono que resultam numa distribuição de massa molar, observa-se que o peso molecular médio do polímero tende a não ser reprodutível, e essa característica pode influenciar no desempenho do dispositivo final;
- Muitas vezes, a purificação do polímero pode ser difícil, tendo em vista que os métodos comuns de isolamento, como coluna cromatográfica, podem degradar o material ou não serem úteis por razões diversas;
- A caracterização pode ser complicada. Técnicas comuns de caracterização de moléculas orgânicas, tais como ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , entre outras, não são muito informativas em virtude da complexidade da estrutura molecular de polímeros orgânicos conjugados.

As chamadas *small molecules*, por outro lado, também apresentam vantagens e desvantagens no que diz respeito à aplicação em dispositivos eletrônicos. Algumas das principais vantagens do uso de moléculas pequenas como camada ativa nesse tipo de sistema são apresentadas a seguir:

- São monodispersas, isto é, não há uma distribuição de massa molar como no caso dos polímeros e, portanto, é possível afirmar que todas as moléculas possuem o mesmo peso molecular, estrutura e propriedades;

- Os níveis de energia e as propriedades ópticas e eletrônicas são mais facilmente manipulados. Como as *small molecules* possuem tamanho e estrutura definidos, é mais fácil prever o efeito da inserção de uma unidade doadora ou aceptora, bem como de um grupo funcional qualquer. Num polímero, que contém cadeias de tamanhos diversos com número variado de unidades de repetição, o *design* torna-se mais difícil, pois a mudança estrutural do monômero pode influenciar as características do material de forma não controlada. Isso ocorre porque as reações de polimerização não permitem controlar o número de repetições da cadeia final e, portanto, a mudança estrutural do monômero expressa-se repetidas vezes na cadeia polimérica;
- Podem ser empregados métodos de purificação comuns;
- O processo de caracterização é mais simples. Por se tratarem de moléculas orgânicas conjugadas de estrutura definida, utilizam-se técnicas de caracterização comuns para o estudo de *small molecules*, como espectrometria de massas para confirmação da massa molar, RMN de ^1H e ^{13}C para confirmação estrutural, difração de raios-X para estudo da cristalinidade do material, entre outras.

Por outro lado, moléculas pequenas têm suas desvantagens quando aplicadas em dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos em geral, a saber:

Resultados e discussão

- Problemas na formação de filmes. Por serem cadeias pequenas de baixo peso molecular, a formação de filmes a partir de soluções pode ser comprometida;
- Algumas delas apresentam tendência à cristalização e coalescência, o que pode, eventualmente, tornar a superfície dos filmes irregulares e não homogêneas.

Em vista do que foi apresentado, tanto polímeros quanto *small molecules* têm sido largamente pesquisados, e dispositivos cada vez melhores, baseados em ambos os tipos de materiais, têm sido reportados.

Para a preparação da *small molecule* G37FBT (**65**), foi empregada rota sintética como a apresentada a seguir, no **Esquema 39**.

De acordo com o **Esquema 39**, tem-se que a primeira etapa da rota sintética para a preparação de G37FBT (**65**) consiste na formação da organo-estannana **159**.

A referida reação foi conduzida em presença de *n*-butil-lítio como base e cloreto de trimetil-estanho, de acordo com o mecanismo apresentado no **Esquema 40** a seguir.

Resultados e discussão

Esquema 39. Rota sintética empregada na preparação de G37FBT (65).

Esquema 40. Mecanismo de reação de formação da estanana **159**.

De acordo com o **Esquema 40**, tem-se que o mecanismo de formação da espécie **159** consiste, inicialmente, na desprotonação do hidrogênio de menor pK_a do derivado de tiofeno **158** pela base *n*-butil-lítio (**167**). Nessa etapa, forma-se paralelamente *n*-butano e é liberado um íon Li^+ . Em seguida, o ânion orgânico **168** gerado reage com cloreto de trimetil-estanho (**170**), atacando o átomo de metal, que libera o íon cloreto. Essa reação de substituição dá origem à organo-estanana **159**, que reage com o bromotiazol **160** por meio da reação de Stille. O mecanismo do acoplamento cruzado de paládio de Stille é análogo ao de Suzuki, previamente apresentado no **Esquema 28** deste manuscrito. A diferença básica entre o acoplamento de Suzuki e o de Stille reside na estrutura dos precursores. Ambos empregam catalisador de paládio e consistem num ciclo de adição oxidativa, seguida de transmetalção, com etapa final de eliminação redutiva. Contudo, no acoplamento

Resultados e discussão

de Suzuki, o haleto orgânico reage com um derivado de ácido ou éster borônico, ao passo que a reação de Stille emprega reagente de estanho.

De posse do composto **161**, formou-se a organo-estanana **162** por meio da reação com *n*-butil-lítio e cloreto de trimetil-estanho (**170**). Em seguida, a espécie **162** foi acoplada com o derivado de 2,1,3-benzotiadiazol **163**, em condições de reação de Stille, dando origem ao precursor **164**. Vale notar que a espécie di-halogenada **163** apresenta dois sítios passíveis à substituição pela reação de Stille. Contudo, no composto **164**, observa-se que o acoplamento ocorre em apenas um dos carbonos bromados, conforme indicado no **Esquema 39**, coexistindo o produto substituído na outra posição em proporção menor do que 1 %. Acredita-se que a seletividade observada é fruto de efeitos eletrônicos do flúor, que torna o carbono halogenado adjacente menos disponível à adição oxidativa do acoplamento cruzado de paládio.

Paralelamente, a espécie **165** foi convertida à sua respectiva di-estanana **166**, empregando-se dois equivalentes de *n*-BuLi, que removem os hidrogênios mais ácidos da molécula, formando o ânion duplo de **165**. Esse íon, por sua vez, reage com SnMe₃Cl em proporção 1 : 2, formando o composto desejado **166**.

Finalmente, os precursores **164** e **166** são acoplados, por meio da reação de Stille, fornecendo o produto final G37FBT (**65**) em rendimento satisfatório.

Vale notar que o material **65** não é inédito, tendo sido sintetizado com finalidade de explorar seu desempenho em dispositivos fotovoltaicos.

Resultados e discussão

O interesse na estrutura de G37FBT (**65**) vem do excelente desempenho de um análogo, T1 (**Figura 75**), previamente sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Bazan¹⁹².

Figura 75. Estrutura de T1.

O referido grupo de pesquisa vem trabalhando na otimização do desempenho de *small molecules* para aplicação principalmente em células solares^{193,194} e LEDs¹⁹⁵.

Como estratégia para o *design* de novos doadores para células solares, definiu-se que uma arquitetura adequada consistia em arranjos D/A/D/A/D, como mostra a **Figura 76**.

¹⁹² van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C. Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, 24(27), 3646-3649.

¹⁹³ Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Adv. Mater.* **2013**, 25(17), 2397-2402.

¹⁹⁴ Takacs, C. J.; Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X. F.; Wen, W.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solar cell efficiency, self-assembly, and dipole-dipole interactions of isomorphous narrow-band-gap molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(40), 16597-16606.

¹⁹⁵ Benmansour, H.; Shioya, T.; Sato, Y.; Bazan, G. C. Anthracene-containing binaphthol chromophores for light-emitting diode (LED) fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(11), 883-886.

Figura 76. Arquitetura adotada no *design* de novos doadores para aplicação em células solares.

De acordo com o arranjo adotado, diversas combinações foram feitas^{196,197} até que a síntese de T1 (**167**) fosse proposta. Essa molécula ganhou destaque na área de materiais por ser a *small molecule* de melhor desempenho como doadora em camadas ativas de células solares até o presente momento. A eficiência de conversão de energia (PCE) de 7,0 % chamou a atenção para uma configuração que tem se mostrado interessante no *design* de novos materiais para a área de fotovoltaica.

Na estrutura de T1 (**167**), tem-se um centro doador derivado de bitiofeno com duas unidades aceptoras adjacentes derivadas de 2,1,3-benzotiadiazol. Por fim, a molécula possui terminações doadoras de bitiofeno contendo cadeias alquílicas terminais, que, juntamente com aquelas presentes no centro doador, têm como função garantir a solubilidade do material em solventes orgânicos comuns. Conforme previamente discutido, a presença de cadeias laterais faz-se necessária em

¹⁹⁶ Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat. Mater.* **2012**, 11(1), 44-48.

¹⁹⁷ Henson, Z. B.; Welch, G. C.; van der Poll, T.; Bazan, G. C. Pyridalthiadiazole-based narrow band gap chromophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(8), 3766-3779.

Resultados e discussão

macromoléculas na medida em que diminui o grau de empacotamento do material e facilita a solvatação das moléculas, tornando a espécie mais solúvel.

Assim sendo, partindo da estrutura modelo de T1 (**167**), decidiu-se tornar a unidade terminal doadora levemente aceptora, com o intuito de diminuir de maneira sutil a energia de LUMO do material. Dessa forma, foi proposta a estrutura de G37FBT (**65**) visando à possível aplicação desse material como acceptor em células solares.

Terminado o processo de síntese de G37FBT (**65**), submeteu-se o material ao estudo e caracterização pelas técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H , de absorção no UV-VIS, voltametria cíclica e calorimetria exploratória diferencial. O resultado das análises realizadas encontra-se devidamente apresentado e discutido a seguir.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H revelou a presença de sinais com deslocamento químico, multiplicidade e integração relativa compatíveis com a molécula de G37FBT (**65**).

Quanto à espectrofotometria de absorção no UV-VIS, a **Figura 77** mostra os resultados obtidos a partir de solução, preparada em clorofórmio, e filmes do material **65**.

Figura 77. Espectros de absorção no UV-VIS de G37FBT (65).

É possível observar, na **Figura 77** acima, bandas de absorção em 639 nm, 606 nm e 401 nm para o espectro registrado a partir de filme de G37FBT (65). Tais bandas, associadas às transições eletrônicas da espécie, apresentam deslocamento bastante discreto para a região do azul após *annealing* do filme, o que, no caso, resultou em bandas com seus máximos de absorção posicionados em 637 nm, 596 nm e 397 nm. O processo de *annealing* consiste em aquecer, sobre uma chapa elétrica, os filmes depositados por *spin-coating*. Esse procedimento tem como função melhorar aspectos morfológicos do filme, deixando-o mais organizado e homogêneo, e até mesmo evaporar eventuais restos de solvente que porventura possam estar ainda presos ao sistema. Neste estudo, o *annealing* foi realizado a 100 °C durante dois

Resultados e discussão

minutos e não se mostrou interessante na medida em que não deslocou o *onset* da curva de absorção (**Tabela 2**) para comprimentos de onda mais elevados (menor energia), indicando diminuição do E_{gap} .

No espectro registrado a partir de solução de G37FBT (**65**) (**Figura 77**), observam-se bandas com máximos de absorção em 576 nm e 383 nm. O deslocamento para a região do azul dessas bandas, quando comparadas às curvas registradas a partir de filmes, bem como o fato de o espectro de solução apresentar apenas duas bandas distintas, ao passo que nos espectros de filme notam-se claramente a presença de três bandas, podem ser atribuídos à diferença morfológica entre as moléculas de G37FBT (**65**) em filme, organizadas em um arranjo sólido, e em solução, solvatadas e interagindo com o solvente. Dessa forma, vale ressaltar que as diferenças entre os espectros registrados em filme e solução são coerentes e de certa forma esperadas.

Ainda baseando-se na **Figura 77**, é possível determinar o E_{gap} óptico de G37FBT (**65**) a partir do *onset* das curvas de absorção (solução: $\lambda_{onset} = 669$ nm; filme: $\lambda_{onset} = 740$ nm; filme *annealed*: $\lambda_{onset} = 718$ nm). O comprimento de onda do *onset* está associado à transição eletrônica de menor energia e, portanto, relaciona-se com a energia da lacuna proibida. Dessa forma, os valores de E_{gap} calculados a partir desses comprimentos de onda para G37FBT (**65**) em solução, filme e filme *annealed* são, respectivamente, 1,85 eV, 1,68 eV e 1,73 eV. Esses valores de E_{gap} são desejáveis para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos e podem ser considerados bastante baixos por se tratar de uma molécula pequena, não polimérica. A **Tabela 2** resume os dados de $\lambda_{m\acute{a}x}$, λ_{onset} e E_{gap} determinados para G37FBT (**65**).

Resultados e discussão

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	E_{gap} (eV)
Solução	578	669	1.85
Filme	606	740	1.68
Filme (100 °C; 2 min)	593	718	1.73

Tabela 2. Dados de $\lambda_{\text{máx}}$, λ_{onset} e E_{gap} de G37FBT (**65**).

Por fim, a partir da curva de absorção de solução de G37FBT (**65**), determinou-se o coeficiente de absortividade molar da espécie, por meio da Lei de Beer-Lambert (**Equação 14**), como sendo $74\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que define o composto **65** como fortíssimo absorvedor. Vale ressaltar a importância de doadores e aceptores utilizados em dispositivos fotovoltaicos apresentarem tal característica absorvedora, condição fundamental para a fabricação de uma boa camada ativa em células solares.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Equação 14

A: absorbância;

ε : coeficiente de absortividade molar ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

b: caminho óptico (cm);

C: concentração da solução ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

A **Figura 78** mostra o voltamograma cíclico de G37FBT (**65**).

Figura 78. Voltamograma cíclico de G37FBT (**65**) (solvente: diclorometano; $C_{\text{G37FBT (1)}} = 1 \text{ mg/mL}$; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) $0,1 \text{ mol/L}$; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl ; contraeletrodo: Pt ; eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno; velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}).

Resultados e discussão

De acordo com o voltamograma apresentado na **Figura 78**, os *onsets* de oxidação e redução encontram-se em potenciais de 0,32 V e - 1,13 V, respectivamente. A partir desses valores, é possível determinar os níveis de energia HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Assim sendo, foram calculados os valores de energia de HOMO e LUMO como sendo - 4,72 eV e - 3,13 eV, respectivamente. Como consequência da energia desses níveis, tem-se que o *bandap* eletroquímico de G37FBT (**65**) é de 1,59 eV. Esse valor de E_{gap} é baixo o suficiente para a construção de uma boa célula solar utilizando o composto **65** como doador na camada ativa, muito embora diversos outros parâmetros sejam fundamentais para a obtenção de um dispositivo com bom desempenho.

É digna de nota a diferença entre o E_{gap} determinado *via* óptica (1,85 eV) e eletroquímica (1,59 eV). Geralmente, há boa convergência entre os valores de *bandgap* determinados por essas duas técnicas, muito embora ocorram, algumas vezes, pequenas discrepâncias entre tais resultados. Para racionalizar essa divergência, é interessante lembrar que os métodos óptico e eletroquímico determinam parâmetros diferentes do material. Apesar de ambos permitirem o cálculo do E_{gap} do composto, a técnica de absorção determina, por meio de medidas espectrofotométricas, o comprimento de onda associado à transição menos energética do composto, ao passo que a voltametria cíclica determina, por meio de medidas eletroquímicas, o potencial necessário para transferir um elétron do HOMO da espécie para o vácuo e também para introduzir um elétron do vácuo no LUMO do material. Assim sendo, embora ambos os métodos permitam a determinação de um mesmo

Resultados e discussão

parâmetro, o E_{gap} , as propriedades estudadas em cada caso são diferentes e as técnicas estão sujeitas a erros experimentais e interferências também distintas.

A **Figura 79** a seguir apresenta o gráfico de calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtido a partir de uma amostra de G37FBT (**65**).

Figura 79. Gráfico de DSC de G37FBT (**65**) (massa da amostra = 4,5 mg; taxa de aquecimento/resfriamento = $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

De acordo com a **Figura 79**, é possível determinar em quais temperaturas estão centrados os processos de fusão e cristalização de G37FBT (**65**). A fusão, endotérmica, está centrada em 184 °C , e a cristalização, exotérmica, em 153 °C .

Resultados e discussão

Finalmente, após o processo de caracterização e estudo das propriedades de G37FBT (**65**), este passou a ser utilizado na fabricação de células solares do tipo *bulk-heterojunction* contendo a espécie **65** como doadora e PC₇₀BM (**Figura 80**)¹⁹⁸ como aceptora.

Figura 80. Estrutura de PC₇₀BM.

Apesar de os resultados atuais ainda serem inconclusivos, o Prof. Dr. Gregory Welch, da Universidade de Dalhousie, e Alex Sharenko, doutorando do Prof. Dr. Bazan, ainda trabalham na aplicação de G37FBT (**65**) em células solares de heterojunção.

Além da tentativa de aplicação de G37FBT (**65**) como material doador em dispositivos fotovoltaicos, a espécie **65** tem sido também aplicada comoceptor em

¹⁹⁸ Tambaraa, K.; Pantos, G. D. Supramolecular chemistry of donor-acceptor interactions. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2012**, *108*, 186-201

Resultados e discussão

células solares por Mark S. Burgers, doutorando do Prof. Bazan. Vale ressaltar que esse estudo foi iniciado recentemente e, assim sendo, não há, até o presente momento, resultados consistentes. A **Figura 81**, a seguir, apresenta o diagrama de níveis de energia para os dispositivos contendo poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) como doador e G37FBT (**65**) como acceptor. Vale ressaltar que o polímero P3HT foi escolhido para compor o sistema por ser um doador padrão em células solares, apresentando notável desempenho, vastamente reportado na literatura^{199,200}, e sendo inclusive utilizado como controle no estudo de novos materiais doadores.

¹⁹⁹ Martini, F.; Borsacchi, S.; Spera, S.; Carbonera, C.; Cominetti, A.; Geppi, M. P3HT/PCBM photoactive materials for solar cells: morphology and dynamics by means of solid-state NMR. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 131-139.

²⁰⁰ Lan, S.; Sun, J. Y.; Lin, C. F. Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT:indene-C60 bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 26-31.

Resultados e discussão

Figura 81. Diagrama de níveis de energia para um dispositivo de arquitetura

ITO/PEDOT:PSS/P3HT/G37FBT(65)/Al.

Como pode ser observado na **Figura 81**, os dispositivos contendo G37FBT (65) como acceptor foram construídos utilizando-se ITO (óxido de estanho dopado com índio) como anodo, depositado sobre uma lâmina de vidro. Esse material tem como funções servir de superfície condutora e atuar como um anodo transparente. A camada intermediária de poli(3,4-etilenodióxitiofeno) : poli(estirenosulfonato) (PEDOT : PSS) (**Figura 82**) é considerada injetora de buracos, por apresentar energia de HOMO adequada à doação de elétrons ao doador (gerando um buraco h^+) e, dessa forma, ao recebimento de elétrons do ITO. Essa cadeia de transferência de elétrons resulta na geração de buracos no anodo, daí, camada injetora de buracos. O polímero P3HT atua como doador e é depositado juntamente com o acceptor (sistema de heterojunção volumétrica). Por fim, deposita-se alumínio como catodo.

Figura 82. Estruturas de PEDOT (169) e PSS (170).

Nota-se, de acordo com a **Figura 81**, que os níveis de energia são todos compatíveis entre si, permitindo a transferência de elétrons para o catodo e buracos para o anodo. Assim sendo, acredita-se que, após otimização das condições experimentais, será possível obter um dispositivo fotovoltaico funcional empregando a arquitetura apresentada.

3.7.2. Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) (66)

Ainda no que tange à preparação de novas *small molecules* de arquitetura D-A-D-A-D (**Figura 75**) para aplicação em células solares, foi proposta a estrutura do material J1 (**66**), cuja rota sintética encontra-se apresentada a seguir, no **Esquema 41**.

De acordo com o **Esquema 41**, tem-se que a primeira etapa da preparação de J1 (**66**) consiste na reação do derivado de tiazol **171** com *n*-BuLi seguido de cloreto de trimetil-estanho. Essa reação dá origem à organo-estanana **172** e possui mecanismo análogo ao apresentado anteriormente no **Esquema 40**.

Em seguida, a espécie **172** reage, por meio do acoplamento de Stille, com o bromotiazol **160**, conduzindo ao composto **173**. O mecanismo dessa reação, análogo ao acoplamento cruzado de Suzuki, encontra-se apresentado no **Esquema 28** deste manuscrito. A espécie **173**, por sua vez, é submetida a uma nova reação com base (*n*-butil-lítio) e cloreto de trimetil-estanho, formando a estanana **174**, que, em condições de reação de Stille, é acoplada ao derivado de 2,1,3-benzotiadiazol **163**, dando origem ao composto halogenado **175**.

Finalmente, o composto **175** reage, em presença do catalisador Pd(PPh₃)₄, com a di-estanana **166**, em proporção 2 : 1, respectivamente, conduzindo ao composto almejado J1 (**66**) com rendimento satisfatório.

Resultados e discussão

Esquema 41. Rota sintética empregada na preparação de J1 (**66**).

Vale notar que o centro da molécula de J1 (**66**) é idêntico ao de G37FBT (**65**).

Assim sendo, a reação paralela de formação do composto **166** foi realizada na

Resultados e discussão

preparação de ambas as espécies **65** e **66**, tendo sido discutida previamente na seção **3.7.1.** deste trabalho.

A molécula-alvo J1 (**66**) foi caracterizada por meio das técnicas de espectroscopia de RMN de ^1H , espectrometria de massas para confirmação do peso molecular, espectrofotometria de absorção no UV-VIS, voltametria cíclica e DSC. Os resultados dessas análises encontram-se apresentados e discutidos a seguir.

O espectro de RMN de ^1H foi útil na medida em que revelou a presença de sinais compatíveis com a molécula de J1 (**66**) em multiplicidade, deslocamento químico e integração relativa.

A espectrometria de massas confirmou o peso molecular da espécie **66**, e o pico do íon molecular desdobrou-se em um padrão coerente com o *fingerprint* esperado para uma molécula de fórmula $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{F}_2\text{N}_8\text{S}_2\text{Si}$.

No que diz respeito à caracterização óptica de J1 (**66**), a **Figura 83** contém os espectros de absorção da referida espécie a partir de amostras em solução e na forma de filmes.

É possível observar, na **Figura 83**, que os espectros registrados a partir de filmes apresentam três bandas distintas com máximos de absorção em 645 nm, 604 nm e 399 nm. Nota-se, também, que não há deslocamento das bandas entre os espectros registrados a partir de filmes, pré e pós-*annealing*, o que indica que, nesse caso, o processo de *annealing* deve alterar muito pouco os aspectos morfológicos do filme que resultam em mudanças no perfil de absorção.

Figura 83. Espectros de absorção de J1 (**66**) em solução de CHCl_3 , filme e filme pós-*annealing* a 100 °C por dois minutos.

Quanto ao espectro de absorção registrado em solução, observam-se duas bandas com $\lambda_{\text{máx}}$ em 581 nm e 379 nm. É interessante comparar os gráficos obtidos para G37FBT (**65**) (**Figura 77**) e J1 (**66**) (**Figura 83**). Nota-se que o número de bandas presentes nos dois casos é igual e que, ainda, a posição de seus máximos de absorção e a intensidade relativa entre as bandas de cada espectro são praticamente idênticas, o que é coerente com a grande semelhança estrutural entre J1 (**66**) e G37FBT (**65**). Assim sendo, é possível afirmar que, em ambos os casos, as transições eletrônicas associadas a cada uma das bandas são de mesma natureza.

Resultados e discussão

Vale ressaltar que os *onsets* das curvas de absorção de filme, filme *annealed* e solução de J1 (**66**) encontram-se em comprimentos de onda de 751 nm, 753 nm e 678 nm, respectivamente, e relacionam-se com a energia da lacuna proibida, a saber: E_{gap} J1 (**66**) filme = 1,65 eV; E_{gap} J1 (**66**) filme pós-*annealing* = 1,65 eV; E_{gap} J1 (**66**) solução = 1,83 eV. Novamente, os baixos valores de E_{gap} obtidos indicam que a espécie pode apresentar bom desempenho como doadora em células solares, precisando de pouca energia para transferir elétrons do HOMO para o LUMO. A **Tabela 3** resume os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$, λ_{onset} e E_{gap} de J1 (**66**).

	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	λ_{onset} (nm)	E_{gap} (eV)
Solução	584	678	1.83
Filme	606	751	1.65
Filme (100 °C; 2 min)	607	753	1.65

Tabela 3. Valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$, λ_{onset} e E_{gap} de J1 (**66**).

Ainda, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, determinou-se o coeficiente de absortividade molar (ϵ) de J1 (**66**) como sendo 77 000 M⁻¹.cm⁻¹, o que define o composto **66** como um forte absorvedor. Finalmente, de acordo com os espectros da **Figura 83**, nota-se que J1 (**66**) não só apresenta um elevado valor de ϵ , como também absorve radiação em larga faixa do espectro UV-VIS. Tal característica é de extrema

Resultados e discussão

importância para o desenvolvimento de novos absorvedores para dispositivos fotovoltaicos tendo em vista a extensa faixa de emissão do espectro solar²⁰¹.

No que tange às propriedades eletroquímicas de J1 (**66**), a **Figura 84** a seguir apresenta o gráfico de voltametria cíclica registrado para o material.

Nota-se, na **Figura 84**, que os *onsets* dos primeiros eventos oxidativos e redutivos encontram-se em potenciais de 0,42 V e -1,21 V, respectivamente. Dessa forma, de acordo com equações previamente apresentadas, é possível determinar a energia do HOMO ($E_{\text{HOMO J1 (66)}} = -4,82 \text{ eV}$) e LUMO ($E_{\text{LUMO J1 (66)}} = -3,19 \text{ eV}$) da espécie **66**. Como consequência dos valores dos níveis de energia J1 (**66**), determina-se o valor de 1,63 eV como E_{gap} eletroquímico do material.

Vale comentar que a discrepância observada entre os valores de E_{gap} de J1 (**66**) em solução determinados por via óptica e eletroquímica é menor do que aquela registrada para a espécie **65**, porém, da mesma maneira, a diferença pode ser justificada pelas questões físicas, químicas e experimentais discutidas anteriormente.

²⁰¹ Yun, D. Q.; Feng, W.; Wu, H. C.; Yoshino, K. Efficient conjugated polymer-ZnSe and -PbSe nanocrystals hybrid photovoltaic cells through full solar spectrum utilization. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2009**, 93, 1208-1213.

Figura 84. Voltamograma cíclico de J1 (**66**) (solvente: diclorometano;

$C_{J1(66)} = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆)

0,1 mol.L⁻¹; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl; contraeletrodo: Pt;

eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno;

velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹).

Outra questão interessante reside no deslocamento do nível de energia do LUMO observado entre os materiais **65** e **66**. Em G37FBT (**65**), a energia deste nível encontra-se em - 3,13 eV, ao passo que, em J1 (**66**), esse valor é de - 3,19 eV. Apesar de muito próximos, é possível observar que a energia do LUMO é menor em J1 (**66**) do que em G37FBT (**65**). Vale notar que tal fato é totalmente coerente com as estruturas moleculares das duas espécies, na medida em que a única diferença entre os materiais

Resultados e discussão

65 e **66** consiste em uma unidade de tiofeno em G37FBT (**65**), que foi substituída por um fragmento de tiazol em J1 (**66**). Em outras palavras, o aumento do caráter elétron-deficiente ao substituir tiofeno por tiazol resulta no abaixamento da energia do LUMO, pois, naturalmente, a espécie torna-se mais aceptora e, dessa forma, esse orbital tem sua energia reduzida. É digno de nota que tal propriedade dos materiais é bastante utilizada como estratégia no ajuste fino dos níveis de energia quando se realiza o *design* molecular de espécies funcionais para dispositivos optoeletrônicos^{202,203}. De maneira geral, tem-se que, num arranjo doador-aceptor (D-A), ao substituir o fragmento acceptor por uma unidade mais retiradora de elétrons, diminui-se a energia do LUMO e vice-versa. Analogamente, ao substituir a unidade doadora por um centro mais doador, eleva-se a energia do HOMO e vice-versa.

Vale ressaltar que a técnica de ajuste dos níveis de energia exposta no parágrafo anterior serviu como estratégia no *design* de J1 (**66**). Partindo da estrutura anterior de G37FBT (**65**), decidiu-se diminuir o caráter doador das terminações de tiofeno, visando à obtenção de um LUMO com energia mais baixa, o que poderia resultar num material com melhor desempenho como acceptor em células fotovoltaicas.

Outra diferença estrutural entre G37FBT (**65**) e J1 (**66**) encontra-se nas cadeias alquílicas laterais dos materiais. A espécie **65** apresenta grupos *n*-hexila em suas extremidades, ao passo que o composto **66** possui grupos isobutila. É sabido,

²⁰² Lee, Y.; Jo, W. H. Fine-tuning of molecular energy level of alternating copolymers on the basis of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*g*]quinoxaline derivatives for polymer photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8379-8386.

²⁰³ Stuart, A. C.; You, W. Polycyclic aromatics with flanking thiophenes: tuning energy level and band gap of conjugated polymers for bulk heterojunction photovoltaics. *Macromolecules* **2010**, 43, 797-804.

Resultados e discussão

entretanto, que a função dessas cadeias laterais consiste em aumentar a solubilidade desses materiais em solventes orgânicos comuns, como clorofórmio, clorobenzeno, entre outros, não interferindo nas propriedades ópticas e eletroquímicas estudadas neste contexto. Foram utilizadas cadeias laterais diferentes nos compostos **65** e **66** por uma simples questão de conveniência sintética no que diz respeito à oferta de materiais de partida comerciais contendo agrupamentos alquílicos distintos.

Ainda no que diz respeito à caracterização de J1 (**66**), a **Figura 85** mostra a curva de DSC registrada para o material.

Como é possível observar na **Figura 85**, os processos de fusão e cristalização de J1 (**66**) estão centrados em 184 °C e 150 °C, respectivamente.

Figura 85. Gráfico de DSC de J1 (**66**) (massa da amostra = 4,2 mg; taxa de aquecimento/resfriamento = $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Terminado o processo de caracterização e estudo das propriedades de J1 (**66**), deu-se início à aplicação desse material em células solares de heterojunção volumétrica.

Como os níveis de energia de J1 (**66**) encontrados se mostraram bastante desejáveis para o desenvolvimento de novos dispositivos fotovoltaicos, resolveu-se fazer um estudo minucioso a respeito das propriedades dos filmes obtidos a partir de J1 (**66**) antes do início da fabricação das primeiras células solares. De posse de tais

Resultados e discussão

informações, é possível fabricar um dispositivo em condições otimizadas, aumentando a chance de observar um bom desempenho final.

A **Figura 86** apresenta os espectros de absorção de filmes de J1 (**66**) sobre quartzo, depositados sob diferentes velocidades de rotação do *spin-coater*.

Figura 86. Espectros de absorção no UV-VIS de filmes de J1 (**66**) depositados sobre quartzo.

O principal aspecto a ser destacado na **Figura 86** consiste na área relativa entre as curvas de absorção. Quanto mais alargada a banda e quanto maior a sua área, melhor é a condição experimental de deposição do filme. Assim sendo, baseando-se

Resultados e discussão

apenas nos espectros de absorção acima apresentados, a melhor condição de rotação do *spin-coater* é de 1000 rpm para este caso.

Vale ressaltar que os valores de absorbância das quatro curvas apresentadas foram normalizados. Nos dados originais, pré-normalização, observou-se a queda no valor de absorbância com o aumento da rotação do *spinner*. Isto é coerente com o fato de que quanto maior a velocidade de rotação do *spin-coater*, menor a quantidade de material depositado sobre a lâmina, resultando num menor número de fótons absorvidos.

Ainda sobre o estudo da morfologia dos filmes de J1 (66), a **Figura 87** apresenta imagens de microscopia de força atômica (AFM) de um filme depositado sob 1000 rpm de velocidade.

Figura 87. Imagens de AFM de um filme de J1 (66) depositado sobre quartzo a 1000 rpm.

Resultados e discussão

Observa-se, de acordo com a **Figura 87**, que os filmes depositados a 1000 rpm são irregulares. Tal característica é indesejável para a fabricação de dispositivos, pois favorece a ocorrência de diversos problemas, como curto-circuitos, falta de reprodutibilidade, entre outros. Assim sendo, definiu-se que essa rotação do *spin-coater* não era a mais adequada para a formação de bons filmes de J1 (**66**), muito embora tivesse apresentado bons resultados no estudo das propriedades ópticas dos filmes (**Figura 86**). Para resolver essa questão, foram registradas imagens de AFM de um filme de J1 (**66**) depositado a 2000 rpm (**Figura 88**), em virtude de esse filme ter previamente apresentado o segundo melhor desempenho no que tange a suas propriedades absorvedoras.

Figura 88. Imagens de AFM de um filme de J1 (**66**) depositado sobre quartzo a 2000 rpm.

De acordo com as imagens, o filme depositado a 2000 rpm mostrou-se muito mais regular, tendo sido definida essa rotação como a condição ideal de deposição de J1 (**66**).

Resultados e discussão

Assim sendo, deu-se início à aplicação de J1 (66) em células solares do tipo *bulk-heterojunction*. Primeiramente, foram fabricados dispositivos utilizando J1 (66) como doador e PC₇₀BM como acceptor, de acordo com a seguinte arquitetura:

ITO/PEDOT:PSS/J1(66)/PC₇₀BM/Al

Os resultados obtidos utilizando o arranjo acima não foram satisfatórios, a eficiência de conversão de energia (PCE – *power conversion efficiency*) determinada foi de 0,6 %, e o principal problema enfrentado foi o baixo valor do fator de preenchimento (*fill factor*) encontrado. Na tentativa de melhorar o desempenho do dispositivo, foi utilizado um novo arranjo estrutural, incluindo uma camada intermediária de cálcio entre o filme doador/acceptor e o catodo de alumínio. O uso do cálcio como camada intermediária permite, muitas vezes, aumentar o *fator de preenchimento* por meio do ajuste da função trabalho entre as camadas orgânica e metálica e da melhora do contato entre as duas fases. Com essa nova arquitetura, houve aumento tanto do fator de preenchimento quanto da eficiência de conversão da célula, que atingiu valor de 1,0 %. Com o intuito de melhorar ainda mais o desempenho dos dispositivos e permitir uma publicação de nível mais elevado, Mark S. Burgers, doutorando do Prof. Bazan, tem dado andamento aos estudos de J1 (66) como doador em células solares. Um dos principais problemas enfrentados nesse sistema reside na oscilação entre a baixa corrente e o baixo potencial. Outra questão que também tem prejudicado a eficiência dos dispositivos é a espessura dos filmes,

Resultados e discussão

que têm se mostrado finos. Na tentativa de obter filmes mais grossos, atualmente estão sendo exploradas as seguintes alternativas:

- redução da velocidade de rotação do *spin-coater*;
- aumento da concentração da solução doador/aceptor;
- adição de um polímero inerte de elevada massa molar na solução de J1 (**66**)/PC₇₀BM;
- adição de DIO (1,8-di-iodo-octano) como aditivo na solução doador/aceptor.

Além de tais medidas, diodos e transistores utilizando J1 (**66**) como camada ativa têm sido fabricados, visando ao melhor entendimento das propriedades de transporte de carga deste material.

Diante do exposto, acredita-se que, muito em breve, dispositivos fotovoltaicos de bom desempenho utilizando J1 (**66**) como doador serão fabricados e reportados.

Paralelamente, foram conduzidos estudos visando à aplicação de J1 (**66**) como acceptor em células solares. Em busca de uma pré-otimização das condições experimentais de fabricação dos dispositivos, foram realizadas medidas de absorção

Resultados e discussão

no UV-VIS de filmes contendo J1 (**66**) como aceitador e P3HT como doador em iguais proporções, porém variando a velocidade de rotação do *spin-coater* na deposição destes (**Figura 89**).

Figura 89. Espectros de absorção de filmes de P3HT : J1 em proporção 50 : 50.

Para extrair informações relevantes dos espectros apresentados na **Figura 89**, é fundamental observar a integração relativa entre as curvas bem como a separação entre as bandas de P3HT e J1 (**66**).

Conforme previamente discutido, curvas alargadas e de área relativa maior são desejáveis, na medida em que apontam para um sistema mais absorvedor, que

Resultados e discussão

aproveita maior porção do espectro de emissão solar. Por outro lado, é interessante observar, em cada um dos gráficos, a separação entre as bandas dos dois materiais que compõem a blenda. Quanto mais distintas forem as bandas, maior é a separação entre as fases do filme da camada ativa. Vale notar que a separação de fases é um dos fatores de maior importância no desenvolvimento de células fotovoltaicas, na medida em que auxilia a separação do éxciton (par e^-/h^+), diminuindo sua taxa de recombinação²⁰⁴.

Assim sendo, analisando primeiramente a integração relativa entre os espectros apresentadas na **Figura 89**, conclui-se que a deposição de filmes sob rotação de 2000 rpm seria a mais indicada por apresentar maior área sob a curva.

Por outro lado, para interpretar a separação de fases na blenda, tratou-se de identificar, na **Figura 89**, as bandas de absorção de J1 (**66**) apresentadas previamente no espectro de absorção de filme desse material (**Figura 86**). Essas bandas, com máximos em 645 nm, 604 nm e 399 nm, aparecem nas curvas da **Figura 89**, podendo estar mais ou menos evidenciadas e levemente deslocadas em virtude de efeitos morfológicos e interacionais do filme da blenda.

Nota-se que os gráficos apresentados na **Figura 89** contêm não somente as bandas de absorção de J1 (**66**) como também outra banda, com máximo em 529 nm para o filme depositado a 1000 rpm de rotação e em 544 nm para 2000 rpm. Tal banda refere-se a transições eletrônicas provenientes de P3HT, e o deslocamento observado

²⁰⁴ Peet, J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. "Plastic" solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation. *Accounts Chem. Res.* **2009**, 42, 1700-1708.

Resultados e discussão

para a região do azul com o aumento da rotação do *spinner* pode ser justificado por efeitos morfológicos e pela interação entre as fases nos dois casos.

Conforme previamente discutido, uma boa separação de fases pode ser identificada por meio de uma satisfatória distinção entre bandas do doador e do acceptor nas curvas de absorção da blenda. De acordo com a **Figura 89**, a rotação de 2000 rpm mostra-se mais interessante nesse aspecto por apresentar distinção entre bandas mais aparente. A banda de J1 (**66**) com máximo em 645 nm encontra-se pouco evidenciada na curva de 1000 rpm e, muito embora as bandas em 604 nm e 399 nm estejam relativamente distintas das demais bandas nesse espectro, nota-se que as separações são muito mais claras na curva registrada para filmes depositados a 2000 rpm. Assim sendo, define-se que a deposição a 2000 rpm é mais adequada à fabricação de dispositivos por apresentar maior valor de integração relativa e também bandas mais distintas em seu espectro de absorção.

Vale ressaltar que a intensidade relativa da banda associada à absorção de P3HT é muito maior do que a das demais bandas. Esse fato é desejável e esperado, na medida em que P3HT está sendo utilizado como doador no sistema. Logo, é fundamental que o material apresente boa capacidade de absorção da radiação de preferência em larga faixa do espectro eletromagnético.

É digno de nota que, para a aquisição dos espectros de absorção, depositou-se um filme da blenda doador/acceptor sobre a superfície de um filme de PEDOT : PSS previamente depositado sobre ITO e utilizou-se como referência uma lâmina contendo ITO e a camada injetora de buracos (PEDOT : PSS). O uso da camada injetora de buracos e de ITO na amostra teve como intuito produzir uma lâmina similar a um

Resultados e discussão

dispositivo propriamente dito, e a utilização dessas mesmas espécies na lâmina de referência permitiu analisar apenas o comportamento das espécies presentes na camada ativa.

Ainda no processo de otimização das condições experimentais, foram registrados espectros de absorção no UV-VIS de filmes depositados sob rotação de 2000 rpm, apresentando variação na proporção doador/aceptor (**Figura 90**). Tal ensaio tem como intuito definir a melhor razão entre P3HT e J1 (**66**) na blenda.

Figura 90. Espectros de absorção no UV-vis de blendas de P3HT : J1 (**66**) contendo diferentes razões doador/aceptor.

Resultados e discussão

Analisando a integração relativa entre os filmes de P3HT : J1 em razão 50 : 50, 60 : 40 e 70 : 30, não é possível diferenciá-los quanto às suas capacidades absorvedoras, pois os valores de integração encontrados são extremamente próximos, apresentando resultados relativos de 1,00 : 0,99 : 0,99, respectivamente. Esses valores podem inclusive ser considerados iguais ao se levar em conta os erros experimentais da técnica, as aproximações feitas no cálculo de área relativa, entre outros aspectos.

Assim sendo, para definir a melhor razão entre P3HT e J1 (66) na blenda da camada ativa, analisou-se a separação de fases por meio dos espectros de UV-VIS da **Figura 90**. Cabe notar, brevemente, que a principal banda de absorção de P3HT tem seu máximo em 550 nm para o filme de razão P3HT : J1 em razão 50 : 50, 543 nm para proporção 60 : 40 e 529 nm para 70 : 30. Conforme discutido anteriormente, esses pequenos deslocamentos são esperados e devem estar associados a questões morfológicas do filme e também a interações entre o doador e o aceptor na camada ativa.

Para análise da separação de fases das blends doador/aceptor, observou-se que, na curva de razão 70 : 30, as bandas de absorção de J1 (66) com máximos em 645 nm e 399 nm estão pouco aparentes, não se destacando das demais bandas, o que indica uma separação de fases ruim no sistema. Entre as blends com razão doador/aceptor 50 : 50 e 60 : 40, observa-se separação muito similar entre as bandas, sendo difícil distinguir, por tal técnica, qual dos dois sistemas consistiria na melhor condição experimental para a fabricação dos dispositivos.

Assim sendo, com o intuito de inferir qual seria a melhor razão doador/aceptor (50 : 50 ou 60 : 40) para a construção das células solares, foram registradas imagens de

Resultados e discussão

AFM dos filmes em questão. A **Figura 91** a seguir mostra os resultados da microscopia para blendas de P3HT : J1 (66) em razão 50 : 50.

Figura 91. Imagens de AFM registradas a partir de filmes de P3HT : J1 (66) em proporção 50 : 50 sobre PEDOT : PSS em ITO – 2000 rpm – 5 μm . Esquerda: imagem topográfica 2D; centro: imagem topográfica 3D; direita: imagem de fase.

A **Figura 92** apresenta as imagens de microscopia de força atômica registradas para blendas de P3HT : J1 (66) em razão 60 : 40.

Figura 92. Imagens de AFM registradas a partir de filmes de P3HT : J1 (66) em proporção 60 : 40 sobre PEDOT : PSS em ITO – 2000 rpm – 5 μm . Esquerda: imagem topográfica 2D; centro: imagem topográfica 3D; direita: imagem de fase.

Na **Figura 92**, observa-se, de acordo com as imagens topográficas em duas e três dimensões, que o filme com razão doador/aceptor 50 : 50 é muito mais irregular do que o filme 60 : 40. Conforme discutido anteriormente, filmes de topografia bastante irregular não são adequados por dificultarem a fabricação de dispositivos funcionais e reproduzíveis.

Notam-se ainda, na **Figura 92**, as imagens de fase dos filmes estudados, que podem ser úteis no entendimento da separação de fases do sistema doador/aceptor²⁰⁵. Analisando-as, tem-se que a imagem de fase do filme de razão 50 : 50 é praticamente monocromática, apresentando pequena variação de ângulo. Já a imagem de proporção 60 : 40 apresenta-se com regiões claras e escuras mais aparentes, o que indica uma melhor separação de fases entre P3HT e J1 (66). Assim sendo, considerando tanto o aspecto de regularidade do filme quanto o de separação

²⁰⁵ Vivi, F.; Akrajas, A. U.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. Study phase separation of donor: acceptor in inkjet printed thin films of bulk heterojunction organic solar cells using AFM phase imaging. *Adv. Mater. Res.* **2012**, 364, 465-469.

Resultados e discussão

de fases na camada ativa, conclui-se que a razão doador/aceptor de 60 : 40 é mais adequada à fabricação de bons filmes para dispositivos fotovoltaicos.

De posse de todas as informações extraídas na pré-otimização das condições experimentais, deu-se início ao desenvolvimento de dispositivos contendo P3HT e J1 (66) na camada ativa, utilizando soluções de razão doador/aceptor 60 : 40 em velocidade de rotação na deposição do filme de 2000 rpm.

Entretanto, considerando o tempo empregado na síntese, caracterização e pré-otimização das condições experimentais, não houve tempo hábil para fabricação e teste dos dispositivos de maneira extensiva e confiável. Assim sendo, o trabalho de fabricação e análise do desempenho dos dispositivos de P3HT : J1 está atualmente sendo conduzido pelo pós-doutorando Dr. Vinay Gupta, pesquisador do grupo do Prof. Dr. Alan J. Heeger. A **Figura 93** apresenta os níveis de energia do sistema P3HT : J1 (66) explorado na fabricação de células solares.

Resultados e discussão

Figura 93. Diagrama de níveis de energia para a configuração ITO/PEDOT:PSS/P3HT/J1(**66**)/Al.

Observa-se, na **Figura 93**, a adequação dos níveis de energia dos materiais orgânicos e da função trabalho do metal à transferência de buracos para o ITO e elétrons para o alumínio.

Vale ressaltar que alguns resultados interessantes envolvendo o sistema diagramado na **Figura 93** têm sido observados, apesar de ainda se encontrarem em fase de otimização. Após a fabricação de transistores e diodos que confirmaram as propriedades tantoceptoras de carga quanto de transporte de J1 (**66**), conduziu-se um estudo de aplicação desse material como acceptor utilizando não apenas P3HT

Resultados e discussão

como doador, mas também os materiais T1 (**167**) (**Figura 75**), PTB7²⁰⁶ e PTB1²⁰⁷ (**Figura 94**).

Figura 94. Estruturas de PTB7 e PTB1.

Conforme discutido anteriormente, a ideia inicial de aplicação de J1 (**66**) como aceptor previa o uso de P3HT como doador em blends J1 (**66**) : polímero. Vale notar, contudo, que J1 (**66**) tem sido explorado em sistemas diversos, contendo os diferentes

²⁰⁶ Liang, Y. Y.; Xu, Z.; Xia, J. B.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 135-138.

²⁰⁷ Liang, Y. Y.; Feng, D. Q.; Wu, Y.; Tsai, S. T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792-7799.

Resultados e discussão

doadores apresentados na **Figura 94**. O uso de outros doadores permitiu construir sistemas com níveis de energia variados, o que aumenta a probabilidade de encontrar um sistema com energias de HOMO e LUMO adequadas ao funcionamento da célula bem como com boa interação e separação de fases entre as espécies presentes na blenda. Os doadores **167**, **176** e **177** foram escolhidos por já terem apresentado resultados bastante promissores em dispositivos fotovoltaicos. O desempenho dos referidos materiais em células solares é tão relevante que atraiu o interesse de pesquisadores a ponto de terem se tornado materiais disponíveis comercialmente para fins científicos²⁰⁸.

Vale notar que, entre os compostos atualmente explorados como doadores em sistemas contendo J1 (**66**), têm-se três polímeros (P3HT, PTB1 e PTB7) e uma *small molecule* (T1). Espera-se que as blends de polímero : J1 apresentem melhores resultados do que o sistema T1 : J1, em virtude do melhor desempenho de polímeros em células solares, quando comparados a de *small molecules*²⁰⁹, e também pelo fato de o acceptor J1 (**66**) ser também uma *small molecule*, o que pode prejudicar os efeitos de interface, visto que interações polímero : *small molecule* são mais adequadas à fabricação de dispositivos do que as interações *small molecule* : *small molecule*.

Embora se espere que a separação de cargas no sistema T1 (**167**) : J1 (**66**) não seja adequada, essa configuração tem sido bastante estudada, pois T1 (**167**) é o composto não polimérico de melhor desempenho como doador já descrito (PCE = 7,0 %), tendo inclusive resultados melhores do que a maioria dos polímeros

²⁰⁸ www.1-material.com (acessado em 05/março/2013).

²⁰⁹ Du, H. L.; Deng, Z. B.; Lu, Z. Y.; Chen, Z.; Zou, Y.; Yin, Y. H.; Xu, D. H.; Wang, Y. S. The effect of small-molecule electron transporting materials on the performance of polymer solar cells. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4357-4360.

Resultados e discussão

relatados na literatura^{210,211}. Ainda, esse material foi sintetizado e aplicado pelo grupo do Prof. Bazan, o que incentiva a tentativa de fabricação de um sistema doador/aceptor com ambos os materiais desenvolvidos pela equipe.

Em suma, blendas de P3HT : J1, PTB1 : J1, PTB7 : J1 e T1 : J1 têm sido extensivamente estudadas e acredita-se que, muito em breve, resultados serão reportados à comunidade científica. Vale notar que, visando ao ajuste fino dos níveis de energia dos doadores para uma melhor adequação com o aceptor, tem sido adicionado tris(pentafluorofenil)borana como ácido de Lewis na solução da blenda doador/aceptor²¹². O ácido interage com o doador de elétrons e altera finamente seus níveis de energia de acordo com a razão entre essas duas espécies.

²¹⁰ Bian, L. Y.; Zhu, E. W.; Tang, J.; Tang, W. H.; Zhang, F. J. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1292-1331.

²¹¹ Li, Y. F. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Accounts Chem. Res.* **2012**, 45, 723-733.

²¹² Zalar, P.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q. Color tuning in polymer light-emitting diodes with Lewis acids. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, 51, 7495-7498.

3.7.3. Síntese e caracterização de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(5'-hexil-[2,2'-bitiófeno]-5-bis(il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol) (J2) (67)

O *design* da molécula de J2 (**67**) foi baseado na estrutura de T1 (**167**), que, conforme mencionado anteriormente, consiste no material não polimérico de melhor desempenho em dispositivos fotovoltaicos até o presente momento.

Em uma colaboração com o Prof. Alan J. Heeger, decidiu-se sintetizar novos materiais doadores para aplicação em células solares do tipo *tandem*²¹³. Nesse tipo de dispositivo, utilizam-se diferentes doadores na mesma célula, com finalidade de aproveitar ao máximo o espectro de emissão solar. Para tanto, escolhem-se doadores que tenham bandas de absorção deslocadas entre si, com curvas parcialmente sobrepostas e máximos de absorção cobrindo ampla faixa do espectro eletromagnético.

Considerando a grande oferta de materiais orgânicos com máximos de absorção entre 600 nm e 400 nm²¹⁴, optou-se por sintetizar novas estruturas com absorção bastante deslocada para comprimentos de onda maiores. Assim sendo, seria possível cobrir uma grande porção do espectro solar combinando esses novos materiais com outros já disponíveis.

²¹³ Minnaert, B.; Veelaert, P. Guidelines for the bandgap combinations and absorption windows for organic tandem and triple-junction solar cells. *Materials* **2012**, *5*, 1933-1953.

²¹⁴ Kularatne, R. S.; Magurudeniya, H. D.; Sista, P.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. Donor-acceptor semiconducting polymers for organic solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 743-768.

Resultados e discussão

Para obter um material com baixo E_{gap} óptico, ou, em outras palavras, com início da absorção em comprimento de onda elevado, pode-se utilizar como estratégia o aumento do caráter aceptor no arranjo D-A. Utilizando tal estratégia, as estruturas **67** (**Figura 23**), **178**, **179** e **180** (**Figura 95**) foram sugeridas como novas moléculas-alvo.

Como é possível observar na **Figura 23**, a molécula de J2 (**67**) possui estrutura análoga à de T1 (**167**), porém com aumento do caráter aceptor da unidade de 2,1,3-benzotiadiazol, que em T1 (**167**) aparece substituído com flúor e, em J2 (**67**), com mais uma unidade tiadiazólica.

Ainda no que tange ao *design* estrutural das moléculas-alvo, os materiais **178** e **179** apresentam, como fortes aceptores, unidades derivadas de 2,1,3-benzotiadiazol e quinoxalina. A espécie **180**, por sua vez, possui em seu arranjo doador/aceptor dois fragmentos derivados da quinoxalina. Essa diferença nas unidades retiradoras de elétrons teve como objetivo a obtenção de materiais com E_{gap} bastante baixas, porém com variações sutis em seus níveis de energia, de maneira a permitir a experimentação de diversos arranjos para a fabricação das células *tandem*.

Ainda, nota-se nas estruturas apresentadas na **Figura 95** grande semelhança entre os compostos **178** e **179**, que se diferenciam apenas pelo número de unidades doadoras de tiofeno laterais. O motivo de tamanha coincidência estrutural reside apenas em uma facilidade sintética que será posteriormente discutida.

Figura 95. Estrutura dos compostos-alvo **178** (I10), **179** e **180**.

Vale ressaltar que, apesar de quatro novos materiais terem sido sugeridos, este trabalho destinou-se apenas à síntese da espécie **67** (J2), tendo sido delegada a

Resultados e discussão

preparação dos demais compostos ao Dr. Ikuhiro Nagao, pós-doutorando do Prof. Bazan.

Visando à obtenção de J2 (**67**), tentou-se empregar, inicialmente, a mesma abordagem sintética utilizada na preparação de G37FBT (**65**) e J1 (**66**), conforme apresentado no **Esquema 42**. Contudo, a rota apresentou problemas, que serão a seguir discutidos.

Nota-se, de acordo com o **Esquema 42**, que a primeira etapa de formação de J2 (**67**) consiste na formação da organo-estanana **159** a partir do alquil-tiofeno **158**. O mecanismo dessa reação encontra-se, analogamente, elucidado no **Esquema 40**.

Em seguida, a espécie **159** é convertida ao bitiofeno **182** por meio da reação de Stille na presença de catalisador de paládio 0 e do precursor halogenado **181**. O mecanismo desse acoplamento cruzado encontra-se apresentado, de maneira genérica, no **Esquema 28**. De posse de **182**, uma nova reação com *n*-butil-lítio seguida de cloreto de trimetil-estanho dá origem à estanana **183**.

Conforme pode ser observado no **Esquema 42**, a próxima etapa de formação de J2 (**67**) apresentou problemas. No caso, o acoplamento cruzado de paládio realizado não conduziu à formação do precursor **185** desejado, comprometendo a continuidade da rota sintética proposta, que foi empregada com sucesso, de maneira adaptada, na preparação dos análogos G37FBT (**65**) e J1 (**66**).

Resultados e discussão

Esquema 42. Abordagem sintética tentativa para a preparação de J2 (**(67)**).

Resultados e discussão

Após diversas tentativas de se realizar o acoplamento entre os compostos **183** e **184**, por meio da reação de Stille, observou-se que, invariavelmente, os produtos dessa reação (**Figura 96**) eram diferentes do esperado.

Figura 96. Estrutura e quantidades relativas dos produtos de acoplamento entre os precursores **183** e **184**.

Resultados e discussão

Diversas condições experimentais foram adotadas visando à preparação do composto **185**, tais como o uso de diferentes solventes (tolueno, xilenos, THF e DMF), síntese em micro-ondas e em banho de óleo mineral, diferentes temperaturas, entre outras. Observou-se, em todos os casos, a formação dos mesmos produtos com semelhantes quantidades relativas entre si. Vale notar que a identificação dos compostos **186** - **189** foi realizada por meio de espectrometria de massas e espectroscopia de RMN de ^1H .

É possível inferir, de acordo com as estruturas apresentadas na **Figura 96**, que os espectros de RMN de ^1H de cada um dos produtos obtidos são muito parecidos entre si, tendo como única diferença o deslocamento dos sinais aromáticos, que aumenta com a presença e a quantidade de unidades elétron-atraentes de bis(2,1,3-benzotiadiazol). Considerando que o produto bruto da reação compreendia os quatro compostos **186** - **189**, o espectro de RMN de ^1H não foi muito informativo no início, tendo sido facilmente esclarecido após a análise de espectrometria de massas.

No que diz respeito às abundâncias relativas apresentadas na **Figura 96**, os 7 % restantes, não representados, correspondem a uma mistura dos materiais de partida e de espécies oriundas da degradação destes.

Acredita-se que um dos grandes problemas enfrentados nessa etapa sintética consistiu na baixíssima solubilidade do composto **184** em todos os solventes compatíveis com o acoplamento de Stille testados, mesmo em alta temperatura e pressão. Com a boa solubilidade da estanana **183** e a baixa concentração do dibromado **184** em solução, o homoacoplamento entre moléculas do bitiofeno **183**

Resultados e discussão

ocorreu em larga escala, conduzindo ao composto **186** em grande quantidade (51 %) (Figura 96).

O homoacoplamento entre estananas é conhecido como uma das reações laterais de Stille²¹⁵, muito embora, geralmente, seus produtos sejam responsáveis por apenas 1 % a 2 % do produto bruto. Nesse caso, conforme discutido, a grande quantidade do produto de homoacoplamento pode ser atribuída à baixa solubilidade do halogenado **184**, que, por ser uma espécie aromática, sem cargas ou cadeias laterais, apresenta alto grau de compactação, o que diminui sua taxa de solvatação.

Visando minimizar o fator estatístico que promovia o homoacoplamento em virtude da alta concentração do organo-estanho **183** e da baixa concentração do dibromado **184**, foram realizadas tentativas de síntese do composto **185** empregando solução inicial contendo apenas o precursor **184** em volume de solvente muito maior do que o habitual e, com adição de alíquotas contendo o bitiofeno **183** ao longo do tempo. Essa metodologia foi empregada tanto em micro-ondas quanto em banho de óleo mineral, não apresentando, contudo, resultados diferentes do observado até então.

Para explicar a formação do produto **187**, é interessante atentar à simetria do composto **184**. Nessa espécie, as posições passíveis de acoplamento são idênticas, podendo explicar a ocorrência da di-substituição em escala apreciável, mesmo considerando a variação na reatividade da espécie mono-substituída em relação ao substrato **184**. Observa-se que o precursor dibromado **163**, utilizado na síntese de

²¹⁵ Gallagher, W. P.; Terstiege, I.; Maleczka, R. E. Stille couplings catalytic in tin: the "Sn-O" approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3194-3204.

Resultados e discussão

G37FBT (**65**) e J1 (**66**), é assimétrico, possuindo carbonos halogenados não equivalentes, o que resulta na seletividade do acoplamento, que se dá na posição mais reativa. Outro fator importante que explica a formação do composto **187** di-substituído reside no fato de que, após o primeiro acoplamento, forma-se a espécie **185** (**Esquema 42**), que, certamente, por apresentar cadeia alquílica lateral, possui considerável solubilidade nos solventes orgânicos utilizados. Isso também aumenta a tendência à di-substituição, considerando que provavelmente todo o composto **185** formado, que ainda apresenta uma posição halogenada passível de acoplamento, fica em solução com a estanana **183**, e a oferta do dibromado **184** em solução é extremamente baixa.

Entender a formação do composto **188** (**Figura 96**) é um pouco mais difícil, pois nessa estrutura existem duas unidades de bis(2,1,3-benzotiadiazol) acopladas entre si e, como se sabe, a reação de Stille prevê o acoplamento entre uma estanana e um halogenado, e a reação de homoacoplamento lateral ocorre entre duas moléculas de organo-estanho. Uma hipótese que explicaria o acoplamento observado é a possível troca bromo-estanho, que pode ocorrer em certas condições experimentais. De qualquer forma, conclui-se que, muito provavelmente, para a formação da espécie **188**, ocorreu a prévia reação que conduziu ao composto desejado **185** seguida do homoacoplamento entre duas unidades desta última, dando origem a **188** por meio da troca bromo-estanho. É muito difícil que, considerando a baixíssima solubilidade da espécie **184**, tenha havido troca bromo-estanho seguida de acoplamento entre duas moléculas de **184** com posterior reação dupla com o bitiofeno **183**, formando o produto em questão. Da mesma maneira, justifica-se a formação do produto **189**, muito embora seja necessário assumir que, nesse caso, ocorre o acoplamento entre

Resultados e discussão

uma unidade de bis(2,1,3-benzotiadiazol) dibromada (**184**) com uma molécula de **185**, seguida de outra troca bromo-estanho que permite a combinação entre a espécie formada e outra unidade de **183**, gerando **189** (Figura 96).

Uma hipótese paralela que foi considerada para tentar racionalizar a formação de **188** e **189** consiste na possibilidade de haver, no produto comercial **184** utilizado, a presença de espécies dibromadas contendo duas e três unidades de bis(2,1,3-benzotiadiazol) ligadas entre si. Para avaliar essa possibilidade, submeteu-se o produto comercial à espectrometria de massas. No espectro obtido, observam-se picos associados a esses compostos, entretanto, esses sinais estavam associados a baixíssimas abundâncias relativas (menores do que 0,5 %), o que impede a justificativa da formação das espécies **188** e **189** nas quantidades em que elas foram encontrados. Além disso, mesmo estando presentes os compostos dibromados contendo duas e três unidades de bis(2,1,3-benzotiadiazol), é possível inferir que a solubilidade dessas espécies seja muito baixa, menor ainda do que a observada para o composto **184**, em virtude da maior conjugação estendida com ausência de cargas ou cadeias laterais solubilizadoras. A baixa solubilidade somada à pequena abundância relativa desses compostos tornou necessário o desenvolvimento de outra hipótese para justificar a formação de **188** e **189**, daí a suposição da troca bromo-estanho.

Considerando o insucesso da síntese de J2 (**67**), deu-se início à elaboração de uma nova rota que não apresentasse os problemas de baixa solubilidade enfrentados nessa metodologia. Entretanto, muito embora o grupo do Prof. Bazan esteja ainda empenhado na síntese J2 (**67**), o presente trabalho limitou-se à tentativa inicial apresentada.

Resultados e discussão

Outra consideração importante, no que tange ao *design* das estruturas da **Figura 95**, consiste na semelhança estrutural entre as espécies **178** e **179** pontuada anteriormente. A ideia geral em se utilizar arranjos D-A contendo um centro doador, fortes aceptores adjacentes e terminações doadoras (**Figura 97**) teve como intuito alcançar *bandgaps* muito baixos em *small molecules*. Entretanto, a quase coincidência estrutural entre **178** e **179** é decorrente de uma simples facilidade sintética.

Figura 97. Arquitetura adotada no *design* de novos doadores para aplicação em células solares do tipo *tandem*.

Ao analisar a rota apresentada no **Esquema 42**, observa-se que, nessa abordagem sintética, a quarta etapa reacional consiste no acoplamento de Stille entre um organo-estanho e o forteceptor dibromado. Tendo em vista a disponibilidade doceptor dibromado das espécies **178** e **179**, ou seja, de di-halogenados derivados de 2,1,3-benzotiadiazol e quinoxalina com e sem a presença de uma unidade de tiofeno de cada lado, optou-se pela síntese das duas estruturas. Assim sendo, ao sintetizar o bitiofeno **183**, este poderia reagir com ambos os aceptores comerciais disponíveis, conduzindo aos dois produtos **178** e **179**.

Vale ressaltar que os materiais **178** e **179** ainda se encontram em fase de síntese, caracterização e aplicação, não sendo possível, até o momento, pontuar suas

Resultados e discussão

diferenças ópticas, eletroquímicas, entre outras. Até agora, a única diferença observada entre os dois materiais reside em sua solubilidade. O composto **178** mostrou-se consideravelmente mais solúvel em clorofórmio, tolueno e clorobenzeno do que **179**. Tal característica pode ser atribuída à maior cadeia conjugada de **179**, que apresenta duas unidades de tiofeno a mais do que o composto **178**. Considerando que ambas as espécies possuem as mesmas cadeias alquílicas solubilizadoras, é esperado que, com o aumento da cadeia conjugada, aumente também o grau de compactação que dificulta a solvatação das moléculas.

Retornando à síntese de J2 (**67**), quatro produtos não desejados (**186** - **189**) (**Figura 96**) foram obtidos na tentativa de preparação deste material. Tendo em vista o insucesso da rota e a obtenção de um produto bruto contendo diferentes compostos, decidiu-se proceder ao isolamento das espécies **186** - **189** para futura caracterização e investigação de suas propriedades. Coluna cromatográfica foi o método de separação adotado, que permitiu apenas o isolamento da espécie **188** pura, sendo as demais frações compostas por misturas de duas ou mais espécies.

De posse do composto **188** puro, identificado por espectroscopia de RMN de ^1H e espectrometria de massas, deu-se início à sua caracterização, realizada por meio das técnicas de espectrofotometria de absorção no UV-VIS e voltametria cíclica.

A **Figura 98** mostra os espectros de absorção da espécie **188**, chamada também de J3, registrados a partir de filmes e solução.

Figura 98. Espectros de absorção de J3 (188) em solução de clorofórmio e em filmes.

Nota-se, na **Figura 98** acima, que muito embora a banda de absorção mais intensa de J3 (188) tenha seu máximo em comprimento de onda mais baixo (entre 358 nm e 385 nm, de acordo com a condição experimental utilizada no registro da curva), a banda mais importante é aquela posicionada à direita do espectro. Essa banda relaciona-se às transições de menores energias e tem o comprimento de onda de seu *onset* associado ao *bandgap* do material. Os $\lambda_{\text{máx}}$ dessas bandas estão indicados na **Figura 98**; a **Tabela 4** reúne os valores dos comprimentos de onda dos *onsets* das curvas, bem como os respectivos E_{gaps} calculados.

Resultados e discussão

	λ_{onset} (nm)	E_{gap} (eV)
Solução	933	1.33
Filme (<i>as cast</i>)	1017	1.22
Filme (100 °C / 2 min)	952	1.31
Filme (140 °C / 4 min)	952	1.31

Tabela 4. Dados de λ_{onset} e E_{gap} óptico de J3 (**188**).

Nota-se que os valores de E_{gap} de J3 (**188**) são bastante baixos em virtude da presença de unidades fortemente retiradoras de elétrons, responsáveis por diminuir a energia de LUMO do material, diminuindo também seu valor de *bandgap*. Vale ressaltar que o E_{gap} determinado para J3 (**188**) é extremamente baixo se considerarmos a natureza não polimérica do material.

Ainda, conforme discutido previamente, as variações encontradas nos espectros de absorção registrados a partir de solução e filmes são esperadas em virtude das diferentes morfologias dos sistemas.

Os baixos valores de E_{gap} obtidos tornam J3 (**188**) um composto bastante atraente para a fabricação de células solares convencionais e do tipo *tandem*, justamente por absorver em comprimentos de onda muito elevados. Para a fabricação das células *tandem*, é possível combinar J3 (**188**) com T1 (**167**), J1 (**66**), G37FBT (**65**) e diversos outros doadores, gerando combinações interessantes para a confecção de dispositivos que absorvam em ampla faixa do espectro eletromagnético.

Resultados e discussão

Ainda de acordo com a **Tabela 4**, observa-se que os valores de E_{gap} obtidos para J3 (**188**) são muito inferiores àqueles encontrados para G37FBT (**65**) e J1 (**66**). Tal característica é coerente com as diferenças estruturais dos três materiais. Em J3 (**188**), a força das unidades aceptoras é muito mais intensa do que nas espécies **65** e **66**. O material J3 (**188**) apresenta unidades de bis(2,1,3-benzotiadiazol), ao passo que os compostos **65** e **66** possuem fragmentos de 2,1,3-benzotiadiazol substituídos com flúor, que apresentam propriedades retiradoras de elétrons mais fracas. Além disso, G37FBT (**65**) e J1 (**66**) possuem em suas estruturas um centro doador, que não aparece em J3 (**188**). É possível concluir, portanto, que a capacidade retiradora global nas moléculas **65** e **66** seja ainda menor, em virtude da presença de mais unidades ricas em elétrons.

Para a caracterização eletroquímica de J3 (**188**), registrou-se um voltamograma cíclico do material, apresentado na **Figura 99**.

Figura 99. Voltamograma cíclico de J3 (**188**) (solvente: diclorometano;

$C_{\text{J3 (188)}} = 1 \text{ mg.mL}^{-1}$; eletrólito suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6)

$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; eletrodo de pseudorreferência: Ag/AgCl ; contraeletrodo: Pt;

eletrodo de trabalho: carbono vítreo (diâmetro = 3 mm); padrão interno: ferroceno;

velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1}).

Considerando que os *onsets* das curvas de oxidação e redução de J3 (**188**) encontram-se em potenciais de 0,41 V e - 0,75 V, respectivamente, determinou-se o valor de - 4,81 eV para energia de HOMO - 3,65 eV para energia de LUMO desse material. Esses valores dos níveis de energia de J3 (**188**) resultam num E_{gap} eletroquímico de 1,16 eV, considerado extremamente baixo para uma *small molecule*. Tal característica torna J3 (**188**) bastante interessante para a fabricação de células

Resultados e discussão

solares convencionais e do tipo *tandem*, dada a baixíssima energia necessária para a formação do éxciton.

A diferença entre os valores de *bandgap* obtidos por via óptica e eletroquímica não é relevante para o caso de J3 (**188**) ($< 0,2$ eV), sendo inclusive esperada considerando as questões físicas, químicas, experimentais e operacionais de cada caso.

Após o isolamento e caracterização de J3 (**188**), deu-se início à aplicação desse material em células solares convencionais. Apesar de a ideia inicial ter residido no desenvolvimento de um material para células *tandem*, é fundamental que a espécie escolhida para a fabricação desse tipo de dispositivo tenha um bom desempenho como doador em células solares comuns, o que explica o esforço inicial em avaliar o desempenho de J3 (**188**).

Neste estudo inicial, Dr. Vinay Gupta, pós-doutorando do Prof. Alan J. Heeger, tem aplicado J3 (**188**) em blendas com PCBM para estudo de suas propriedades doadoras. Adicionalmente, tem sido avaliada a possibilidade do uso de J3 (**188**) como acceptor em células solares, utilizando como doadores os compostos P3HT, T1 e PTB7. Todos os resultados ainda são preliminares e carecem de maiores investigações.

Para tanto, diodos e transistores baseados em J3 (**188**) vêm sendo fabricados com o intuito de compreender melhor as propriedades de transporte de carga desse material. Existindo a possibilidade de aplicação de J3 (**188**) em células solares com razoável desempenho, dar-se-á início ao estudo desse composto em células solares do tipo *tandem*.

Resultados e discussão

Vale ressaltar que J3 (**188**) apresenta uma limitação em relação às suas propriedades absorvedoras. Embora seu *bandgap* seja bastante baixo, os filmes de J3 (**188**) não são escuros, o que indica que a quantidade de fótons absorvidos é baixa. Tal característica pode tornar difícil o uso de J3 (**188**) como doador em células solares, tendo em vista que é fundamental que a espécie doadora seja uma boa absorvedora de radiação. Ainda, os filmes de J3 (**188**) mostraram-se não homogêneos, o que pode dificultar a fabricação dos dispositivos. É bem provável que a má formação de filmes seja consequência da baixa massa molar de J3 (**188**), que, além de não polimérico, possui peso molecular ainda menor do que G37FBT (**65**) e J1 (**66**), o que é considerado bastante baixo para *small molecules* funcionais em células solares. Em suma, o baixo grau de conjugação dessa espécie e o tamanho reduzido de sua cadeia prejudica a formação de filmes e pode ser um fator determinante no desempenho de dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir dela.

Vale notar que se tem tentado contornar tais problemas de absorção e formação de filmes e espera-se que, muito em breve, se obtenha um dispositivo funcional a partir de J3 (**188**) para adequada avaliação de seu potencial em células solares.

3.8. Estudo da miscibilidade de doadores/aceptores orgânicos

Conforme discutido no presente manuscrito, uma característica importante no desenvolvimento de células fotovoltaicas do tipo *bulk-heterojunction* com bom desempenho consiste na satisfatória separação de fases entre o doador e o acceptor na blenda que compõe a camada ativa.

A boa separação de fases faz-se necessária para a efetiva cisão do par elétron-buraco, ou éxciton, na interface doador/acceptor, diminuindo a taxa de recombinação.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que pode ajudar na investigação da separação de fases na blenda D-A. Dessa forma, para definir boas combinações doador/acceptor, diversos ensaios foram realizados, utilizando diferentes pares, para elucidação de suas propriedades de separação de fases e, consequentemente, de extração de carga.

Os materiais utilizados nesta seção foram todos desenvolvidos pela equipe do Prof. Bazan com o intuito de encontrar um bom par doador/acceptor composto por estruturas inéditas relatadas pelo referido grupo de pesquisa. O resultado do estudo realizado encontra-se devidamente apresentado e discutido a seguir.

A **Figura 100** mostra o gráfico de DSC resultante de uma blenda composta por T1 (**167**) e G34 (**190**).

Figura 100. Curva DSC e estruturas de T1 (**167**) e G34 (**190**). Razão T1 : G34 = 1 : 1.

Amostra contendo 2,5 mg das espécies **167** e **190**; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.

Resultados e discussão

O gráfico apresentado na **Figura 100** revela eventos de fusão de T1 (**167**) e G34 (**190**) centrados em 204 °C e 257 °C, respectivamente. Já os processos de cristalização ocorrem em temperaturas de 168 °C e 203 °C para os compostos **167** e **190**, respectivamente. Vale ressaltar que, para a correta atribuição dos eventos térmicos às espécies T1 e G34, foram registradas isoladamente curvas de DSC de cada uma das espécies citadas.

É interessante notar a elevada razão de aquecimento empregada no ensaio acima apresentado (40 °C.min⁻¹). A alta taxa foi utilizada por uma limitação do equipamento, que só atingia temperaturas próximas de 250 °C quando submetido a uma elevada razão de aquecimento. Como a temperatura de fusão de G34 (**190**) ocorre em temperatura bastante alta, foi necessário empregar uma elevada taxa de aquecimento para observar tal evento. É sabido, contudo, que o emprego de elevadas taxas de variação de temperatura causam um erro considerável no valor de temperatura no qual está centrado o evento térmico. Isso ocorre porque, quando a razão de aquecimento/resfriamento é muito alta, o valor registrado pelo sensor não é o mesmo do sistema, pois não há tempo de o conjunto entrar em equilíbrio térmico. Assim sendo, nesse caso, o rápido aquecimento sugere que talvez as temperaturas de fusão de T1 (**167**) e G34 (**190**) sejam inferiores às registradas nesse experimento.

A alta taxa de aquecimento empregada permitiu que o calorímetro atingisse temperaturas bastante elevadas, superando inclusive a limitação do equipamento (230 °C). A temperatura máxima atingida aproximou-se de 270 °C, não sendo possível, contudo, observar o término da fusão de G37 (**190**). Ainda, é possível notar que o

Resultados e discussão

referido evento térmico apresenta curva bastante alargada, o que também é fruto da indesejável elevada razão de aquecimento utilizada.

O resfriamento, por sua vez, foi realizado em baixa taxa de variação de temperatura. Essa estratégia é importante para observar como a blenda já fundida se comporta com a redução de temperatura. A **Figura 100** revela que não há cocrystalização de T1 (**167**) e G34 (**190**). Essa característica sugere que, apesar de constituírem uma blenda, os materiais **167** e **190** preservam suas características originais frente à variação de temperatura. A não cocrystalização indica boa separação de fases entre doador (**T1**) e aceitor (**G34**) no sistema.

Ainda, é interessante notar que o gráfico apresenta quatro ciclos de aquecimento/resfriamento, e que, mesmo após o primeiro ciclo, em que os materiais já foram fundidos uma primeira vez, as fusões subsequentes continuam preservando suas características originais, ou seja, não há cofusão nem deslocamento apreciável do evento térmico.

Outro fator que deve ser destacado consiste no fato de a blenda ter sido preparada em razão 1 : 1 dos componentes T1 (**167**) e G34 (**190**). A eventual mudança dessa proporção pode resultar na mudança de comportamento do sistema, tendo em vista que a blenda apresenta características químicas diferentes.

Finalmente, é possível concluir que, no que tange ao efeito de separação de fases, a blenda T1 (**167**) : G34 (**190**) é atraente para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos.

Resultados e discussão

Para racionalizar a boa separação de fases do sistema, convém notar as diferenças e semelhanças estruturais entre as espécies T1 (**167**) e G34 (**190**). Apesar de ambas conterem o mesmo centro doador, T1 apresenta adjacências aceptoras de 2,1,3-benzotiadiazol halogenado, ao passo que G34 apresenta receptores de 2,1,3-benzotiadiazol piridínicos. Ainda, o composto **167** possui terminações de bitiofeno com cadeias alquílicas lineares de seis carbonos, e a espécie **190**, duas unidades tiazólicas com cadeia terminal ramificada de isobutila. Assim sendo, apesar de aparentemente bastante semelhantes, os compostos T1 (**167**) e G34 (**190**) apresentam diferenças estruturais suficientes para que não haja miscibilidade das espécies em seus processos de fusão e cristalização.

A **Figura 101** a seguir mostra o gráfico de DSC da blenda constituída por T1 (**167**) e G37 (**191**) e suas respectivas fórmulas estruturais.

De acordo com o gráfico apresentado na **Figura 101**, os eventos de fusão de T1 (**167**) e G37 (**191**) encontram-se centrados em 204 °C e 184 °C, respectivamente. Já os processos de cristalização ocorrem em temperaturas de 145 °C para **167** e 180 °C para **191**. Para a correta atribuição das curvas registradas, ensaios de DSC foram realizados para cada uma das espécies T1 e G37 isoladamente.

Figura 101. Curva de DSC e estruturas de T1 (**167**) e G37 (**191**). Razão T1 : G37 = 1 : 1.

Amostra contendo 2,5 mg das espécies **167** e **191**; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.

Resultados e discussão

Nota-se que, para registrar a curva apresentada, empregou-se baixa taxa de aquecimento ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) com o intuito de observar com precisão os eventos térmicos da blenda T1 : G37. Como a temperatura de fusão máxima esperada se encontrava dentro do limite do equipamento, não foi necessário o aumento da razão de aquecimento para atingir valores mais elevados de temperatura.

A curva apresentada mostra que os eventos de fusão e cristalização de T1 (**167**) e G37 (**191**) se encontram preservados na blenda, muito embora exista um alargamento dos processos térmicos indicando alguma miscibilidade, mesmo que pequena, para o sistema empregado.

É interessante observar que, no primeiro ciclo, os processos de fusão se encontram deslocados para temperaturas maiores ($T_{\text{fusão T1 (167)}} = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{fusão G37 (191)}} = 212\text{ }^{\circ}\text{C}$). Após a primeira fusão, as espécies se misturam e, apesar de manterem seus processos térmicos distintos, ocorre um deslocamento nas temperaturas de fusão dessas espécies.

Novamente, empregou-se blenda com proporção 1 : 1 de T1 (**167**) e G37 (**191**). A variação da razão entre os componentes da mistura não garante que o comportamento do sistema permaneça inalterado.

Como conclusão, é possível inferir que a blenda T1 (**167**) : G37 (**191**) apresenta razoável separação entre fases, podendo compor uma boa camada ativa em células solares do tipo *bulk-heterojunction*.

Resultados e discussão

Vale destacar que as diferenças e semelhanças estruturais entre os compostos da blenda justificam a separação de fases observada no gráfico de DSC. Nesse caso, as cadeias alquílicas laterais, o centro e a unidade doadora terminal são idênticos. As unidades aceptoras, por outro lado, diferem pela presença de um átomo de flúor em **167** e um derivado piridínico em **191**. A unidade adjacente externa ao receptor também é distinta, sendo um tiofeno em T1 e um tiazol em G37. Novamente, as diferenças entre as estruturas dos materiais **167** e **191** são marcantes o suficiente para que haja satisfatória separação de fases na blenda, apresentada no ensaio de DSC.

É interessante observar que as semelhanças estruturais são menores na blenda T1 (**167**) : G34 (**190**) do que em T1 (**167**) : G37 (**191**), o que é coerente com os gráficos apresentados, que revelam maior separação de fases para o primeiro caso, em que existem menores coincidências estruturais.

Por fim, vale ressaltar que os processos de cristalização de T1 (**167**) se encontram em temperaturas diferentes nos dois gráficos apresentados. Na **Figura 100**, T1 cristaliza em 168 °C e, na **Figura 101**, em 145 °C. Essa divergência pode ser explicada pelos efeitos interacionais da blenda, que podem influenciar os eventos térmicos dos materiais que a compõem, mesmo havendo boa separação entre as curvas de cada gráfico.

A **Figura 102** a seguir mostra o gráfico de DSC da blenda T1 (**167**) : G37FBT (**65**) e suas respectivas fórmulas estruturais.

De acordo com a **Figura 102**, os processos de fusão e cristalização da blenda composta por T1 (**167**) e G37FBT (**65**) encontram-se centrados em 197 °C e 153 °C, respectivamente. Nota-se que, para o referido sistema, não ocorre separação de fases,

Resultados e discussão

ou seja, os eventos térmicos convergem para uma única fusão e cristalização. Por isso, observa-se um alargamento dos processos térmicos, característico de misturas contendo espécies com diferentes estruturas.

Para a realização desse experimento, empregou-se razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, visando observar o comportamento térmico do sistema em condição branda de aquecimento e resfriamento.

Ainda, é possível observar a mudança de comportamento da blenda após o primeiro ciclo de fusão. Nesse primeiro aquecimento, os materiais ainda apresentam uma discreta separação, notando-se, contudo, que, após fundidos pela primeira vez, os compostos **167** e **65** apresentam cada vez mais comportamento de cofusão e cocrystalização, ou seja, observa-se um único evento térmico no aquecimento e resfriamento do sistema.

Figura 102. Gráfico de DSC e estruturas de T1 (**167**) e G37FBT (**65**).

Razão T1 : G37FBT = 1 : 1. Amostra contendo 2,5 mg das espécies **167** e **65**; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.

Novamente, é interessante notar que a mistura foi preparada em proporção 1 : 1 em massa. A alteração dessa razão doador/aceptor não garante que o mesmo comportamento de cofusão e cocrystalização seja observado.

Como conclusão, a blenda composta por T1 (**167**) e G37FBT (**65**) não deve apresentar bom desempenho em células solares do tipo *bulk-heterojunction* devido ao baixo grau de separação de fases do sistema.

Quanto às diferenças e semelhanças estruturais de T1 (**167**) e G37FBT (**65**), observa-se que ambas as espécies contêm o mesmo centro doador, unidade acceptora de elétrons e terminações de tiofeno contendo cadeias laterais de *n*-hexila. A única diferença estrutural entre os compostos da blenda reside na presença de um tiofeno em T1 (**167**), substituído por tiazol em G37FBT (**65**). Tamanha coincidência estrutural resulta na formação de um sistema bastante coeso, que se comporta como uma única estrutura do ponto de vista térmico.

É interessante comparar os gráficos de DSC apresentados na **Figura 101** e na **Figura 102**, pois a única diferença estrutural entre os aceptores G37 (**191**) e G37FBT (**65**) reside na unidade retiradora de elétrons, que no primeiro caso consiste num derivado piridínico e, em G37FBT, num derivado halogenado de 2,1,3-benzotiadiazol. Observa-se, contudo, que apesar de G37 e G37FBT serem bastante semelhantes, quando em blenda com T1 (**167**), a espécie G37 apresenta satisfatória separação de fases e G37FBT, fenômenos de cofusão e cocrystalização. Tais características sugerem que a unidade acceptora derivada de 2,1,3-benzotidiazol apresenta um papel determinante na miscibilidade da blenda.

Resultados e discussão

A **Figura 103** a seguir mostra o gráfico de DSC para uma nova blenda, composta por T1 (**167**) e J1 (**66**), bem como as fórmulas estruturais dos materiais envolvidos.

Resultados e discussão

Figura 103. Gráfico de DSC e estruturas de T1 (**167**) e J1 (**66**). Razão T1 : J1 = 1 : 1.

Amostra contendo 2,5 mg das espécies **167** e **66**; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.

De acordo com a **Figura 103**, os eventos de fusão de J1 (**66**) e T1 (**167**) encontram-se centrados em 179 °C e 200 °C, respectivamente. O processo de cristalização, por sua vez, ocorre em 125 °C para J1 e 142 °C para T1. Vale destacar que a atribuição dos eventos térmicos que constam na **Figura 103** foi realizada a partir de gráficos de DSC registrados para ambos os materiais isoladamente.

Para a obtenção da curva apresentada, não foi necessário o emprego de uma elevada razão de aquecimento; assim sendo, utilizou-se a baixa taxa de 5 °C.min⁻¹, visando observar o comportamento da blenda frente à lenta variação de temperatura.

Observa-se, na **Figura 103**, que existe certo grau de cofusão e cocrystalização sugerido pela sobreposição parcial dos eventos térmicos dos materiais **66** e **167**. Muito embora a blenda ainda preserve certa separação de fases, é possível notar que os compostos J1 e T1 possuem considerável miscibilidade, que também é confirmada pelo alargamento das curvas de fusão e cristalização das espécies, que se difundem ao longo de um largo intervalo de temperaturas.

É interessante observar, no processo de cristalização, a sutil mudança de comportamento da blenda após o primeiro ciclo de resfriamento. Nota-se que, conforme o sistema é submetido a sucessivos ciclos de aquecimento/resfriamento, a

Resultados e discussão

cristalização dos materiais J1 (66) e T1 (167) se torna mais convergente pelo deslocamento da cristalização de T1 para temperaturas menores.

É digno de nota que o comportamento observado na **Figura 103** é compatível com a blenda T1 (167) : J1 (66) em razão 1 : 1, não sendo possível afirmar que o sistema preservaria suas características térmicas caso a proporção entre os materiais que compõem a blenda fosse alterada.

Por fim, é possível dizer que, no que diz respeito à separação de fases da mistura doador/aceptor, a blenda T1 (167) : J1 (66) não consistiria num sistema ideal para a confecção de células solares do tipo *bulk-heterojunction*. Vale ressaltar, contudo, que a miscibilidade entre os compostos da blenda não é integral, como na **Figura 102** (blenda T1 : G37FBT), e que outros fatores influenciam mais significativamente no bom desempenho de células fotovoltaicas. Dessa forma, apesar de a separação de fases do sistema J1 : T1 não ser ideal, ainda se acredita, por razões diversas já discutidas no presente trabalho, que é possível compor uma célula solar eficiente utilizando a referida blenda.

Para racionalizar a parcial miscibilidade da blenda J1 (66) : T1 (167), é necessário analisar as semelhanças e diferenças estruturais entre os materiais componentes. Ambas as espécies contêm o mesmo centro doador; contudo, tal coincidência estrutural não justifica a miscibilidade observada, visto que todos os aceptores apresentados neste subcapítulo (G34: **Figura 100**; G37: **Figura 101** e G37FBT: **Figura 102**) possuem o mesmo centro doador e apenas G37FBT (65) apresenta miscibilidade com T1 (167). A miscibilidade observada na **Figura 103** também não pode ser justificada pelas terminações e cadeias alquílicas laterais, visto

Resultados e discussão

que tais fragmentos são diferentes nas estruturas de J1 (**66**) e T1 (**167**). O acceptor J1 possui terminações de *iso*-butila e unidades finais tiazólicas, ao passo que o doador T1 apresenta em sua estrutura cadeias terminais de *n*-hexila e terminações conjugadas de bitiofeno. Assim sendo, como essas unidades são distintas, não é possível racionalizar a miscibilidade dessa maneira. Por fim, a coincidência estrutural entre J1 (**66**) e T1 (**167**) que pode justificar a miscibilidade observada reside na unidade aceptora de 2,1,3-benzotiadiazol halogenado. Para confirmar tal hipótese, nota-se, na **Figura 100** e na **Figura 101**, que, apesar de algumas semelhanças estruturais entre os materiais componentes da blenda, não há miscibilidade registrada nos gráficos de DSC. Nesses casos, as espécies misturadas são diferentes em suas unidades aceptoras, T1 possui 2,1,3-benzotiadiazol fluorado como receptor e G34 e G37 apresentam os respectivos derivados piridínicos. Ainda, na **Figura 102** e na **Figura 103**, muito embora haja diferenças estruturais entre as espécies componentes da blenda, as unidades aceptoras são coincidentes (2,1,3-benzotiadiazol halogenado), justificando a miscibilidade entre fases registrada nos gráficos de DSC.

Para finalizar, é interessante ressaltar a diferença nos pontos de fusão e cristalização de T1 (**167**) nos diferentes gráficos registrados ($T_{\text{fusão T1}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $204\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as blendas T1/G34; T1/G37 e T1/J1, respectivamente; $T_{\text{cristalização T1}} = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$; $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as blendas T1/G4; T1/G37 e T1/J1, respectivamente). Nota-se que há considerável diferença nos eventos registrados para esse material, o que certamente é fruto de efeitos interacionais das blendas formadas, que, sabidamente, deslocam os processos de fusão e cristalização dos compostos envolvidos.

Resultados e discussão

A **Figura 104** mostra o gráfico de DSC registrado para a blenda T1 (**167**) : T2 (**192**) e as respectivas fórmulas estruturais dos materiais envolvidos.

Figura 104. Gráfico de DSC e estruturas de T1 (**167**) e T2 (**192**). Razão T1 : T2 = 1 : 1.

Amostra contendo 2,5 mg das espécies **167** e **192**; 4 ciclos de aquecimento/resfriamento.

Resultados e discussão

De acordo com a **Figura 104**, os processos de fusão e cristalização da blenda T1 (**167**) e T2 (**192**) encontram-se centrados em 192 °C e 154 °C, respectivamente. Para o registro da curva de DSC apresentada, empregou-se razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, com o intuito de observar propriedades térmicas da blenda quando submetida à lenta variação de temperatura.

Nota-se, também, a completa cofusão e cocrystalização da blenda, com alargamento característico dos eventos térmicos, sugerindo um sistema composto por mais de um componente.

É interessante observar a mudança de comportamento do sistema com os sucessivos resfriamentos realizados. Muito embora a fusão da blenda não apresente variação significativa ao longo dos quatro processos de aquecimento, nota-se que, no resfriamento, o processo de cristalização muda suas características, convergindo, gradativamente, para um único processo de cocrystalização dos materiais. As curvas iniciais apresentam ombros, indicando uma leve separação entre as fases. Contudo, após sucessivas fusões, observa-se que o sistema se comporta como se fosse composto por um único material, visto que a última curva de cristalização é bastante precisa, simétrica e menos alargada em sua base.

Novamente, tem-se uma blenda preparada em proporção 1 : 1 dos materiais T1 (**167**) e T2 (**192**). Ao alterar a referida razão entre os compostos, é possível que haja mudança no comportamento térmico do sistema.

Resultados e discussão

Como conclusão, não é útil avaliar a blenda no que tange a sua aplicação como camada ativa em célula solar do tipo heterojunção volumétrica, posto que ambos os materiais T1 (**167**) e T2 (**192**) possuem o mesmo caráter doador, não podendo atuar como um sistema doador/aceptor. Contudo, para fins de avaliação da separação de fases de espécies com estruturas diversas por meio de DSC, é possível afirmar que existe completa miscibilidade no sistema T1/T2.

Para racionalizar a referida miscibilidade integral, é necessário comparar as espécies que compõem a blenda no que diz respeito às suas estruturas químicas. Com isso, tem-se que a única diferença entre os materiais T1 (**167**) e T2 (**192**) reside na posição do átomo halogênio na unidade aceptora de 2,1,3-benzotiadiazol. Assim sendo, para o caso estudado, ocorre miscibilidade entre materiais que possuem mesmo aceptor de 2,1,3-benzotiadiazol fluorado; todavia, para a referida blenda, a posição do átomo de flúor não tem efeito na separação de fases do sistema construído.

Em suma, o presente estudo visou mostrar a possibilidade de aplicação da técnica de análise térmica de DSC para avaliar o grau de separação de fases num sistema que pode ser empregado como camada ativa em células solares do tipo heterojunção volumétrica. Dentro dessa proposta, tem-se que, ao fundir diferentes materiais, estes se misturam homogeneamente por comporem uma única fase líquida. Contudo, ao resfriar o sistema, é possível avaliar o grau de interação entre as fases por meio do evento de cristalização das espécies. Por isso, é fundamental que o resfriamento seja lento. Ao resfriar rapidamente o sistema, não há tempo suficiente para que a mistura atinja seu nível mais estável do ponto de vista interacional,

Resultados e discussão

podendo haver uma cocrystalização forçada, não característica da blenda preparada. Analogamente, ao resfriar lentamente a blenda fundida, o sistema assume um arranjo estável até que a cristalização isolada dos materiais ou a cocrystalização ocorra.

Finalmente, por meio dos experimentos realizados e da discussão acima, tem-se que as blends T1 (**167**) : G34 (**190**) e T1 (**167**) : G37 (**191**) apresentam melhor separação de fases, característica desejável para a fabricação de uma boa camada ativa em células solares de heterojunção volumétrica.

3.9. Desenvolvimento de um nariz eletrônico a base de polímeros condutores para estudo da influência da atividade física no indivíduo *via* análise do suor

Conforme apresentado no capítulo de introdução deste manuscrito, polímeros condutores podem ser empregados na fabricação de um nariz eletrônico para finalidades diversas. No presente trabalho, desenvolveu-se um conjunto de sensores de gás capaz de identificar diferentes espécies de madeira, empregando polímero e oligômeros aromáticos sintetizados (**Capítulo 3.2.**).

Nesta seção, fabricou-se, com a colaboração da Prof. Dra. Claudia L. M. Forjaz e do pós-graduando Fernando Lobo, ambos da Escola de Educação Física e Esporte da Universidade de São Paulo (EEFE – USP), um nariz eletrônico capaz de avaliar a influência da atividade física no indivíduo *via* análise dos voláteis de seu suor.

3.9.1. A problemática

A fisiologia do exercício físico é o ramo da Educação Física que estuda as influências do exercício físico no organismo de um indivíduo durante a sua prática. Por meio da avaliação fisiológica de uma pessoa submetida a *stress* físico, é possível diagnosticar problemas cardíacos, elaborar treinos visando à otimização do desempenho de um atleta etc.

Resultados e discussão

Uma das maneiras de se estudar a influência da atividade física no organismo de um indivíduo é a realização de testes ergoespirométricos. Para tanto, é necessária a presença de um médico e a disponibilidade de equipamentos caros.

O presente trabalho visou à construção de um nariz eletrônico capaz de diferenciar os estágios da atividade física por meio do estudo do suor do indivíduo.

3.9.2. O nariz eletrônico

O nariz eletrônico foi desenvolvido com base em quatro sensores de gás diferentes, construídos a partir dos polímeros representados na **Figura 105**, todos dopados com DBSA (**48**).

Figura 105. Estruturas dos polímeros utilizados.

PPX-2,7-FLU: poli(9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenoetileno) (**193**);

PPX-bif-H: poli(2,5-bifenilenoetileno) (**194**);

PHBPE: poli(4'-hexilóxi-2,5-bifenilenoetileno) (**53**);

BHPPV: poli(2-bromo-5-hexilóxi-*p*-fenilenovinileno) (**195**).

Vale notar que os polímeros empregados, apresentados na **Figura 105**, foram sintetizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Jonas Gruber e escolhidos para compor o nariz eletrônico em função de suas disponibilidades à época da execução dos experimentos.

No que diz respeito à realização dos testes, um voluntário foi submetido a exame ergoespirométrico sob supervisão de um médico, e amostras de suor foram coletadas de dois em dois minutos. O voluntário ficou dois minutos em repouso antes

Resultados e discussão

e após o teste. O período anterior e posterior ao exercício físico é chamado de repouso e recuperação, respectivamente.

As amostras foram analisadas por um nariz eletrônico e realizaram-se seis medidas a 35 °C de cada uma das amostras de suor. Cada medida consistiu em cinco segundos de exposição seguidos de 35 segundos de recuperação.

Toda a metodologia empregada na execução dos experimentos, incluindo eletrodos, sistema de medidas, método de deposição dos filmes e tratamento dos dados, foi idêntica àquela adotada no desenvolvimento do nariz eletrônico para distinção de espécies de madeira (**Capítulo 3.1.5**).

3.9.3. Resultados

Posto que quatro sensores diferentes foram empregados no desenvolvimento do arranjo, tem-se um conjunto de respostas relativas composto por R_{a1} (resposta relativa do sensor 1, fabricado a partir da espécie **193**), R_{a2} (resposta relativa do sensor 2, fabricado a partir da espécie **194**), R_{a3} (resposta relativa do sensor 3, fabricado a partir da espécie **53**) e R_{a4} (resposta relativa do sensor 4, fabricado a partir da espécie **195**).

De acordo com a análise feita pelo *software* DimReduction, a ordem de importância das variáveis na separação dos dados é: $R_{a4} > R_{a1} > R_{a3} > R_{a2}$, com taxa de

Resultados e discussão

acerto definida pelo método *leave-one-out*¹⁷⁵ de 93 %. A **Figura 106** apresenta o gráfico das duas dimensões mais relevantes na distinção das amostras.

Figura 106. Gráfico bidimensional de R_{a4} vs. R_{a1} das amostras de suor (1: repouso; 2 e 3: estágio inicial do exercício; 4, 5 e 6: estágio intermediário do exercício; 7 e 8: estágio avançado do exercício; 9: recuperação).

A análise das componentes principais também foi realizada, e a **Figura 107** mostra o gráfico bidimensional de PCA construído a partir dos valores de R_a registrados.

Resultados e discussão

Figura 107. Gráfico bidimensional de PCA das amostras de suor (1: repouso;

2 e 3: estágio inicial do exercício; 4, 5 e 6: estágio intermediário do exercício;

7 e 8: estágio avançado do exercício; 9: recuperação) (PC1 = 90,58 %; PC2 = 8,65 %).

De acordo com os dois gráficos acima, é possível notar a satisfatória separação entre os *clusters* de cada amostra. Vale ressaltar que o gráfico de PCOMP_1 versus PCOMP_2 (**Figura 107**) retém 99,23 % da informação original.

Observa-se nos gráficos, também, a clara distinção entre os diferentes estágios do exercício físico. As amostras iniciais (1: repouso + 2 e 3: estágio inicial do exercício) encontram-se bem agrupadas, e esse agrupamento é coerente com o baixo grau de intensidade da atividade física nesse período. As amostras intermediárias (4, 5 e 6) também estão relativamente agrupadas, indicando semelhantes graus de intensidade do exercício. Por fim, as amostras finais 7, 8 e 9 encontram-se isoladas dos demais grupos e entre si, indicando maiores diferenças na composição dos voláteis do suor durante o período final de teste. É possível notar, portanto, a boa e coerente separação entre as amostras coletadas de um indivíduo submetido à atividade física.

Resultados e discussão

Apesar de já ter apresentado resultados interessantes, o trabalho acerca do estudo da influência da atividade física no indivíduo por meio de nariz eletrônico ainda é preliminar. No futuro, devem ser conduzidos outros testes com indivíduos bastante diferentes entre si (homens, mulheres, sedentários, atletas, obesos etc.) para observar se o padrão de resposta é similar. Ainda, se possível, deverá ser testada a potencialidade do nariz eletrônico na identificação dos limiares do indivíduo submetido a *stress* físico (limiar anaeróbio e ponto de compensação respiratória), que são, hoje em dia, determinados apenas por exames ergoespirométricos ou por análise sanguínea.

Conclusões

Conclusões

4. Conclusões

No presente trabalho de síntese e aplicação de materiais orgânicos conjugados, foram obtidas com sucesso quatro novas estruturas derivadas de fluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol (**58 – 61**), posteriormente aplicadas em um nariz eletrônico capaz de diferenciar quatro espécies de madeira (angelim, perobinha, cedro-rosa e imbuia) de interesse ambiental com 100 % de taxa de acerto.

Ainda, os oligômeros FBF (**59**) e BFB (**60**) apresentaram comportamento magnetorresistivo, com variação de cerca de 60 % e 40 %, respectivamente, nos valores da corrente elétrica medida em dispositivos do tipo metal/oligômero/metall, quando submetidos a campos magnéticos de 150 mT.

Ainda no trabalho de síntese de oligômeros conjugados orgânicos, foram preparados dois materiais derivados de fluoreno (**62** e **63**), que também tiveram suas propriedades magnetorresistivas investigadas. O trímero FFF (**63**) apresentou o fenômeno e, no presente momento, tais dispositivos encontram-se em fase de otimização.

Outro polímero orgânico sintetizado com sucesso foi PBTDV-*alt*-PDOPPV (**64**), que apresenta em sua estrutura unidades fenilênicas substituídas e de 2,1,3-benzotiadiazol, separadas por uma ligações vinilênicas.

No período de trabalho na Universidade da Califórnia, foram preparados os aceptores G37FBT (**65**) e J1 (**66**), que também podem ser utilizados como doadores em

Conclusões

células solares do tipo heterojunção volumétrica, desde que os níveis de energia do outro material que compõe a blenda da camada ativa sejam devidamente ajustados.

Ainda no exterior, foi sintetizado acidentalmente o material J3 (**67**), que, apesar de não ter sido definido inicialmente como uma molécula-alvo, foi adequadamente caracterizado e pode permitir a construção de bons dispositivos fotovoltaicos.

Em um estudo paralelo realizado na UCSB, investigaram-se, por DSC, as propriedades de miscibilidade de blendas compostas por diferentes arranjos doador/aceptor. O referido trabalho mostrou-se importante como uma nova abordagem na escolha de materiais com boa separação de fases para a fabricação de células solares orgânicas.

Finalmente, foi desenvolvido um nariz eletrônico para o estudo da influência da atividade física no indivíduo, *via* análise dos compostos voláteis presentes no suor gerado durante o exercício. O trabalho permitiu diferenciar estágios do exercício físico em função da mudança na composição do buquê de voláteis do suor liberado pelo voluntário. Estudos estatísticos revelaram 93 % de taxa de acerto na atribuição das amostras, sugerindo que a abordagem não invasiva da avaliação da atividade física pode ser empregada com finalidades diversas na fisiologia do exercício.

Perspectivas futuras

5. Perspectivas futuras

Embora o presente trabalho de doutorado tenha sido concluído, alguns dos estudos apresentados foram realizados em colaboração com outros grupos de pesquisa e ainda se encontram em fase de desenvolvimento, existindo a perspectiva de resultados favoráveis no futuro próximo.

No que diz respeito ao trabalho de investigação das propriedades magnetorresistivas de FFF (63), ainda estão sendo conduzidos estudos visando à otimização dos dispositivos. Apesar de o material, até o presente momento, ter apresentado boa *performance*, acredita-se que é possível melhorar consideravelmente o desempenho dos dispositivos. Para tanto, o grupo da Universidade Federal do Paraná, liderado pelo Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, tem trabalhado na otimização dos parâmetros de fabricação dos referidos dispositivos.

Quanto aos materiais preparados na Universidade da Califórnia, está sendo investigado o desempenho de G37FBT (65) como acceptor em células solares de heterojunção volumétrica, empregando-se P3HT como doador. Acredita-se que, em breve, resultados satisfatórios serão observados e relatados.

Ainda, o grupo do Prof. Dr. Alan J. Heeger tem trabalhado na aplicação de J1 (66) como acceptor em células solares do tipo *bulk-heterojunction*. Diversos doadores têm sido empregados, e as condições de fabricação dos dispositivos têm sido otimizadas.

Perspectivas futuras

No que diz respeito à J2 (**67**), o grupo do Prof. Heeger tem concentrado esforços em melhorar as propriedades absorvedoras das blendas empregadas e em depositar filmes mais espessos e homogêneos de J2. Caso esses objetivos sejam alcançados no futuro próximo, a tarefa de aplicação do material **67** em células solares de heterojunção volumétrica e do tipo *tandem* será conduzida.

Finalmente, o grupo da Profa. Dra. Claudia L. M. Forjaz pretende, no futuro próximo, retomar o estudo da influência da atividade física no indivíduo por meio do nariz eletrônico desenvolvido. O objetivo seria ampliar o espaço amostral, lançando mão de voluntários com características diversas, como mulheres, homens, atletas, sedentários, obesos, entre outras, verificando se o padrão de resposta se mantém nos diferentes casos. Além disso, pretende-se estudar a potencialidade do nariz eletrônico como ferramenta capaz de identificar os limiares pessoais de cada indivíduo (limiar anaeróbio e ponto de compensação respiratória), o que pode ser bastante útil do ponto de vista da fisiologia do exercício.

Parte experimental

6. Parte experimental

A presente seção deste manuscrito será apresentada de acordo com a estrutura a seguir:

- 6.1. Instrumentos e condições empregados nas etapas de preparação e caracterização dos materiais;
- 6.2. Tratamento de solventes;
- 6.3. Tratamento de reagentes;
- 6.4. Preparação dos compostos;
- 6.5. Desenvolvimento dos narizes eletrônicos;
- 6.6. Preparação dos dispositivos magnetorresistivos.

Parte experimental

6.1. Instrumentos e condições

6.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetros Gemini Varian e Bruker AC-200, ambos operando a 200 MHz e temperatura ambiente. Nos dois casos, empregou-se clorofórmio ou dimetilsulfóxido deuterado (CDCl_3 ou $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, respectivamente) da marca Aldrich como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Nos espectros de RMN de ^1H registrados na Universidade da Califórnia, foram utilizados espectrômetros Varian 600 MHz ou Bruker 500 MHz, ambos operando a 25 °C. As amostras foram preparadas utilizando clorofórmio (CDCl_3) ou diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) como solvente, comprados da Cambridge Isotopes Laboratory. Os deslocamentos reportados têm como referência o sinal do solvente (CHCl_3 ou CH_2Cl_2).

Todos os deslocamentos químicos são reportados em ppm.

Parte experimental

6.1.2. Espectrofotometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem modelo MB100 com transformada de Fourier. As análises foram realizadas a partir de amostras em pastilha de KBr ou em solução de clorofórmio.

6.1.3. Análise elementar

A análise elementar foi realizada com auxílio de um equipamento Perkin-Elmer Elemental Analyzer modelo 2400 CHN em presença de oxigênio puro, sendo a temperatura de combustão 925 °C. Os gases produzidos durante a combustão foram separados por coluna e detectados e quantificados por TCD (detector de condutividade térmica).

6.1.4. Espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível

Os experimentos de absorção no UV-VIS foram registrados em um espectrofotômetro Hewlett-Packard 8543 spectrophotometer com lâmpadas de

Parte experimental

deutério e tungstênio ou em equipamento Hitachi modelo U-2000. As amostras foram dissolvidas em THF, diclorometano, clorofórmio ou acetonitrila, todos com grau espectroscópico (Aldrich). As medidas foram realizadas em cubetas com 1,0 cm de caminho óptico.

Os espectros de absorção registrados na Universidade da Califórnia foram realizados em espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 750 a temperatura ambiente. Todas as soluções foram preparadas em clorofórmio e cubetas de 1,0 cm ou 0,1 cm de caminho óptico foram empregadas. Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro por *spin-coating* a partir de soluções em clorofórmio. Para o procedimento de *annealing*, as lâminas foram colocadas diretamente sobre uma chapa metálica termostatzada.

6.1.4. Espectrofotometria de fluorescência molecular

Os espectros de fotoluminescência foram registrados por um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog-2, modelo FL212, utilizando lâmpada Xenon de 450 W de potência como fonte de excitação e dois monocromadores duplos 0,22 m 1680. A luminescência foi controlada pelo programa computacional DM3000F.

Parte experimental

6.1.5. Termogravimetria

As curvas TG/dTG foram obtidas empregando-se atmosfera dinâmica de ar ou gás nitrogênio (50 mL/min) e massa de amostra entre 0,706012 mg e 2,3857 mg, utilizando-se cadinho de platina e termobalança TGA-50 Shimadzu. A temperatura variou de 25 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

6.1.6. Cromatografia por permeação em gel

A análise de GPC foi realizada em um cromatógrafo líquido de alto desempenho da marca Shimadzu modelo CLASS-LC10, provido de três colunas SUPELCO PROGEL TSK-HXL em série (1 x G5000 + 1 x G4000 + 1 x G3000). O equipamento é dotado de detector UV-VIS e programa para análise de GPC. A análise foi realizada em temperatura ambiente e fluxo de 1,0 mL.min⁻¹ de clorofórmio ou THF (fase móvel). A determinação dos valores de M_n e M_w foi realizada a partir do cromatograma obtido, tendo sido previamente construída uma curva de calibração baseada em sete poliestirenos de diferentes massas molares como padrões (820 g.mol⁻¹, 2460 g.mol⁻¹, 4130 g.mol⁻¹, 13200 g.mol⁻¹, 29500 g.mol⁻¹, 47500 g.mol⁻¹ e 216000 g.mol⁻¹).

6.1.7. Voltametria cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados por meio de um aparelho EG&G PARC modelo 366A Bi-Potenciostato. Foi empregada acetonitrila anidra como solvente e perclorato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte. Utilizou-se uma lâmina de vidro coberta por uma fina camada de ITO (óxido de estanho dopado com índio) como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e grafite como contraeletrodo. As medidas foram registradas em condições anidras e na ausência de gás oxigênio.

As medidas eletroquímicas realizadas na Universidade da Califórnia foram registradas em um instrumento CHI modelo 730 B, utilizando-se três eletrodos. O compartimento da amostra foi equipado com eletrodos de Ag/AgCl, fio de platina e carbono vítreo de 3 mm de diâmetro, que atuaram como eletrodo de pseudoreferência, contraeletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. O eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina para garantir sua limpeza e superfície renovada. Os experimentos foram registrados a partir de soluções em diclorometano anidro contendo aproximadamente $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) como eletrólito suporte. A velocidade de varredura adotada em todos os ensaios foi de 50 mV.s^{-1} . Antes de os voltamogramas serem registrados, borbulhou-se argônio seco nas soluções com finalidade de desoxigená-las. As medidas de voltametria cíclica foram conduzidas a partir de soluções contendo cerca de 1 mg.mL^{-1} de concentração das *small molecules*. Ferroceno foi utilizado como padrão

Parte experimental

interno. Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO foram obtidos por meio de correlação dos onsets ($E_{\text{ox}}^{\text{Fc/Fc}^+}$, $E_{\text{rd}}^{\text{Fc/Fc}^+}$) com o eletrodo normal de hidrogênio (NHE), assumindo a energia associada ao par Fc/Fc^+ como sendo 4,88 eV.

6.1.8. Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Electrotherm 9100.

6.1.9. Espectrometria de massas

As análises de espectrometria de massas foram realizadas a 180 °C em um equipamento MicroTOF Ic Bruker Daltonics Equipment, utilizando-se 4000 V de capilaridade e ionização química por elétron-spray. A pressão do nebulizador foi ajustada em 0,4 bar, e o fluxo de gás seco foi mantido em 5,0 L.min⁻¹.

Os espectros de massa de baixa resolução registrados na Universidade da Califórnia, para confirmação de peso molecular, foram realizados utilizando-se dessorção de campo (FD) como técnica de ionização. As análises foram feitas no Centro de Espectroscopia do Departamento de Química, por técnicos avançados.

6.1.10. Calorimetria exploratória diferencial

Nas análises de DSC, empregou-se atmosfera dinâmica de gás nitrogênio sob variadas taxas de aquecimento e resfriamento. A massa das amostras variou de 2,00 mg a 6,00 mg, e utilizou-se célula DSC50 Shimadzu.

Parte experimental

6.2. Tratamento de solventes

6.2.1. Tetracloreto de carbono

Foram introduzidos tetracloreto de carbono e pequena quantidade de P_2O_5 em um balão de uma boca adaptado a um condensador de refluxo, manta de aquecimento com agitação magnética e tubo secante. Refluxou-se o solvente por duas horas e, em seguida, CCl_4 foi destilado a pressão ambiente²¹⁶ (p. e. 75,7 °C; lit.²¹⁷: 76,7 °C) e guardado sobre peneira molecular de 4 Å.

6.2.2. Acetona

Acetona comercial foi seca com $MgSO_4$ anidro e filtrada. A seguir, foi refluxada com $KMnO_4$ por quatro horas e, com auxílio de uma coluna de Vigreux, foi destilada a pressão ambiente (p. e.= 56,0-56,5 °C; lit.²¹⁸: 56,2 °C).

²¹⁶ Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp. 399-400.

²¹⁷ The Merck Index, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp. 295.

²¹⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 68.

Parte experimental

6.2.3. Tetraidrofurano

Tetraidrofurano comercial foi tratado com hidreto de cálcio por dois dias. Em seguida, adicionou-se pequena quantidade de sódio metálico ao solvente e refluxou-se por cerca de duas horas. Após o refluxo, foi colocada pequena quantidade de benzofenona e o sistema apresentou coloração azul, sendo então realizada destilação a pressão ambiente (p. e. = 62-63 °C; lit.²¹⁹: 65,4 °C).

6.2.4. 1,4-Dioxano

Ao solvente foi adicionada pequena quantidade de cloreto de estanho. O sistema foi refluxado por cerca de 5 horas, sendo em seguida destilado 1,4-dioxano a pressão ambiente (p. e. = 100,5 °C; lit.²²⁰: 101,3 °C).

²¹⁹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 284.

²²⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 164.

Parte experimental

6.2.4. Etanol

Para a secagem do etanol absoluto, 5 g de fios de magnésio secos e 0,5 g de iodo foram colocados em um balão de 2 L, seguidos da adição de 50-75 mL de etanol absoluto comercial. A mistura foi aquecida até a ocorrência de reação vigorosa. Após o término da reação, a mistura permaneceu sob aquecimento até o consumo completo do metal. Em seguida, cerca de 1 L de etanol absoluto foi adicionado ao balão, que foi mantido sob refluxo por aproximadamente uma hora. Por fim, etanol anidro foi destilado (p. e. = 78,0-79,6 °C; lit.²²¹: 78,3 °C).

6.2.4. Acetonitrila

Uma porção de acetonitrila foi preliminarmente tratada por meio de agitação com sílica gel 70-230 mesh. Em seguida, foi mantida sob agitação com hidreto de cálcio por 24 horas e, em seguida, refluxada por mais quatro horas. Acetonitrila seca foi então destilada com auxílio de coluna de fracionamento (p. e. = 80,1-82,0 °C; lit.²²²: 81,6 °C).

²²¹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 174.

²²² Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 68.

Parte experimental

Os demais solventes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia.

Os solventes utilizados na Universidade da Califórnia foram previamente tratados pela estação de solventes, que compreende o tratamento com secantes adequados e refluxo. No momento do uso, o volume desejado de solvente é destilado sob atmosfera de gás nitrogênio. Alguns solventes, por questão de praticidade, eram previamente coletados e armazenados em glovebox preenchida com gás nitrogênio.

Parte experimental

6.3. Tratamento de reagentes

6.3.1. *N*-Bromosuccinimida

NBS foi recristalizada de água (aproximadamente dez vezes sua massa) e seca em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 ²²³.

6.3.2. Peróxido de benzoíla

Pequena quantidade de peróxido de benzoíla comercial (Peróxidos do Brasil Ltda.) foi seca em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 ²²⁴.

²²³ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 105.

²²⁴ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 95.

Parte experimental

6.3.3. Perclorato de tetrabutylamônio

Perclorato de tetrabutylamônio (TBAP) foi seco em Abderhalden a vácuo, utilizando-se metanol como solvente. Em seguida, foi mantido por seis horas em forno a 120 °C e armazenado em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 .

Os demais reagentes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia.

No trabalho realizado na Universidade da Califórnia, todos os reagentes higroscópicos foram devidamente secos e armazenados em gloveboxes preenchidas com gás nitrogênio.

6.4. Preparação dos compostos

6.4.1. Preparação de 9,9-*n*-dioctilfluoreno (69)

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 2,00 g (12,0 mmol) de fluoreno (**68**), 0,20 g de cloreto de benziltriethylamônio (TEBAC), 20 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), 4,60 mL de 1-bromo-octano (26,4 mmol) e 10,0 mL de solução aquosa de NaOH (12,5 mol.L⁻¹). O sistema foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente durante sete dias até o desaparecimento da coloração roxa, oriunda do carbânion formado. Após o término da reação, foram adicionados cerca de 40 mL de H₂O à mistura, que foi posteriormente extraída com CH₂Cl₂. A fase orgânica foi lavada duas vezes com aproximadamente 30 mL de solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e seis vezes com água (~ 40 mL cada lavagem). Finalmente, foi adicionado sulfato de magnésio anidro como secante e, após filtração, o solvente foi removido por rotoevaporação, dando origem a 4,58 g (η = 98 %) de um óleo amarelado que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **69**. A **Tabela 5** a seguir mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(69)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,81 (t, 6 H_l)</p> <p>1,06-1,24 (m, 20 $\text{H}_{\text{f-k}}$)</p> <p>1,95-2,01 (t, 4 H_e)</p> <p>7,30-7,73 (m, 8 $\text{H}_{\text{a-d}}$)</p>
--	--	---

Tabela 5. Análise de 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**69**).

6.4.2. Preparação de 2,7-bis-(bromometil)-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**70**)

Em um balão de uma boca de 50 mL, munido com condensador de refluxo, tubo secante e agitação magnética, foram introduzidos 2,25 g (5,76 mmol) de 9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**69**), 1,73 g (57,7 mmol) de paraformaldeído e 15 mL de solução de HBr em ácido acético 30% (77,1 mmol). O meio reacional foi mantido sob agitação constante a 80 °C por 24 horas. Após o término da reação, o produto bruto foi passado por uma coluna de sílica gel, utilizando hexano como eluente e sendo a primeira fração de produto recolhida. Após remover o solvente por evaporação e secar o produto sob vácuo, obteve-se 1,40 g (2,43 mmol, η = 42%) de um óleo incolor, que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **70**. A **Tabela 6** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(70)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,81 (t, 6 H_l; $J_{\text{lk}} = 7,0$ Hz)</p> <p>1,04-1,28 (m, 24 $\text{H}_{\text{f-k}}$)</p> <p>1,94 (t, 4 H_e; $J_{\text{ef}} = 8,0$ Hz)</p> <p>4,60 (s, 4 H_d)</p> <p>7,28-7,45 (m, 4 $\text{H}_{\text{a,b}}$)</p> <p>7,64 (d, 2 H_c; $J = 8,0$ Hz)</p>
--	--	---

Tabela 6. Análise de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**70**).

6.4.3. Preparação de 2,7-bis-(carbaldeído)-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**71**)

Em um balão de 50 mL, dotado de condensador de refluxo e tubo secante, foram adicionados 1,13 g (1,96 mmol) de 2,7-bis-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**70**), 4,31 g (59,0 mmol) de bicarbonato de sódio e 32 mL de DMSO. O sistema foi mantido sob aquecimento a 115 °C e agitação magnética durante cinco horas. Ao término da reação, foram adicionados à mistura reacional 200 mL de água destilada. Em seguida, extraiu-se com diclorometano, adicionando-se cloreto de amônio até a quebra da emulsão formada. O extrato orgânico foi lavado dez vezes com água e seco com MgSO_4 , com posterior filtração. Após evaporar o solvente e secar a vácuo o produto, obteve-se 0,717 g (1,61 mmol; $\eta = 82$ %) de um óleo amarelo,

Parte experimental

caracterizado e identificado como sendo o composto **71**. A **Tabela 7** a seguir mostra o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">(71)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,80 (t, 6 H_a); 0,90-1,26 (m, 24 H_{b-g}); 2,07 (t, 4 H_h); 7,92 (m, 6 H_{i-k}); 10,10 (s, 2 H_l)
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , KBr)	3376 (<i>overtone</i> C=O aldeído); 3042 ($\nu_{\text{C-H}}$ sp ² aromático); 2954 e 2927 ($\nu_{\text{C-H}}$ sp ³ alceno); 2855 e 2730 ($\nu_{\text{C-H}}$ aldeído aromático); 1918 e 1808 (<i>overtone</i> aromático); 1697 ($\nu_{\text{C=O}}$ aldeído aromático); 1606 e 1465 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1465 ($\delta_{\text{-CH}_2\text{-}}$ alceno); 1378 ($\delta_{\text{-CH}_3}$ alceno); 821 e 755 (δ_{oop} aromático) e 722 ($\delta_{\text{rocking -CH}_2\text{-}}$ cadeia longa alceno).

Tabela 7. Análise de 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**).

Parte experimental

6.4.4. Preparação de 4,7-bis-(bromometil)-2,1,3-benzotiadiazol (73)

Em uma ampola de vidro, foram introduzidos 1,00 g (7,35 mmol) de 2,1,3-benzotiadiazol (**72**), 0,540 g (18,0 mmol) de paraformaldeído e 3,50 mL de HBr/HOAc 30% (18,0 mmol). Após fechamento da ampola com auxílio de um maçarico, manteve-se o sistema a 100 °C por 36 horas. Terminada a reação, a ponta da ampola foi quebrada, adicionou-se água ao meio reacional e extraiu-se três vezes com CH₂Cl₂. Em seguida, lavou-se cinco vezes a fase orgânica com solução aquosa saturada de NaHCO₃, sendo então adicionado sulfato de magnésio anidro como secante. O solvente foi rotoevaporado após filtração, restando um sólido avermelhado que foi recristalizado de heptano e rendeu 0,947 g (2,94 mmol; η = 40 %) de um sólido branco (p. f. = 141-145 °C), caracterizado e identificado como sendo o composto **73**. A **Tabela 8** a seguir mostra os resultados da análise.

Parte experimental

<p>(73)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	4,97 (s, 4 H_a) 7,63 (s, 2 H_b)
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , KBr)	3042 ($\nu_{\text{C-H}}$ aromático); 2097 ($\nu_{\text{C-H}}$ alifático); 1552 e 1499 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1552 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1432 (δ_{CH_2} alifático); 870 ($\delta_{\text{N-S-N}}$) e 627 ($\nu_{\text{C-Br}}$).
	Análise Elementar	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$ $\text{PM} = 322,02 \text{ g.mol}^{-1}$ Calculada: C = 29,84 %; H = 1,88 % e N = 8,70 %. Obtida: C = 30,19 %; H = 2,02 % e N = 8,65 %.
<p>(73)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200 \text{ MHz}$)	140,7 (C_1); 131,2 (C_2); 129,3 (C_3) e 28,0 (C_4).

Tabela 8. Análise de 4,7-bis-(bromometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**73**).

6.4.5. Preparação de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**)

Em um balão de 100 mL provido de agitação magnética, condensador de refluxo e tubo secante com CaCl_2 anidro, foram adicionados 1,00 g (3,11 mmol) de 4,7-bis-(bromometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**73**), 1,70 g (6,49 mmol) de trifenilfosfina e 50 mL de acetona anidra. Após manter o sistema em refluxo por 48 horas, o meio reacional foi filtrado e o sólido obtido foi lavado diversas vezes com éter dietílico. Secou-se sob vácuo. Foram obtidos 2,53 g (3,00 mmol; $\eta = 97\%$) de um sólido branco (p. f. = 208-210 °C), que foi caracterizado como sendo o composto **74**. A **Tabela 9** mostra os resultados da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(74)</p>	<p>Espectroscopia de RMN</p> <p>de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>6,10 (d, 4 H_a)</p> <p>7,74-7,91 (m, 32 H_{b-e})</p>
<p style="text-align: center;">(74)</p>	<p>Espectroscopia de RMN</p> <p>de ^{13}C</p> <p>(δ, $\text{CDCl}_3/200\text{ MHz}$)</p>	<p>25,8 (C_4)</p> <p>116,5 (C_8)</p> <p>118,2 (C_3)</p> <p>130,6 (C_5)</p> <p>132,5 (C_6)</p> <p>134,1 (C_7)</p> <p>135,1 (C_2)</p> <p>154,1 (C_1)</p>

Tabela 9. Análise de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**).

6.4.6. Preparação de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-*alt*-9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV-*alt*-PDO27FV) (**58**)

Em um balão de três bocas de 50 mL provido de agitação magnética e tubo secante, foram adicionados 0,272 g (0,610 mmol) de 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**) dissolvido em 10 mL de etanol anidro e 0,516 g (0,610 mmol) de dibrometo de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol (**74**). Paralelamente, foi preparada uma solução de etóxido de sódio por meio da reação de 27,6 mg de sódio metálico em 10 mL de etanol anidro. A solução foi transferida para um funil de adição equalizado e adicionada lentamente ao meio reacional, sempre esperando que a coloração azul da solução desaparecesse. O sistema foi mantido sob agitação por dois dias. Terminada a reação, adicionou-se água ao sistema, extraiu-se três vezes com diclorometano, lavou-se a fase orgânica nove vezes com água e adicionou-se sulfato de magnésio. Após filtração, evaporação do solvente e secagem sob vácuo, o sólido resultante foi lavado com metanol, que após removido, conduziu ao isolamento de 0,231 g (0,403 mmol, $\eta = 66\%$) de um sólido vermelho intenso brilhante, identificado como sendo o composto **58**. A **Tabela 10** traz o resultado das análises.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(58)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,82 (t, 6 H_a); 1,07-1,26 (m, 24 H_{b-g}); 1,92 (t, 4 H_h); 7,12-7,23 (m, 4 H_{i-m}); 7,49-7,73 (m, 8 $\text{H}_{i-k,n}$).
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , KBr)	3063 e 3014 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2925 e 2853 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1894 e 1693 (combinação aromático); 1623 ($\nu_{\text{C=C}}$ alqueno conjugado); 1605 e 1460 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1548 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1465 (δ_{CH_2} -alcano); 1376 (δ_{CH_3}); 972 (<i>trans</i>) 888 ($\delta_{\text{N-S-N}}$); 845 ($\delta_{\text{C-H sp}^2 \text{ oop}}$); 721 (δ_{CH_2} -cadeia longa; <i>cis</i>).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	444 ($\pi \rightarrow \pi^*$ sistema conjugado); 320 ($\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*$ localizado); 245 ($\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*$ delocalizado).
	Espectrofotometria de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	618
	Termogravimetria (TG/dTG, $^{\circ}\text{C}$)	N_2 : 243 (52 % perda); 327; 443. Ar: 268 (56 % perda); 430; 521. Estabilidade térmica: N_2 = 196; Ar = 180.
	Cromatografia por permeação em gel	M_w = 4564 g.mol^{-1} ; PI = 1,70; n = 7.
	Voltametria cíclica (V)	Onset oxidação = 1,23 vs. ECS
<p style="text-align: center;">(58)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200$ MHz)	14,0 (C_1); 22,0 (C_2); 22,2 (C_7); 22,5 (C_4); 23,8 (C_5); 29,1 (C_6); 31,7 (C_3); 39,0 (C_8); 54,8 (C_9); 112,1 (C_{11}); 126,9 (C_{18}); 127,8 (C_{17}); 127,9 (C_{15-16}); 128,4 (C_{12}); 128,6 (C_{10}); 132,0 (C_{14}); 133,4 (C_{13}); 140,0 (C_{20}); 156,0 (C_{19}).

Tabela 10. Análise de poli(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-ilenovinileno-*alt*-9,9-*n*-dioctil-2,7-fluorenilenovinileno) (PBTDV-*alt*-PDO27FV) **(58)**.

6.4.7. Preparação de 2-bromobenzoato de etila (104)

Para a preparação do éster **104**, primeiramente flambou-se a aparelhagem, que consistia em um balão de 100 mL de três bocas adaptado a um funil de adição equalizado e a um condensador de refluxo com tubo secante. Em seguida, foram adicionados 15,0 g (74,6 mmol) de ácido *o*-bromobenzóico e 40 mL de éter dietílico ao balão, sendo então gotejados lentamente 7,00 mL (89,5 mmol) de cloreto de tionila à mistura. Terminada a adição, o sistema foi mantido em banho-maria e sob agitação magnética durante quatro horas. Após a reação de formação do cloreto de acila, o solvente foi destilado e, sobre o produto clorado, foram adicionados lentamente 24 mL de etanol. Em seguida, o meio reacional foi mantido sob refluxo e agitação magnética por quatro horas. Por fim, o álcool foi evaporado e o éster, destilado à pressão reduzida (p. e. = 137-138 °C/17 mmHg; lit.²²⁵ p. e. = 135 °C/15 mmHg), fornecendo 16,5 g (71,8 mmol; η = 96 %) de um óleo amarelado que foi identificado como sendo o composto **104**. A **Tabela 11** mostra o resultado da análise.

²²⁵ Cashmore, A. E.; McCombie, H.; Scarborough, H. A. The velocity of reaction in mixed solvents. Part II. The velocity of saponification of the ethyl esters of some monosubstituted benzoic acids. *J. Chem. Soc.* **1922**, 121(1), 243-253.

Parte experimental

(104)	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	1,41 (t, 3 H_f)
		4,40 (q, 2 H_e)
		7,27-7,40 (m, H_{b-c})
		7,63-7,67 (m, H_d)
		7,75-7,80 (m, H_a)

Tabela 11. Análise de 2-bromobenzoato de etila (**104**).

6.4.8. Preparação de ácido 4-metilfenilborônico (**107**)

Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo, agitação magnética e tubo secante, foram adicionados 3,73 g (153 mmol) de magnésio metálico em raspas e, sobre o metal, gotejou-se lentamente uma solução de 25,0 g (146 mmol) de 4-bromo-tolueno dissolvidos em 20 mL de THF. Terminado o consumo do metal, a solução resultante foi adicionada lentamente a um balão resfriado em banho de gelo contendo 25,0 mL (219 mmol) de trimetilborato dissolvidos em 20 mL de THF. Completada a adição, o banho foi removido e a agitação foi mantida por 12 horas. Após o término da reação, ainda sob agitação, adicionou-se água e cerca de 50 mL de solução de HCl 17 %, de forma a solubilizar o sólido presente. Em seguida, adicionou-se mais uma porção de água, extraiu-se cinco vezes com diclorometano, secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio e evaporou-se o solvente, dando origem a um sólido que foi recristalizado de água, produzindo 9,35 g (68,8 mmol, $\eta = 47\%$) de um sólido

Parte experimental

branco (p. f. = 230-235 °C; lit²²⁶. p. f. = 242-243 °C), que foi identificado como a espécie

107. A **Tabela 12** mostra o resultado da análise.

(18)	Espectroscopia de RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	2,30 (s, 3 H _a)
		7,14 (d, 2 H _b)
		7,69 (d, 2 H _c)
		7,94 (s, 2 H _d)

Tabela 12. Análise de ácido *p*-metilfenilborônico (**107**).

6.4.9. Preparação da solução estoque de Na₂(PdCl₄)

Em um béquer, foram introduzidos 0,398 g (6,80 mmol) de cloreto de sódio, 0,604 g (3,42 mmol) de PdCl₂ e 5,0 mL de água destilada. A mistura foi aquecida sob agitação magnética até quase a secura. Em seguida, o meio foi resfriado e adicionaram-se mais 5,0 mL de água destilada, submetendo novamente a mistura a aquecimento sob agitação até a quase secura. O meio foi então resfriado e adicionou-se etanol até a dissolução do sólido. Por fim, o líquido foi filtrado e recolhido em um balão volumétrico de 100 mL, que teve seu volume completado com etanol.

²²⁶ Kabalka, G. W.; Sastry, U.; Sastry, K. A. R. Synthesis of arylboronic acids via the reaction of borane with arylmagnesium halides. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259(3), 269-274.

Parte experimental

6.4.10. Preparação de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Em um béquer pequeno, foram transferidos 25 mL da solução estoque de $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ (0,855 mmol) e o sistema foi aquecido sob agitação magnética a 60-65 °C, adicionando-se em seguida 1,34 g (5,11 mmol) de PPh_3 . O aquecimento foi imediatamente interrompido e duas gotas de hidrazina monoidratada foram adicionadas, mantendo-se a agitação por mais três minutos. Em seguida, o sólido foi filtrado com auxílio de uma trompa d'água e lavado com éter dietílico. Após secagem ao ar livre, obteve-se 0,610 g (0,528 mmol) de um sólido amarelo-esverdeado.

6.4.11. Preparação de 4-metil-2'-carbetoibifenilo (**108**)

Em um balão de três bocas dotado de condensador de refluxo, tubo secante e agitação magnética, foram introduzidos 2,49 g (18,3 mmol) de ácido 4-metilfenilborônico (**107**) e 4,00 g (17,5 mmol) de 2-bromobenzoato de etila (**104**) em um sistema contendo 16,0 g de carbonato de potássio em 56 mL de água destilada. Borbulhou-se nitrogênio por cinco minutos na mistura resultante e, em seguida, adicionou-se 0,610 g (0,528 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dissolvido em 50 mL de dioxano. Novamente, gás N_2 foi borbulhado, desta vez por 10 minutos. Após tal procedimento, o meio foi mantido em refluxo e sob agitação por oito horas e 30 minutos. Completada a reação, verteu-se o sistema em água, extraiu-se três vezes com diclorometano,

Parte experimental

lavou-se a fase orgânica uma vez com água destilada e secou-se com MgSO_4 anidro. Após etapa de filtração simples, o solvente foi eliminado por evaporação e o produto, passado por uma coluna filtrante de alumina básica, utilizando hexano : diclorometano (3 : 2) como eluente. A fração coletada foi rotoevaporada e seca a vácuo, resultando em 4,21 g (17,5 mmol; $\eta \sim 100 \%$) de um óleo incolor, identificado como o composto **108**. A Tabela 13 a seguir apresenta o resultado da análise.

(108)	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	1,00 (t, 3 H_k)
		2,36 (s, 3 H_g)
		4,08 (q, 2 H_j)
		7,30-7,79 (m, 8 $\text{H}_{a-f, h-i}$)

Tabela 13. Análise de 4-metil-2'-carboxibifenilo (**108**).

6.4.12. Preparação de 2-metilfluorenona (**109**)

Em um béquer com agitação magnética e imerso em banho de gelo, foram adicionados 34,0 g de ácido fosfórico e 36,0 g de pentóxido de fósforo (0,254 mol) em porções de 6,00 g cada. O sistema foi então aquecido a 90 °C por três horas. Em seguida, o ácido polifosfórico (APP) preparado foi adicionado a um balão de 100 mL contendo 2,00 g (8,33 mmol) de 4-metil-2'-carboxibifenilo (**108**). O sistema foi adaptado a um condensador de refluxo e tubo secante e mantido sob agitação a 90 °C por sete horas. Após o término da reação, adicionou-se gelo, extraiu-se com três

Parte experimental

porções de diclorometano, lavou-se o extrato orgânico uma vez com água destilada, duas vezes com solução aquosa de NaOH (2 mol.L^{-1}), novamente uma vez com água destilada, uma vez com solução aquosa de ácido acético 3% e finalmente, duas vezes com água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, que foi, posteriormente, removido por filtração. Após evaporação do solvente, obteve-se 1,46 g (7,53 mmol, $\eta = 90\%$) de um sólido branco amarelado de p. f. = 75-80 °C. (lit.²²⁷: 91-92 °C), que foi identificado como a cetona **109**. O resultado da análise encontra-se apresentado na **Tabela 14** a seguir.

(109)	Espectroscopia de RMN de	2,38 (s, 3 H _g)
	^1H	7,21-7,67 (m, 7 H _{a-f e h})
	(δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	

Tabela 14. Análise de 2-metilfluorenona (**109**).

6.4.13. Preparação de 2-metilfluoreno (**110**)

Em um balão de três bocas dotado de condensador de refluxo, tubo secante, funil de adição e agitação magnética, foram introduzidos 0,920 g (3,62 mmol) de iodo, 44 mL de ácido acético e 2,00 mL (17,2 mmol) de ácido hipofosforoso 50%, todos sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Em seguida, o sistema foi refluxado por 10 minutos

²²⁷ Fu, J.; Zhao, B.; Sharp, M. J.; Snieckus, V. Remote aromatic metalation. An anionic Friedel-Crafts equivalent for the regioselective synthesis of condensed from biaryl and *m*-teraryl 2-amides. *J. Org. Chem.* **1991**, 56(5), 1683-1685.

Parte experimental

ainda sob atmosfera inerte. Cessado o aquecimento, foi gotejada lentamente no sistema uma solução contendo 2,00 g (10,3 mmol) de 2-metil-fluorenona (**109**) em 16 mL de ácido acético. Após a adição, manteve-se o meio em refluxo e sob agitação por 24 horas. Terminada a reação e após resfriamento do meio à temperatura ambiente, verteu-se o sistema em água e extraiu-se com hexano. A fase orgânica foi lavada com solução de metabissulfito de sódio, para redução do iodo a iodeto, e seca com sulfato de magnésio anidro. Após filtração, eliminação do solvente e secagem a vácuo, obteve-se 1,59 g (8,83 mmol, η = 85 %) de um sólido branco (p. f. = 85-90 °C; lit.²²⁷: 91-92 °C), identificado como sendo o composto **110**. A

Tabela 15 traz o resultado da análise.

(110)	Espectroscopia de RMN de	2,43 (s, 3 H _a)
	¹ H	3,86 (s, 2 H _h)
	(δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	7,17-7,76 (m, 7 H _{b-g e i})

Tabela 15. Análise de 2-metilfluoreno (**110**).

6.4.14. Preparação de 2-metil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**111**)

Em um balão de 100 mL, foram introduzidos 2,00 g (11,1 mmol) de 2-metilfluoreno (**110**), 0,2 g de TEBAC, 20 mL de DMSO, 4,00 mL (22,6 mmol) de *n*-bromo-octano e uma solução contendo 4,80 g (0,160 mol) de hidróxido de sódio em 4,8 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação magnética e a

Parte experimental

temperatura ambiente durante 14 dias até o desaparecimento da coloração roxa. Após o término da reação, foram adicionados cerca de 40 mL de H₂O à mistura, que foi posteriormente extraída com três porções de aproximadamente 40 mL de diclorometano. A fase orgânica foi lavada com duas porções de 30 mL de HCl_(aq) 1,0 mol.L⁻¹ e seis vezes com água (~ 40 mL cada porção). Por fim, secou-se a mistura com sulfato de magnésio, que foi posteriormente removido por filtração, o solvente foi rotoevaporado e o produto, seco a vácuo, conduzindo a 3,90 g (n = 9,66 mmol, η = 87 %) de um óleo amarelado que foi caracterizado e identificado como sendo o composto **111**. A **Tabela 16** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(111)</p>	<p>Espectroscopia de</p> <p style="text-align: center;">RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,81 (t, 6 H_p); 1,04-1,28 (m, 24 $\text{H}_{\text{j-o}}$); 1,92 (t, 4 H_i); 2,42 (s, 3 H_a); 7,01-7,71 (m, 7 $\text{H}_{\text{b-h}}$).</p>
	<p>Espectrofotometria de</p> <p style="text-align: center;">absorção no</p> <p>infravermelho (cm^{-1}, CHCl_3)</p>	<p>3090 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2968 e 2927 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1942 e 1901 (combinação aromático); 1611 e 1466 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1455 (δ_{CH_2}-alcano); 1377 (δ_{CH_3}); 77 ($\delta_{\text{C-H}}$ aromático <i>oop</i>); 740 (δ_{CH_2}-cadeia longa).</p>
	<p>Espectrometria de</p> <p style="text-align: center;">massas (ionização</p> <p>química; pico do íon molecular, m/z)</p>	<p>Calculada: 404,3498.</p> <p>Obtida: 404,3537.</p>
<p style="text-align: center;">(111)</p>	<p>Espectroscopia de</p> <p style="text-align: center;">RMN de ^{13}C</p> <p>(δ, $\text{CDCl}_3/200 \text{ MHz}$)</p>	<p>14,1 (C_{21}); 21,8 (C_1); 23,7 (C_{20}); 25,7 (C_{15}); 29,2 (C_{18}); 29,8 (C_{17}); 30,0 (C_{16}); 31,8 (C_{19}); 40,4 (C_{14}); 54,8 (C_{13}); 122,8 (C_9); 123,5 (C_8); 126,6 (C_7); 126,7 (C_6); 127,5 (C_{12}); 127,6 (C_2); 130,1 (C_3); 136,7 (C_{22}); 138,5 (C_4); 141,2 (C_5); 147,5 (C_{11}); 147,9 (C_{10}).</p>

Tabela 16. Análise de 2-metil-9,9-*n*-diethylfluoreno (**111**).

6.4.15. Preparação de 2-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**112**)

Em um balão de 25 mL adaptado a condensador de refluxo e tubo secante, foram introduzidos 0,777 g (1,92 mmol) de 2-metil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**111**), 0,380 g (2,13 mmol) de NBS, 8 mL de tetracloreto de carbono e pequena quantidade de peróxido de benzoíla. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética e luz halógena de 400 W de potência durante cinco horas. Após o término da reação, evaporou-se o solvente para descarte adequado, adicionou-se água ao sólido resultante, extraiu-se com diclorometano, lavou-se quatro vezes com água e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Após filtração simples, o solvente foi evaporado e o produto resultante seco a vácuo, dando origem a 0,814 g (1,69 mmol; η = 89 %) de um óleo amarelado, caracterizado como sendo o composto **112**. A **Tabela 17** a seguir apresenta o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">(112)</p>	<p style="text-align: center;">Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p style="text-align: center;">0,81 (t, 6 H_p)</p> <p style="text-align: center;">1,04-1,28 (m, 24 $\text{H}_{\text{j-o}}$)</p> <p style="text-align: center;">1,94 (t, 4 H_i)</p> <p style="text-align: center;">4,61 (s, 2 H_a)</p> <p style="text-align: center;">7,31-7,67 (m, 7 $\text{H}_{\text{b-h}}$)</p>
---	--	--

Tabela 17. Análise de 2-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**112**).

6.4.16. Preparação de 9,9-*n*-dioctilfluoreno-2-carbaldeído (**113**)

Em um balão adaptado a condensador de refluxo e tubo secante, foram adicionados 0,750 g (1,55 mmol) de 2-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno (**112**), 1,95 g (23,3 mmol) de bicarbonato de sódio e 25 mL de DMSO. O sistema foi mantido a 115 °C e sob agitação magnética durante cinco horas. Após término da reação, o sistema foi vertido em cerca de 200 mL de água destilada e, em seguida, adicionou-se cloreto de amônio até a quebra da emulsão. Extraiu-se a fase aquosa com diclorometano, lavou-se a fase orgânica dez vezes com água e secou-se com sulfato de magnésio anidro. Após filtração, eliminação do solvente por evaporação e secagem do produto a vácuo, obteve-se 0,521 g (1,25 mmol, η = 81%) de um óleo amarelo caracterizado como sendo o composto **113**. Na **Tabela 18** a seguir, encontra-se o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(113)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,80 (t, 6 H_p)</p> <p>0,90-1,26 (m, 24 $\text{H}_{\text{j-o}}$)</p> <p>2,07 (t, 4 H_i)</p> <p>7,92 (m, 7 $\text{H}_{\text{b-h}}$)</p> <p>10,1 (s, 1 H_a)</p>
---	--	---

Tabela 18. Análise de 9,9-*n*-dioctilfluoreno-2-carbaldeído (**113**).

6.4.17. Síntese e caracterização de 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FBF) (**59**)

Em um balão de três bocas acoplado a tubo secante, funil de adição equalizado e agitador magnético, foram adicionados 0,210 g (0,502 mmol) de 9,9-dioctilfluoreno-2-carbaldeído (**113**) e 0,210 g (0,249 mmol) de dibrometo de 4,7-bis-(trifenilfosfoniometil)-2,1,3-benzotiadiazol dissolvidos em 7 mL de etanol anidro. Paralelamente, foi preparada uma solução de etóxido de sódio reagindo-se 11,5 mg (0,500 mmol) de sódio metálico em 7 mL de etanol anidro. A solução básica resultante foi adicionada lentamente ao balão por meio do funil de adição, sempre observando o desaparecimento da cor azul do meio reacional. Após o término da adição, o sistema foi mantido sob agitação por dois dias. Em seguida, o meio reacional foi vertido em água, extraiu-se três vezes com diclorometano, lavou-se a fase orgânica nove vezes com água e secou-se o extrato com sulfato de magnésio. Após filtração,

Parte experimental

evaporação do solvente e secagem a vácuo, obteve-se 0,164 g (0,170 mmol; η = 69 %) de um sólido vermelho intenso, caracterizado e identificado como sendo o oligômero **59**. A **Tabela 19** a seguir traz os resultados obtidos.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(59)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,81 (t, 12 H_a); 1,04-1,28 (m, 48 H_{b-g}); 1,95 (t, 8 H_h); 7,24 (d, 4 H_{i-j}); 7,27-7,77 (m, 16 H_{k-p}).
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3)	3056 e 3015 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2926 e 2855 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1903 e 1718 (combinação aromático); 1590 ($\nu_{\text{C=C}}$ alqueno conjugado); 1606 e 1466 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1546 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1466 (δ_{CH_2}); 1377 (δ_{CH_3}); 900 ($\delta_{\text{N-S-N}}$); 830 ($\delta_{\text{C-H sp}^2 \text{ oop}}$); 722 (δ_{CH_2} - cadeia longa).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	408 ($\pi \rightarrow \pi^*$ sistema conjugado); 313 ($\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*$ localizado); 284; 239 ($\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*$ delocalizado)
	Espectrofotometria de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	578
	Termogravimetria (TG/dTG, $^\circ\text{C}$)	N_2 : 296 (67 % perda); 449 (28 % perda). Estabilidade térmica: $\text{N}_2 = 221$.
	Espectrometria de massas (ionização química; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 964,6668. Obtida: 964,6661.
	Voltametria cíclica (V)	Onset oxidação = 1,39 vs. ECS
<p style="text-align: center;">(59)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200$ MHz)	14,0 (C_1); 22,6 (C_2); 23,7 (C_3); 28,7 (C_4); 29,2 (C_5); 31,7 (C_6); 31,8 (C_7); 42,2 (C_8); 53,7 (C_9); 124,2 (C_{10}); 124,8 (C_{11}); 124,9 (C_{12}); 128,2 (C_{13}); 128,5 (C_{14}); 128,8 (C_{15}); 129,2 (C_{16}); 129,4 ($\text{C}_{17,26}$); 129,6 (C_{18}); 129,8 (C_{19}); 132,1 (C_{20}); 140,4 (C_{21}); 141,3 (C_{22}); 146,9 (C_{23}); 147,2 (C_{24}); 150,5 (C_{25}).

Tabela 19. Análise de 4,7-bis(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol

(FBF) (**59**).

Parte experimental

6.4.18. Síntese e caracterização de 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (148)

Os compostos **73** e **148** foram preparados por meio da mesma reação, descrita no item **6.4.4** desta seção, havendo diferença apenas no que tange o isolamento das referidas espécies. Na etapa de purificação, primeiramente recristalizou-se de heptano, obtendo-se o composto **73**. Em seguida, o resíduo da recristalização, separado após evaporação do solvente, foi recristalizado de etanol, conduzindo ao isolamento de 0,506 g (2,21 mmol; η = 30 %) de um sólido branco (p. f. = 82,0-82,5 °C, lit.²²⁸: 90,5-91,5 °C), que foi caracterizado como sendo a espécie **148**. A **Tabela 20** a seguir mostra o resultado da análise.

(11)	Espectroscopia de RMN de ¹ H (δ , CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	5,00 (s, 2 H _a) 7,53-8,04 (m, 3 H _{b-d})
--	---	---

Tabela 20. Análise de 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**148**).

²²⁸ Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K. Chloromethylation of benzo-2,1,3-thiadiazole and its derivatives. *J. Org. Chem. USSR* **1964**, 34(7), 1272-1276.

Parte experimental

6.4.19. Preparação de brometo de 4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol (**149**)

Em um balão 100 mL munido de condensador de refluxo e tubo secante de cloreto de cálcio, foram introduzidos 0,692 g (3,02 mmol) de 4-bromometil-2,1,3-benzotiadiazol (**148**), 0,870 g (3,32 mmol) de trifenilfosfina e 50 mL de acetona anidra. O sistema foi mantido em refluxo sob agitação magnética por 48 horas. Ao término da reação, o sistema foi filtrado e lavado diversas vezes com éter dietílico. Após secagem sob vácuo, obteve-se 1,11 g (2,26 mmol; η = 75 %) de um sólido branco de p. f. = 190-195 °C, que foi identificado e caracterizado como sendo a espécie **149**. A **Tabela 21** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(149)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>6,06 (d, 2 H_a)</p> <p>7,47-7,95 (m, 18 H_{b-g})</p>
<p style="text-align: center;">(149)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^{13}C</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>26,5 (C_1)</p> <p>118,5 (C_4)</p> <p>129,9 (C_2)</p> <p>130,1 (C_3)</p> <p>130,3 (C_9)</p> <p>130,6 (C_{11})</p> <p>134,1 (C_{10})</p> <p>134,3 (C_8)</p> <p>154,0 (C_7)</p> <p>154,2 (C_5)</p> <p>154,7 (C_6)</p>

Tabela 21. Análise de 4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol (**149**).

6.4.20. Preparação de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotiadiazol-4-il)vinil)9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno (BFB) (**60**)

Em um balão de três bocas adaptado a tubo secante, funil de adição e agitador magnético, foram introduzido 0,589 g (1,20 mmol) de

Parte experimental

4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol e 0,268 g (0,601 mmol) de 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno dissolvido em etanol anidro. Paralelamente, foi gerada uma solução de etóxido de sódio por meio da reação entre de 27,6 mg (1,20 mmol) de sódio metálico e etanol anidro. A solução básica resultante foi adicionada lentamente ao balão por meio do funil de adição, sempre observando o desaparecimento da cor azul do meio reacional. Após o término da adição, o sistema foi mantido sob agitação por dois dias. Em seguida, o meio reacional foi vertido em água, extraiu-se três vezes com diclorometano, lavou-se a fase orgânica nove vezes com água e secou-se o extrato com sulfato de magnésio anidro. Após filtração, evaporação do solvente e secagem a vácuo, obteve-se 0,298 g (0,420 mmol; η = 70 %) de um sólido vermelho intenso, caracterizado e identificado como o material **60**. A **Tabela 22** a seguir apresenta os resultados da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(60)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,82 (t, 6 H_a); 1,07-1,24 (m, 24 H_{b-g}); 2,00 (t, 4 H_h); 7,00-7,22 (m, 4 H_{i-j}); 7,33-7,89 (m, 14 H_{k-p}).
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3)	3055 e 3013 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2927 e 2853 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1605 ($\nu_{\text{C=C}}$ alqueno conjugado); 1592 e 1485 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1546 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1466 (δ_{CH_2}); 1377 (δ_{CH_3}); 902 ($\delta_{\text{N-S-N}}$); 831 ($\delta_{\text{C-H sp}^2 \text{ oop}}$); 722 (δ_{CH_2} cadeia longa).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	430 ($\pi \rightarrow \pi^*$ sistema conjugado); 311 ($\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*$ localizado); 252 ($\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*$ delocalizado)
	Espectrofotometria de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	592
	Termogravimetria (TG/dTG, $^\circ\text{C}$)	N_2 : 234 (36 % perda); 322 (19 % perda); 503. Estabilidade térmica: $\text{N}_2 = 107$.
	Espectrometria de massas (ionização química; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 710,3477. Obtida: 710,5772.
	Voltametria cíclica (V)	Onset oxidação = 1,27 vs. ECS
<p style="text-align: center;">(60)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200 \text{ MHz}$)	13,9 (C_1); 22,4 (C_2); 23,5 (C_3); 29,0 (C_4); 29,8 (C_5); 31,6 (C_6); 39,9 (C_7); 44,8 (C_8); 55,1 (C_9); 111,9 (C_{10}); 120,0 (C_{11}); 123,0 (C_{12}); 126,0 (C_{13}); 126,0 (C_{14}); 126,3 (C_{15}); 128,2 (C_{16}); 128,5 (C_{17}); 131,2 (C_{18}); 131,3 (C_{19}); 132,0 (C_{20}); 133,4 (C_{21}); 153,2 (C_{22}); 158,3 (C_{23}).

Tabela 22. Análise de 2,7-bis(2-(2,1,3-benzotriazol-4-il)vinil)9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno (BFB) (**60**).

Parte experimental

6.4.21. Preparação de 4-(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-benzotiadiazol (FB) (61)

Em um balão de 50 mL, munido de tubo secante contendo cloreto de cálcio e funil de adição equalizado, introduziram-se 0,500 g (1,20 mmol) de 9,9-*n*-dioctilfluoreno-2-carbaldeído (**113**) e 0,589 g (1,20 mmol) de 4-trifenilfosfoniometil-2,1,3-benzotiadiazol (**149**) previamente dissolvido em 15 mL de etanol anidro. Paralelamente, preparou-se uma solução de etóxido de sódio por meio da adição de 28,8 mg de Na metálico em 15 mL etanol anidro. Após o consumo completo do metal, a solução foi adicionada lentamente ao meio reacional, que foi mantido sob agitação magnética. Terminada a adição, o sistema permaneceu a temperatura ambiente e sob agitação por dois dias. Em seguida, o meio reacional foi vertido em água, extraiu-se três vezes com diclorometano e lavou-se a fase orgânica 10 vezes com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e, após etapa de filtração simples para descartar o sólido indesejado, o solvente foi removido por rotoevaporação. O produto bruto resultante foi seco a vácuo e isolado na forma de uma cera vermelha ($m = 0,462$ g; $0,840$ mmol; $\eta = 70$ %), identificada e caracterizada como sendo o material **61**. A **Tabela 23** a seguir traz os resultados da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(61)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,82 (t, 6 H_a); 1,04-1,29 (m, 24 H_{b-g}); 1,96 (t, 4 H_h); 7,05-7,19 (m, 2 H_{i-j}); 7,42-7,72 (m, 10 H_{k-t}).
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3)	3052 e 3019 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2927 e 2855 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1914 (combinação aromático); 1603 ($\nu_{\text{C=C}}$ alqueno conjugado); 1603 e 1466 ($\nu_{\text{C=C}}$ aromático); 1532 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1454 (δ_{CH_2}); 1377 (δ_{CH_3}); 901 ($\delta_{\text{N-S-N}}$); 831 ($\delta_{\text{C-H}}$ alqueno <i>oop</i>); 798 ($\delta_{\text{C-H}}$ aromático <i>oop</i>); 722 (δ_{CH_2} - cadeia longa).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}$ /nm)	427 ($\pi \rightarrow \pi^*$ sistema conjugado); 336 ($\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*$ localizado); 240 ($\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*$ delocalizado); 397 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 2,1,3-benzotriazol).
	Espectrofotometria de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{máx}}$ /nm)	605
	Termogravimetria (TG/dTG, $^{\circ}\text{C}$)	N_2 : 238 (69 % perda); 448 (26 % perda). Estabilidade térmica: N_2 = 127.
	Espectrometria de massas (ionização química; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 550,3382. Obtida: 550,3389.
	Voltametria cíclica (V)	Onset oxidação = 1,39 vs. ECS
<p style="text-align: center;">(61)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200$ MHz)	14,0 (C_1); 22,5 (C_2); 23,4 (C_3); 27,7 (C_4); 29,4 (C_5); 30,0 (C_6); 31,7 (C_7); 41,0 (C_8); 54,8 (C_9); 119,6 (C_{10}); 123,1 (C_{11}); 127,1 (C_{12}); 127,7 (C_{13}); 127,9 (C_{14}); 128,4 (C_{15}); 128,4 (C_{16}); 128,6 (C_{17}); 129,5 (C_{18}); 130,9 (C_{19}); 132,1 (C_{20}); 133,0 (C_{21}); 133,0 (C_{22}); 135,3 (C_{23}); 140,6 (C_{24}); 143,1 (C_{25}); 146,2 (C_{26}); 148,0 (C_{27}); 150,7 (C_{28}); 152,7 (C_{29}).

Tabela 23. Análise de 4-(2-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren-2-il)vinil)2,1,3-

benzotriazol (FB) **(61)**.

6.4.22. Preparação de brometo de 2-trifenilfosfoniometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**150**)

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 1,29 g (2,68 mmol) de 2-bromometil-9,9-*n*-dioctilfluoreno, 0,772 g (2,95 mmol) de trifenilfosfina e 50 mL de acetona anidra. O sistema foi mantido sob refluxo por 48 horas. Após o término da reação, o meio reacional foi vertido em éter gelado e o sólido formado foi filtrado e lavado sucessivas vezes com éter dietílico gelado. O pó branco resultante foi seco a vácuo e caracterizado, conduzindo a 1,48 g (1,98 mmol; η = 74 %) de brometo de 2-trifenilfosfoniometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**150**). O resultado da identificação e caracterização da referida espécie encontra-se a seguir na **Tabela 24**.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(150)</p>	<p style="text-align: center;">Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p style="text-align: center;">0,82 (t, 6 H_a) 1,08-1,46 (m, 24 H_{b-g}) 2,03 (t, 4 H_h) 5,37 (d, 2 H_i) 6,90 (s, 1 H_j) 6,96-7,35 (m, 6 H_{k-p}) 7,64-7,78 (m, 15 H_{q-s})</p>
---	---	---

Tabela 24. Análise de brometo de 2-trifenilfosfoniometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**150**).

6.4.23. Preparação de 1,2-bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (**62**)

Em um balão de 50 mL, munido de tubo secante contendo cloreto de cálcio e funil de adição equalizado, introduziram-se 0,500 g (1,20 mmol) de 9,9-*n*-dioctilfluoreno-2-carbaldeído (**113**) e 0,897 g (1,20 mmol) de 2-trifenilfosfoniometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**150**) previamente dissolvido em 15 mL de etanol anidro. Paralelamente, preparou-se uma solução de etóxido de sódio por meio da adição de 27,6 mg de Na metálico em 15 mL etanol anidro. Após o consumo completo do metal, a solução foi adicionada lentamente ao meio reacional, que foi mantido sob agitação magnética. Terminada a adição, o sistema permaneceu a temperatura ambiente e sob agitação por dois dias. Em seguida, o meio reacional foi

Parte experimental

vertido em água, extraiu-se três vezes com diclorometano e lavou-se a fase orgânica 10 vezes com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e, após etapa de filtração simples para descartar o sólido indesejado, o solvente foi removido por rotoevaporação. O produto bruto resultante foi seco a vácuo e isolado na forma de um óleo viscoso amarelo ($m = 0,617$ g; $0,768$ mmol; 64 %), identificado e caracterizado como sendo o material **62**. A **Tabela 25** a seguir traz os resultados da análise.

<p style="text-align: center;">(62)</p>	<p>Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,81 (t, 12 H_a) 1,23-1,52 (m, 48 H_{b-g}) 1,91 (t, 8 H_h) 7,22-7,34 (m, 2 H_i) 7,53-7,70 (m, 14 H_{j-p}).</p>
---	---	---

Tabela 25. Análise de 1,2-bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoren)2-vinileno (FF) (**62**).

Parte experimental

6.4.24. Preparação de 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno)bis(9,9-*n*-dioctyl-9H-fluoreno) (FFF) (63)

Em um balão de 50 mL, munido de tubo secante contendo cloreto de cálcio e funil de adição equalizado, introduziram-se 0,534 g (1,20 mmol) de 2,7-bis-carbaldeído-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**71**) e 1,79 g (2,40 mmol) de 2-trifenilfosfoniometil-9,9-*n*-dioctil-fluoreno (**150**) previamente dissolvido em 15 mL de etanol anidro. Paralelamente, preparou-se uma solução de etóxido de sódio por meio da adição de 55,2 mg de Na metálico em 15 mL etanol anidro. Após o consumo completo do metal, a solução foi adicionada lentamente ao meio reacional, que foi mantido sob agitação magnética. Terminada a adição, o sistema permaneceu a temperatura ambiente e sob agitação por dois dias. Em seguida, o meio reacional foi vertido em água, extraiu-se três vezes com diclorometano e lavou-se a fase orgânica 10 vezes com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e, após etapa de filtração simples para descartar o sólido indesejado, o solvente foi removido por rotoevaporação. O produto bruto resultante foi seco a vácuo e isolado na forma de uma cera amarela (*m* = 0,490 g; 0,402 mmol; 67 %), identificado e caracterizado como sendo o material **63**. A **Tabela 26** a seguir traz os resultados da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(63)</p>	<p style="text-align: center;">Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,82 (t, 18 $\text{H}_{\text{a-b}}$)</p> <p>1,28- 1,56 (m, 72 $\text{H}_{\text{c-n}}$)</p> <p>1,95 (t, 12 $\text{H}_{\text{o-p}}$)</p> <p>7,12- 7,20 (m, 4 $\text{H}_{\text{q-r}}$)</p> <p>7,51- 7,72 (m, 20 $\text{H}_{\text{s-b'}}$)</p>
--	---	--

Tabela 26. Análise de 2,2'-(2,2'-(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno)2,7-bis(vinileno))bis(9,9-*n*-dioctil-9H-fluoreno) (FFF) (**63**).

6.4.25. Preparação de 1,4-bis-octilóxi-benzeno (**153**)

Em um balão de 250 mL, introduziu-se *n*-bromooctano (36,6 g; 0,189 mol) em 100 mL de etanol, seguido da adição de hidroquinona (**152**) (10,0 g; 90,8 mmols) e 11,0 g (0,367 mol) de hidróxido de sódio. O sistema foi mantido sob refluxo durante quatro horas e, após rotoevaporação do solvente, verteu-se o produto bruto em água (100 mL) e extraiu-se com diclorometano. Lavou-se o extrato orgânico com água e

Parte experimental

após secagem sobre MgSO_4 anidro, o solvente foi rotoevaporado e o sólido, recristalizado de etanol. O produto final foi seco em dessecador a vácuo na presença de hidróxido de potássio, conduzindo a 14,9 g (44,5 mmol; 49%) de um sólido branco (p.f.: 53-55° C; lit²²⁹: 49-50 °C e lit²²⁹: 56-57 °C), que foi identificado como sendo a espécie **153**. O resultado da análise encontra-se na **Tabela 27** a seguir.

Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,88 (t, 6 H_a , $J = 6,1$ Hz) 1,30 (m, 20 H_{b-f}) 1,75 (m, 4 H_g) 3,89 (t, 4 H_h , $J = 6,6$ Hz) 6,82 (s, 4 H_i)
--	--	--

Tabela 27. Análise de 1,4-bis-octilóxi-benzeno (**153**).

6.4.26. Preparação de 1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (**154**)

Em um balão de 50 mL, foram introduzidos o fenil-alquil-éter **153** (1,97 g; 5,90 mmol) a uma mistura de dioxano (17 mL), solução aquosa de formalina (37%; 3,50 mL) e ácido clorídrico concentrado (37%; 2,50 mL), saturado com HCl

²²⁹ van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. -J.; Brouwer, H. -J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem.Phys.* **1999**, 241(1), 139-154.

Parte experimental

gasoso. A mistura foi mantida a 60-70° C com contínua introdução de HCl gasoso por nove horas. Depois de frio, uma mistura de gelo e água (60 mL) foi adicionada e o precipitado formado foi filtrado e recristalizado de *n*-hexano. Obteve-se 1,32 g (3,06 mmol; 52%) de um sólido branco (p.f.: 77,8-78,8° C; lit²³⁰: 80 °C), identificado como sendo o composto **154**. A **Tabela 28** a seguir mostra o resultado da análise.

Espectroscopia de RMN de ¹ H (δ, CDCl ₃ /TMS, 200 MHz)	0,89 (t, 6 H _a)
		1,30 (m, 20 H _{b-f})
		1,79 (m, 4 H _g)
		3,98 (t, 4 H _h , J = 6,1 Hz)
		4,63 (s, 4 H _i)
		6,91 (s, 2 H _j)

Tabela 28. Análise de 1,4-bis-clorometil-2,5-bis-octilóxi-benzeno (**154**).

6.4.27. Preparação de 2,5-bis-octilóxi-benzeno-1,4-dicarbaldeído (**155**)

Num balão de 50 mL, introduziram-se 1,00 g (2,32 mmol) do di-haleto **154**, 2,93 g (34,9 mmol) de bicarbonato de sódio e 37,5 mL de DMSO. O meio reacional foi aquecido a 115°C e mantido sob agitação magnética por cinco horas. Terminada a

²³⁰ Steuerma, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*(12), 3124-3130.

Parte experimental

reação, adicionou-se água e filtrou-se a vácuo o precipitado amarelo formado. O sólido foi seco em dessecador a vácuo e o espectro de RMN de ^1H do material resultante revelou tratar-se de uma mistura do mono e do dialdeído derivados de **154**. Assim sendo, a mistura sólida foi recrystalizada de *n*-hexano e acetato de etila em proporção 9:1, respectivamente. Finalmente, obtiveram-se 238 mg (0,609 mmol; 26 %) de um sólido amarelo identificado como sendo o dialdeído desejado **155**. A **Tabela 29** a seguir apresenta o resultado da análise.

<p>Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,86 (t, 6 H_a, $J = 8 \text{ Hz}$) 1,26-1,54 (m, 20 H_{b-f}) 1,76-1,81 (m, 4 H_g) 4,06 (t, 4 H_h, $J = 8 \text{ Hz}$) 7,41 (s, 4 H_i) 10,50 (s, 2 H_j)</p>
---	---	--

Tabela 29. Análise de 2,5-bis-octilóxi-benzeno-1,4-dicarbaldeído (**155**).

6.4.28. Preparação de poli[4,7-(2,1,3-benzotiadiazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBTDV-*alt*-PDOPPV) (**64**)

Em um balão de três bocas de 50 mL munido de funil de adição com equalizador e tubo secante, foram introduzidos o dialdeído **155** (0,298 g; 0,764 mmol) dissolvido em 12 mL de etanol anidro e o sal de fosfônio **74** (0,646 g; 0,764 mmol). Ao funil de adição, foi adicionada uma solução de etóxido de sódio, preparada a partir de 12 mL de etanol anidro e 40,0 mg de sódio metálico (1,52 mmol + excesso). Em seguida, adicionou-se, lentamente, o etóxido de sódio ao balão, sempre aguardando a cor azul escura sumir entre uma gota e outra. A mistura foi mantida sob agitação e a temperatura ambiente por 48 h. Ao final da reação, verteu-se o produto em água, extraiu-se três vezes com diclorometano e lavou-se 10 vezes com água. Após secagem com sulfato de magnésio, o sólido foi filtrado e o solvente, rotoevaporado. Como resultado, foi isolado 0,325 g (0,624 mmol; 82%) de um sólido vermelho escuro, identificado e caracterizado como sendo o polímero **64**. A **Tabela 30** a seguir apresenta o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(64)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,88 (t, 6 H_a , $J = 6$ Hz); 1,19-1,30 (m, 24 H_{b-g}); 3,95 (t, 4 H_h , $J = 7$ Hz); 7,30-7,75 (m, 8 H_{i-l}).
	Espectrofotometria de absorção no infravermelho (cm^{-1} , CHCl_3)	3054 ($\nu_{\text{C-H sp}^2}$); 2923 e 2855 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1677 (combinação aromático); 1610 ($\nu_{\text{C=C alqueno}}$) 1610 e 1467 ($\nu_{\text{C=C aromático}}$); 1583 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1467 (δ_{CH_2} -alceno); 1387 (δ_{CH_3}); 1266 e 1034 ($\nu_{\text{C=O}}$ fenil-alquil-éter); 973 (<i>trans</i>) 882 ($\delta_{\text{N-S-N}}$); 754 ($\delta_{\text{C-H aromático oop}}$); 722 (δ_{CH_2} -cadeia longa; <i>cis</i>); 697 ($\delta_{\text{C-H alqueno oop}}$).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	412 ($\pi \rightarrow \pi^*$ sistema conjugado); 313 ($\pi_{\text{delocalizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{localizado}}$); 266 ($\pi_{\text{localizado}} \rightarrow \pi^*_{\text{delocalizado}}$); 352 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 2,1,3-benzotriazol).
	Espectrofotometria de fluorescência molecular ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	625
	Termogravimetria (TG/dTG, $^{\circ}\text{C}$)	N_2 : 271 (58 % perda); 341; 430; 548. Ar: 266 (61 % perda); 426. Estabilidade térmica: $\text{N}_2 = 211$. Ar = 205.
	Cromatografia por permeação em gel	$M_w = 3453 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{PI} = 1,90$; $n = 6$.
<p style="text-align: center;">(64)</p>	Espectroscopia de RMN de ^{13}C (δ , $\text{CDCl}_3/200$ MHz)	14,0 (C_1); 22,6 (C_2); 25,9 (C_6); 29,2 (C_4); 29,3 ($\text{C}_{5 \text{ e } 7}$); 31,8 (C_3); 69,0 (C_8); 111,0 (C_{10}); 128,3 (C_{11}); 128,5 (C_{14}); 128,6 (C_{12}); 131,5 (C_{15}); 131,9 (C_{13}); 133,9 (C_9); 150,6 (C_{16}).

Tabela 30. Análise de 4 poli[4,7-(2,1,3-benzotriazolileno)-*alt*-(2,5-dioctilóxi-1,4-fenilenovinileno)] (PBDV-*alt*-PDOPPV) (**64**).

As organoestananas **159**, **162**, **166**, **172**, **174** e **183** foram sintetizadas de acordo com método reportado previamente na literatura²³¹.

6.4.29. Preparação de 2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol (**161**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N₂, foram introduzidos 2,00 g (6,04 mmol) de (5-hexiltiofen-2-il)trimetilestanana (**159**), 2-bromotiazol (**160**) (1,00 g; 6,10 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0,025 g; 0,02 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto

²³¹ Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Nat. Chem.* 2009, 1(8), 657-661.

Parte experimental

final obtido consistiu em 0,909 g (3,62 mmol; 60 %) de um óleo amarelo, que foi identificado como sendo o composto **161**. A **Tabela 31** mostra o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">(161)</p>	<p style="text-align: center;">Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, 200 MHz)</p>	<p>0,90 (t, 3 H_a, $^3J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>1,32 (m, 4 $\text{H}_{\text{b,d}}$)</p> <p>1,40 (m, 2 H_c)</p> <p>1,70 (m, 2 H_e, $^3J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>2,82 (t, 2 H_f, $^3J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$)</p> <p>6,77 (d, 1 H_g, $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$)</p> <p>7,22 (d, 1 H_h, $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$)</p> <p>7,39 (d, 1 H_j, $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$)</p> <p>7,69 (d, 1 H_i, $^3J_{\text{H-H}} = 4 \text{ Hz}$)</p>
---	--	---

Tabela 31. Análise de 2-(5-hexiltiofen-2-il)thiazol (**161**).

6.4.30. Preparação de 4-bromo-5-fluoro-7-(2-(5-hexiltiofen-2-il)thiazol-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**164**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N_2 , foram introduzidos 0,293 g (0,938 mmol) de 4,7-dibromo-5-fluoro-2,1,3-benzotiadiazol (**163**), 0,388 g (0,938 mmol) de **162**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,025 g; 0,02 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas

Parte experimental

de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 0,206 g (0,427 mmol; 46 %) de um sólido cor-de-rosa identificado como sendo o composto **164**. A **Tabela 32** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(164)</p>	<p style="text-align: center;">Espectroscopia de RMN de ^1H (δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>0,89 (t, 3 H_a)</p> <p>1,32 (m, 4 $\text{H}_{b,d}$)</p> <p>1,40 (m, 2 H_c)</p> <p>1,70 (m, 2 H_e)</p> <p>2,81 (t, 2 H_f)</p> <p>7,19 (d, 1 H_g)</p> <p>7,24 (d, 1 H_j)</p> <p>7,44 (d, 1 H_i)</p> <p>7,85 (d, 1 H_h)</p>
---	---	--

Tabela 32. Análise de 4-bromo-5-fluoro-7-(2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**164**).

6.4.31. Preparação de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (**G37FBT**) (**65**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N_2 , foram introduzidos 0,206 g (0,427 mmol) de 4-bromo-5-fluoro-7-(2-(5-hexiltiofen-2-il)tiazol-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**164**), 0,159 g (0,214 mmol) de **166**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,025 g; 0,02 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi

Parte experimental

vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 0,140 g (0,115 mmol; 54 %) de um sólido roxo acobreado que foi identificado como sendo o composto **65**. A **Tabela 33** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p>(65)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,84 (<i>br m</i> , 12 $\text{H}_{a,s}$); 0,90 (<i>m</i> , 6 H_m); 1,16 (<i>br m</i> , 4 H_i); 1,24 (<i>br m</i> , 8 $\text{H}_{p,q}$); 1,33 (<i>br m</i> , 16 $\text{H}_{b,c,e,r}$); 1,41 (<i>br m</i> , 4 H_n); 1,56 (<i>br m</i> , 2 H_o); 1,71 (<i>m</i> , 4 H_d); 2,85 (<i>t</i> , 4 H_f); 6,75 (<i>d</i> , 2 H_g); 7,15 (<i>d</i> , 2 H_k); 7,21 (<i>d</i> , 2 H_l); 7,77 (<i>d</i> , 2 H_h); 8,04 (<i>d</i> , 2 H_j).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	Solução: 576; 383. Filme: 639; 606; 401. Filme pós-annealing: 637; 596; 397.
	Espectrometria de massas (dessorção de campo; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 1220,3. Obtida: 1220,3.
	Voltametria cíclica (V)	<i>Onset</i> oxidação = 0,32 vs. Fc/Fc^+ . <i>Onset</i> redução = - 0,86 vs. Fc/Fc^+ .
	Calorimetria exploratória diferencial ($^\circ\text{C}$)	Fusão: 184. Cristalização: 153.

Tabela 33. Análise 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiophen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(5'-hexil-[2'-tiofeno-2'-tiazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (G37FBT) (65).

Parte experimental

6.4.32. Preparação de 2'-isobutil-2,5'-bitiazol (**173**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N₂, foram introduzidos 4,00 g (9,30 mmol) de 5-trimetilestanil-2-isobutiltiazol (**172**), 1,53 g (9,30 mmol) de 2-bromotiazol (**160**), Pd(PPh₃)₄ (0,025 g; 0,02 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 1,30 g (67 %; 5,77 mmol) de um óleo amarelado identificado como sendo o composto **173**. A **Tabela 34** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p>(173)</p>	<p>Espectroscopia de RMN</p> <p>de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	1,00 (d, 6 H_a)
		2,15 (m, 1 H_b)
		2,90 (d, 2 H_c)
		7,29 (d, 1 H_d)
		7,78 (d, 1 H_f)
		8,04 (s, 1 H_e)

Tabela 34. Análise de 2'-isobutil-2,5'-bitiazol (**173**).

6.4.33. Preparação de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'-isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**175**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N_2 , foram introduzidos 0,368 g (0,952 mmol) de 2'-isobutil-5-(trimetilestanil)-2,5'-bitiazol (**173**), 0,297 g (0,952 mmol) de **163**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,0250 g; 0,0201 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica: K_2CO_3 (9:1) utilizando CHCl_3 como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl_3 com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um

Parte experimental

óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 0,227 g (53 %; 0,500 mmol) de uma cera alaranjada identificada como sendo o composto **175**. A **Tabela 35** mostra o resultado da análise.

<p style="text-align: center;">(175)</p>	<p>Espectroscopia de RMN</p> <p>de ^1H</p> <p>(δ, CDCl_3/TMS, 200 MHz)</p>	<p>1,00 (d, 6 H_a)</p> <p>2,08 (m, 1 H_b)</p> <p>2,87 (d, 2 H_c)</p> <p>7,27 (s, 1 H_d)</p> <p>7,46 (d, 1 H_f)</p> <p>7,78 (s, 1 H_e)</p>
---	---	---

Tabela 35. Análise de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'-isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**175**).

6.4.34. Preparação de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']ditiofen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditziazol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) (**66**)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N_2 , foram introduzidos 0,227 g (0,500 mmol) de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'-isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**175**), 0,186 g (0,250 mmol) de **166**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,0250 g; 0,0201 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em

Parte experimental

um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 0,164 g (56 %; 0,143 mmol) de uma cera alaranjada identificada como sendo o composto **66**. A **Tabela 36** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(66)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	0,85 (<i>br m</i> , 12 H_a); 0,88 (<i>m</i> , 12 H_{o-h}); 1,17 (<i>br m</i> , 4 H_m); 1,24 (<i>br m</i> , 8 H_{n-l}); 1,37 (<i>br m</i> , 2 H_k); 1,40 (<i>br m</i> , 4 H_i); 1,54 (<i>br m</i> , 2 H_b); 1,70 (<i>m</i> , 4 H_j); 2,89 (<i>t</i> , 4 H_b); 7,17 (<i>d</i> , 2 H_g); 7,22 (<i>d</i> , 2 H_d); 7,79 (<i>d</i> , 2 H_e); 8,05 (<i>d</i> , 2 H_f).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	Solução: 581; 379. Filme: 645; 604; 399. Filme pós-annealing: 645; 604; 399.
	Espectrometria de massas (dessorção de campo; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 1150,3. Obtida: 1150,3.
	Voltametria cíclica (V)	<i>Onset</i> oxidação = 0,42 vs. Fc/Fc^+ . <i>Onset</i> redução = - 1,21 vs. Fc/Fc^+ .
	Calorimetria exploratória diferencial ($^\circ\text{C}$)	Fusão: 184. Cristalização: 150.

Tabela 36. Análise de 7,7'-(4,4-bis(2-etil-hexil)-4H-silolo[3,2-b':4,5-b']ditiófen-2,6-diil)bis(6-fluoro-4-(2'-isobutil-[5',2'-ditiázol]-5-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (J1) (**66**).

Parte experimental

6.4.35. Preparação de J3 (188)

Numa *glovebox* sob atmosfera de N₂, foram introduzidos 0,345 g (0,980 mmol) de 4-bromo-5-fluoro-7-(2'-isobutil-[2,5'-bitiazol]-5-il)2,1,3-benzotiadiazol (**175**), 0,406 g (0,980 mmol) de (5'-hexil-[2,2'-bitiofen]-5-il)trimetilestanana, Pd(PPh₃)₄ (0,0250 g; 0,0201 mmol) e 3 mL de tolueno anidro em um tubo de microondas de 5 mL. O tubo foi selado com uma tampa de Teflon® e a mistura foi agitada e aquecida por três minutos a 120 °C, três minutos a 140 °C e 60 minutos a 175 °C, utilizando um reator microondas Biotage. O produto bruto foi vertido em 20 mL de clorofórmio e filtrado através de um *plug* de sílica:K₂CO₃ (9:1) utilizando CHCl₃ como eluente. Em seguida, o filtrado foi adicionado em 500 mL de água e a mistura heterogênea foi agitada por uma hora. Após extração dos orgânicos em água com clorofórmio e posterior lavagem da fase orgânica com água, secou-se a solução de CHCl₃ com sulfato de magnésio anidro e evaporou-se o solvente, o que conduziu a um óleo alaranjado final. A purificação deste óleo deu-se por meio de coluna cromatográfica de sílica-gel utilizando gradiente de hexanos:clorofórmio. O produto final obtido consistiu em 0,0476 g (11 %; 0,0541 mmol) de um sólido verde escuro identificado como sendo o composto o material **188**. A **Tabela 37** mostra o resultado da análise.

Parte experimental

<p style="text-align: center;">(188)</p>	Espectroscopia de RMN de ^1H (δ , CDCl_3/TMS , 200 MHz)	1,24 (<i>br m</i> , 6 H_a); 1,32 (<i>br m</i> , 16 H_{b-d}); 1,71 (<i>m</i> , 4 H_e); 2,88 (<i>t</i> , 4 H_f); 7,43 (<i>d</i> , 2 H_g); 7,88 (<i>d</i> , 2 H_h); 8,24 (<i>d</i> , 2 H_i); 8,45 (<i>t</i> , 2 H_j).
	Espectrofotometria de absorção no UV-VIS ($\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$)	Solução: 790; 356. Filme: 758; 371. Filme pós- <i>annealing</i> 2 min: 731; 384. Filme pós- <i>annealing</i> 4 min: 740; 384.
	Espectrometria de massas (dessorção de campo; pico do íon molecular, m/z)	Calculada: 882,1. Obtida: 882,1.
	Voltametria cíclica (V)	<i>Onset</i> oxidação = 0,41 vs. Fc/Fc^+ . <i>Onset</i> redução = - 0,75 vs. Fc/Fc^+ .

Tabela 37. Análise de J3 (**188**).

6.5. Desenvolvimento dos narizes eletrônicos

A **Figura 108** mostra uma fotografia do sistema de medidas desenvolvido em laboratório.

Figura 108. Fotografia do sistema de medidas.

A abertura e o fechamento das válvulas (V1, V2 E V3) foram controlados por um programa computacional que permite programar tempo de exposição, tempo de recuperação, número de exposições (ciclos de exposição/recuperação) e número de sensores utilizados. O programa computacional e a unidade de aquisição de dados foram desenvolvidos pelo colaborador Leonardo Ventura, do Instituto de Matemática e Estatística da USP. Essa unidade apresenta um microcontrolador conectado aos condutivímetros, que digitaliza o sinal registrado. Foram feitas 25 leituras por segundo para cada sensor, totalizando 100 leituras por segundo.

Parte experimental

Para a fabricação dos sensores, foram preparadas soluções poliméricas da seguinte maneira: 2,5 mg do polímero foram dissolvidos em 0,4 mL de clorofórmio. A essa solução foi adicionado 0,35 mL de uma solução de 20 mg de DBSA em 10 mL de CHCl_3 . Os sensores foram preparados por meio da deposição por *spin-coating* de finos filmes poliméricos sobre a superfície de eletrodos interdigitados. Foram utilizados 20 μL de solução polimérica na construção de cada sensor, sendo que a deposição foi feita na região interdigitada do eletrodo e em duas etapas de deposição de 10 μL cada.

As amostras de cedro-rosa e imbuia foram doadas pelo Prof. Dr. Gregório C. T. Ceccantini, do Departamento de Botânica do Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo (IB – USP). Já as amostras de angelim e perobinha foram fornecidas pela madeireira Madeiras Pinheiro Ltda.

As amostras de madeira, de mesma área e no formato de paralelepípedo, tiveram suas superfícies lixadas, para otimizar a liberação dos compostos químicos voláteis das espécies, e foram posteriormente introduzidas em frascos fechados, ficando em banho termostatizado a 25 °C durante cinco minutos antes do início dos ensaios.

As amostras de suor foram coletadas de um voluntário submetido a teste ergoespirométrico de 14 minutos. O teste foi realizado na presença de um médico e foram monitorados a frequência cardíaca e o $\text{V}_{\text{O}_2\text{máx}}$ (consumo máximo de oxigênio) do voluntário ao longo de todo o exercício. O voluntário ficou dois minutos em repouso antes e após o teste, o que caracterizou os períodos basal e de recuperação, respectivamente. Desde o nível basal até a recuperação, foram coletadas amostras de suor do indivíduo a cada dois minutos, totalizando nove amostras. As amostras foram coletadas em coletores de suor apropriados e mantidas em geladeira a 5 °C até a

Parte experimental

análise. Antes da realização das medidas, os filtros de suor foram mantidos em frasco seco e termostatizado a 35 °C por cinco minutos.

Parte experimental

6.6. Preparação dos dispositivos magnetorresistivos

Para a construção dos sensores planares, primeiramente, lâminas de vidro de aproximadamente 1 cm x 2 cm foram silanizadas por meio de imersão em solução de isopropanol:H₂O:3-(trimetóxisilil)-1-propanotiol (1:25:25) e subsequente imersão em isopropanol puro. Esse procedimento foi realizado três vezes.

O objetivo da silanização é tornar a superfície do vidro mais rugosa e aderente, permitindo, dessa forma, a melhor deposição de contatos metálicos e filmes orgânicos. Após silanização das lamínulas de vidro, foram depositados contatos de ouro, por meio de uma evaporadora de metais a baixa pressão, separados por uma distância de aproximadamente 45 µm. A espessura aproximada dos contatos depositados foi de 50 nm.

Paralelamente, foram preparadas soluções do polímero e dos oligômeros. De posse das soluções orgânicas e das lâminas de vidro providas de contatos de ouro, 20 µL de solução foram depositados sobre a ranhura que separa os contatos metálicos.

A deposição foi feita com auxílio de uma máscara metálica sobre a qual foi preso um fio de alumínio de espessura próxima de 45 µm para garantir a separação dos contatos.

Para a deposição metálica, colocou-se pequena quantidade de ouro em um cadinho de molibdênio e, no interior de uma máquina evaporadora, abaixou-se a pressão do sistema até cerca de $4,0 \times 10^{-5}$ Torr. Em seguida, foi aplicada corrente elétrica entre os polos de sustentação do cadinho. A magnitude da corrente foi

Parte experimental

aumentada até incandescência do molibdênio, o qual, por estar quente e a baixa pressão, permitiu a evaporação radial do ouro metálico, que foi depositado sobre o vidro acima posicionado.

As soluções dos compostos orgânicos foram feitas por meio da dissolução de 4,0 mg da espécie em 200 μL de tolueno destilado. Foram utilizados 20 μL de solução polimérica na construção de cada dispositivo, sendo que a deposição foi feita entre os contatos metálicos de Au e em duas etapas de deposição de 10 μL cada.

Apêndice 1

Referências bibliográficas

Capítulo 1

1. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29(5), 283-293.
2. Liu, C.; Jin, L. Q.; Lei, A. W. Transition-metal-catalyzed oxidative cross-coupling reactions. *Synlett* **2010**, 17, 2527-2536.
3. Pekel, Ö. Ö.; Erdik, E. Reactivity of mixed organozinc and mixed organocopper reagents: 6. Nickel-catalyzed coupling of methylarylzincs with primary alkyl halides; an atom-economic aryl-alkyl coupling. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52(52), 7087-7090.
4. Wessjohann, L. A.; Schmidt, G.; Schrekker, H. S. Reaction of secondary and tertiary aliphatic halides with aromatic aldehydes mediated by chromium(II): a selective cross-coupling of alkyl and ketyl radicals. *Tetrahedron* **2008**, 64(9), 2134-2142.
5. Phapale, V. B.; Cardenas, D. J. Nickel-catalysed Negishi cross-coupling reactions: scope and mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38(6), 1598-1607.
6. Seechurn, C. C. C. J.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, 51(21), 5062-5085.
7. Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem. Rev.* **1995**, 95(7), 2457-2483.
8. Scott, W. J.; Stille, J. K. Palladium-catalyzed coupling of vinyl triflates with organostannanes – synthetic and mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108(11), 3033-3040.

Apêndice 1

9. Sonogashira, K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp(2)-carbon halides. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653(1-2)(SI), 46-49.
10. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard-reagents with organic halides – catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94(12), 4374-4376.
11. Bao, Z. N.; Chan, W. K.; Yu, L. P. Exploration of the Stille coupling reaction for the syntheses of functional polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(50), 12426-12435.
12. Mochizuki, H.; Mizokuro, T.; Mo, X. L.; Yamamoto, N.; Hiraga, T. Multicolored luminescent device based on non-substituted PPV. *Thin Solid Films* **2006**, 499(1-2), 410-414.
13. Ahn, Y. H.; Kim, D. S.; Park, J. Y.; Park, Y. W.; Lee, C. H.; Hwang, D. H.; Zyung, T. Ultrafast photoluminescence of a highly luminescent PPV derivative. *Synthetic Met.* **1999**, 101(1-3), 242-243.
14. Blundell, S. J.; Pratt, F. L.; Marshall, I. M.; Husmann, A.; Hayes, W.; Martin, R. E.; Holmes, A. B. Muon-spin relaxation study of charge carrier dynamics in the conducting polymer PPV. *Synthetic Met.* **2001**, 119(1-3)(SI), 205-206.
15. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347(6293), 539-541.
16. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, 72(1), 55-66.
17. Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): synthesis, optical properties, and energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(10), 2244-2251.
18. Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. Chemical tuning of the electronic properties of poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(22), 10117-10124.

Apêndice 1

19. Son, S.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; Galvin, M. E. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(*p*-phenylene vinylene). *Science* **1995**, *269*(5222), 376-378.
20. Tillmann, H.; Horhold, H. H. Synthesis, optical and redox properties of novel segmented cyano-PPV derivatives. *Synthetic Met.* **1999**, *101*(1-3), 138-139.
21. Huang, X. O.; Wen, Y. H.; Zhou, F. T.; Chen, C.; Xu, D. C.; Xie, J. W. Organocatalytic and direct asymmetric vinylogous Michael addition of 3-cyano-4-methylcoumarins to alpha,beta-unsaturated ketones. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*(50), 6637-6640.
22. Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D.; Nguyen, L. H.; Neugebauer, H.; Sariciftci, S.; Aguirre, A.; Janssen, G.; Goovaerts, E. Low band gap donor-acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications. *Macromolecules* **2007**, *40*(1), 65-72.
23. Hoppe, H.; Egbe, D. A. M.; Muhlbacher, D.; Sariciftci, N. S. Photovoltaic action of conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells using novel PPE-PPV copolymers. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*(23), 3462-3467.
24. Inagi, S.; Hayashi, S.; Hosaka, K.; Fuchigami, T. Facile functionalization of a thiophene-fluorene alternating copolymer via electrochemical polymer reaction. *Macromolecules* **2009**, *42*(12), 3881-3883.
25. Liua, B.; Niub, Y.; Yua, W.; Caob, Y.; Huang, W. Application of alternating fluorene and thiophene copolymers in polymer light-emitting diodes. *Synthetic Met.* **2002**, *129*(2), 129-134.
26. Liu, B.; Yu, W.; Lai, Y.; Huang, W. Synthesis, characterization, and structure-property relationship of novel fluorene-thiophene-based conjugated copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33*(24), 8945-8952.
27. Song, H. Y.; Tong, H.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Wang, F. S. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole and fluorene as donor units. *Polymer* **2012**, *53*(22), 5103-5108.
28. Carbas, B. B.; Onal, A. M. New fluorene-xanthene-based hybrid electrochromic and fluorescent polymers via donor-acceptor approach. *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 38-44.

Apêndice 1

29. Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109*(11), 5868-5923.
30. Tsami, A.; Yang, X. H.; Galbrecht, F.; Farrell, T.; Li, H.; Adamczyk, S.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Neher, D.; Holder, E. Random fluorene copolymers with on-chain quinoxaline acceptor units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*(21), 4773-4785.
31. Kinder, L.; Kanicki, J.; Petroff, P. Structural ordering and enhanced carrier mobility in organic polymer thin film transistors. *Synth. Met.* **2004**, *146*(2), 181-185.
32. Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes) – synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* **1992**, *92*(4), 711-738.
33. Sato, M. A.; Morii, H. Nuclear-magnetic-resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene). *Macromolecules* **1991**, *24*(5), 1196-1200.
34. McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures – structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* **1993**, *58*(4), 904-912.
35. Heeney, M.; Zhang, W.; Crouch, D. J.; Chabinyc, M. L.; Gordeyev, S.; Hamilton, R.; Higgins, S. J.; McCulloch, I.; Skabara, P. J.; Sparrowe, D.; Tierney, S. Regioregular poly(3-hexyl) selenophene: a low band gap organic hole transporting polymer. *Chem. Commun.* **2007**, *47*, 5061-5063.
36. Ballantyne, A. M.; Chen, L. C.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Astuti, Y.; Maurano, A.; Shuttle, C. G.; Durrant, J. R.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I. Studies of highly regioregular poly(3-hexylselenophene) for photovoltaic applications. *Adv. Mater.* **2007**, *19*(24), 4544-4547.
37. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiency via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, *270*(5243), 1789-1791.
38. Ray, B.; Alam, M. A. Random vs regularized OPV: limits of performance gain of organic bulkheterojunction solar cells by morphology engineering. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *99*(SI), 204-212.
39. He, Z.; Zhong, C.; Huang, X.; Wong, W.; Wu, H.; Chen, L.; Su, S.; Cao, Y. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current

Apêndice 1

- density, and fill factor in polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2011**, 23(40), 4636-4643.
40. Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. Alternating polyfluorenes collect solar light in polymer photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42(11-SI), 1731-1739.
41. He, Y.; Li, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13(6), 1970-1983.
42. Kim, H. U.; Mi, D.; Kim, J.; Park, J. B.; Yoon, S. C.; Yoon, U. C.; Hwang, D. Carbazole-containing fullerene derivatives for P3HT-based bulk-heterojunction solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, 105, 6-14.
43. Lee, S.; Yeo, J.; Ji, Y.; Cho, C.; Kim, D.; Na, S.; Lee, B. H.; Lee, P. Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes. *Nanotechnology* **2012**, 23(34), 344013-344018.
44. Li, Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Accounts Chem. Res.* **2012**, 45(5), 723-733.
45. Krishnan, T. S.; Iyer, S. S. K. Reliability studies of P3HT: PCBM organic solar cells fabricated with calcium-aluminum and lithium fluoride-aluminium cathodes. *Int. J. Nanosci.* **2011**, 10(4-5), 803-807.
46. Paci, B.; Generosi, A.; Albertini, V. R.; Perfetti, P.; de Bettignies, R.; Sentein, C. Time-resolved morphological study of organic thin film solar cells based on calcium/aluminium cathode material. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 461(1-3), 77-81.
47. Schierhorn, M.; Boettcher, S. W.; Peet, J. H.; Matioli, E.; Bazan, G. C.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. CdSe nanorods dominate photocurrent of hybrid CdSe-P3HT photovoltaic cell. *ACS Nano* **2010**, 4(10), 6132-6136.
48. Tsoi, W. C.; Spencer, S. J.; Yang, L.; Ballantyne, A. M.; Nicholson, P. G.; Turnbull, A.; Shard, A. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J. S. Effect of crystallization on the electronic energy levels and thin film morphology of P3HT:PCBM blends. *Macromolecules* **2011**, 44(8), 2944-2952.

Apêndice 1

49. Saitoh, L.; Babu, R. R.; Kannappan, S.; Kojima, K.; Mizutani, T.; Ochiai, S. Performance of spray deposited poly [N-9"-hepta-decanyl-2,7-carbazole-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]/[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blend active layer based bulk heterojunction organic solar cell devices. *Thin Solid Films* **2012**, 520(7), 3111-3117.
50. Zhao, D. W.; Tang, W. H.; Ke, L.; Tan, S. T.; Sun, X. W. Efficient bulk heterojunction solar cells with poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*alt*-bithiophene] and 6.6-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester blends and their application in tandem cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2(3), 829-837.
51. Lee, A.; Kim, D.; Kim, K. H.; Choi, S. H.; Choi, K.; Jung, D. H. Elucidation of specific aspects of dielectric constants of conjugated organic compounds: a QSPR approach. *J. Mol. Model.* **2012**, 18(1), 251-256.
52. Hiralal, P.; Unalan, H. E.; Amaratunga, G. A. J. Nanowires for energy generation. *Nanotechnology* **2012**, 23(19), 194002-1940018.
53. Yan, H.; Zhu, Z.; Drees, M.; Yao, Y; Lu, S.; Facchetti, A.; Florez, B. Roll-to-roll manufacturing of organic photovoltaics. *SPIE Newsroom* **2010**, DOI: 10.1117/2.1201008.003195.
54. Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Xie, H.; Blom, P. W. M. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87(20), Article Number: 203502.
55. Heinamaki, A.; Guekos, G. Solar-cell short-circuit current dependence on the angle of the incident radiation. *Sol. Cells* **1987**, 20(1), 65-73.
56. Scharber, M.; Muhlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells; towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18(6), 789-794.
57. Servaites, J. D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: functional dependence of fill factor and external quantum efficiency. *Appl. Phys Lett.* **2009**, 95(16), Article Number: 163302.
58. <http://lasp.colorado.edu/~bagenal/3720/CLASS4/4Sunlight.html> (acessado em abr/2013).

Apêndice 1

59. Long, Y. B. Red and near-infrared absorption enhancement for low bandgap polymer solar cells by combining the optical microcavity and optical spacers. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2011**, 95(12), 3400-3407.
60. Davis, R. J.; Lloyd, M. T.; Ferreira, S. R.; Bruzek, M. J.; Watkins, S. E.; Lindell, L.; Sehati, P.; Fahlman, M.; Anthony, J. E.; Hsu, J. W. P. Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21(6), 1721-1729.
61. Abbas, M.; Tekin, N. Balanced charge carrier mobilities in bulk heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101(7), 73302-73305.
62. Guo, W.; Shen, L.; Liu, C.; Ruan, S.; Chen, W. Modelling of charge carrier mobility effect on organic bulk heterojunction solar cells. *Integr. Ferroelectr.* **2012**, 138(1), 38-43.
63. Baek, W.; Yang, H.; Yoon, T.; Kang, C. J.; Lee, H. H.; Kim, Y. Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2009**, 93(8), 1263-1267.
64. Park, C.; Fleetham, T. A.; Li, J.; Vogt, B. D. High performance bulk-heterojunction organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent processing. *Org. Electron.* **2011**, 12(9), 1465-1470.
65. Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F. G.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Muller, E.; Colsmann, A.; Scharfer, P.; Gerthsen, D.; Lemmer, U.; Barrena, E.; Schabel, W. Moving through the phase diagram: morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells. *ACS Nano* **2011**, 5(11), 8579-8590.
66. Zoombelt, A. P.; Leenen, M. A. M.; Fonrodona, M.; Nicolas, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. The influence of side chains on solubility and photovoltaic performance of dithiophene-thienopyrazine small band gap copolymers. *Polymer* **2009**, 50(19), 4564-4570.
67. Van Severen, I.; Breselge, M.; Fourier, S.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D. 2,5-Substituted PPV-derivatives with different polarities: the effect of side chain polarity on solubility, optical and electronic properties. *Macromol. Chem. Physic.* **2007**, 208(2), 196-206.

Apêndice 1

68. Rout, S.; Kumar, M. S. Study of structure, microstructure and giant magnetoresistance in nanogranular FeCuAg thin films with wide concentration range. *J. Alloy. Compd.* **2012**, *563*, 197-202.
69. Fan, Y. B.; Zhang, C. P.; Du, X. B.; Wen, G. H.; Ma, H. A.; Jia, X. P. Enhanced magnetoresistance in half-metallic CrO₂-TiO₂ composites. *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *335*, 105-108.
70. The Royal Swedish Academy of Sciences, Information for the public. The Nobel Prize in Physics, **2007**.
71. Dhakal, P.; Yoshino, H.; Oh, J. I.; Kikuchi, K.; Naughton, M. J. Multidimensional nature of molecular organic conductors revealed by angular magnetoresistance oscillations. *Synthetic Met.* **2012**, *162*(15-16), 1381-1385.
72. Kang, H.; Park, C. H.; Lim, J.; Lee, C.; Kang, W.; Yoon, C. S. Power law behavior of magnetoresistance in tris(8-hydroxyquinolino)aluminum-based organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2012**, *13*(6), 1012-1017.
73. Li, B.; Kao, C. Y.; Yoo, J. W.; Prigodin, V. N.; Epstein, A. J. Magnetoresistance in an all-organic-based spin valve. *Adv. Mater.* **2011**, *23*(30), 3382-3386.
74. Prezioso, M.; Riminucci, A.; Bergenti, I.; Graziosi, P.; Brunel, D.; Dediu, V. A. Electrically programmable magnetoresistance in multifunctional organic-based spin valve devices. *Adv. Mater.* **2011**, *23*(11), 1371-1375.
75. Veeraraghavan, G.; Nguyen, T. D.; Sheng, Y. G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M. An 8 x 8 pixel array pen-input OLED screen based on organic magnetoresistance. *IEEE T. Electron. Dev.* **2007**, *54*(6), 1571-1577.
76. Steiner, U. E.; Ulrich, T. Magnetic-field effects in chemical-kinetics and related phenomena. *Chem. Rev.* **1989**, *89*(1), 51-147.
77. Francis, T. L.; Mermer, O.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **2004**, *6*, Article Number: 185.
78. Mermer, Ö.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Sheng, Y.; Nguyen, D. T.; Wohlgenannt, M.; Kohler, A.; Al-Suti, M. K.; Khan, M. S. Large magnetoresistance in nonmagnetic pi-conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*(20), Article Number: 205202.

Apêndice 1

79. Wagemans, W.; Koopmans, B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*(5), 1029-1041.
80. Yusoff, A. R. B. M.; da Silva, W. J.; Serbena, J. P. M.; Meruvia, M. S.; Hummelgen, I. A. Very high magnetocurrent in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based bipolar charge injection devices. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*(25), Article Number: 253305.
81. Wang, F. J.; Bassler, H.; Vardeny, Z. V. Magnetic field effects in pi-conjugated polymer-fullerene blends: evidence for multiple components. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*(23), Article Number: 236805.
82. Bergeson, J. D.; Prigodin, V. N.; Lincoln, D. M.; Epstein, A. J. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*(6), Article Number: 067201.
83. Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Di Marco, P.; Fattori, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq(3)-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*(5-6), 710-715.
84. Nguyen, T. D.; Sheng, Y.; Rybicki, J.; Wohlgenannt, M. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*(23), Article Number: 235209.
85. Desai, P.; Shakya, P.; Kreouzis, T.; Gillin, W. P. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*(23), Article Number: 235202.
86. Wagemans, W.; Engelen, W. J.; Bloom, F. L.; Koopmans, B. Separating photocurrent and injected current contributions to the organic magnetoresistance. *Synthetic Met.* **2010**, *160*(3-4) (SI), 266-270.
87. Mermer, O.; Veeraraghavan, G.; Francis, T. L.; Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Commun.* **2005**, *134*(9), 631-636.
88. Sheng, Y.; Nguyen, T. D.; Veeraraghavan, G.; Mermer, O.; Wohlgenannt, M.; Qiu, S.; Scherf, U. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*(4), Article Number: 045213.

Apêndice 1

89. Bloom, F. L.; Wagemans, W.; Kemerink, M.; Koopmans, B. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*(26), Article Number: 263302.
90. Nguyen, T. D.; Sheng, Y. G.; Rybicki, J.; Veeraraghavan, G.; Wohlgenannt, M. Magnetoresistance in pi-conjugated organic sandwich devices with varying hyperfine and spin-orbit coupling strengths, and varying dopant concentrations. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*(19), 1995-2001.
91. Gardon, M.; Guilemany, J. M. A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors. *J. Mater. Sci. – Mater. El.* **2013**, *24*(5), 1410-1421.
92. Wang, C. X.; Yin, L. W.; Zhang, L. Y.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors* **2010**, *10*(3), 2088-2106.
93. Li, R. W. C.; Carvalho, L. R. F.; Ventura, L.; Gruber, J. Low cost selective sensor for carbonyl compounds in air based on a novel conductive poly(*p*-xylylene) derivative. *Mat. Sci. Eng. C – Bio. S.* **2009**, *29*(2), 426-429.
94. Peres, L. O.; Gruber, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. *Mat. Sci. Eng. C – Bio. S.* **2007**, *27*(1), 67-69.
95. Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixao, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J. Identification of four wood species by an electronic nose and by LIBS. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *2012*, Article Number: 563939.
96. Peres, L. O.; Li, R. W. C.; Yamauchi, E. Y.; Lippi, R.; Gruber, J. Conductive polymer gas sensor for quantitative detection of methanol in Brazilian sugar-cane spirit. *Food Chem.* **2012**, *130*(4), 1105-1107.
97. Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; Lippi, R.; Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J. Measuring air pressure with a polymeric gas sensor. *Quim. Nova* **2010**, *33*(10), 2272-2273.
98. Brook, T. E.; Narayanaswamy, R. Polymeric films in optical gas sensors. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **1998**, *51*, 77-83.

Apêndice 1

99. Benvenho, A. R. V.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Polymeric electronic gas sensor for determining alcohol content in automotive fuels. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2009**, *136*, 173–176.
100. Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J.; Kawano, Y.; Carvalho, L. R. F. A selective conductive polymer-based sensor for volatile halogenated organic compounds (VHOC). *Sens. Actuat. B – Chem.* **2008**, *131*(2), 646-651.
101. Buhlmann, K.; Schlatt, B.; Cammann, K.; Shulga, A. Plasticised polymeric electrolytes: new extremely versatile receptor materials for gas sensors (VOC monitoring) and electronic noses (odour identification : discrimination). *Sensor. Actuat. B – Chem.* **1998**, *49*, 156–165.
102. Kondratowicz, B.; Narayanaswamy, R.; Persaud, K. C. An investigation into the use of electrochromic polymers in optical fibre gas sensors. *Sens. Actuat. B – Chem.* **2001**, *74*(1-3), 138-144.
103. Ong, P. L.; Levitsky, I. A. Fluorescent gas sensors based on nanoporous optical resonators (microcavities) infiltrated with sensory emissive polymers. *IEEE Sens. J.* **2011**, *11*(11), 2947-2951.

Capítulo 2

Capítulo 3

104. Saikia, G.; Iyer, P. K. Facile C-H alkylation in water: enabling defect-free materials for optoelectronic devices. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*(8), 2714-2717.
105. Wen, S. P.; Pei, J. N.; Zhou, Y. H.; Li, P. F.; Xue, L. L.; Li, Y. W.; Xu, B.; Tian, W. J. Synthesis of 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole-based copolymers and their photovoltaic applications. *Macromolecules* **2009**, *42*(14), 4977-4984.
106. Shao, P.; Li, Z.; Luo, J.; Wang, H.; Qin, J. A convenient synthetic route to 2,5-dialkoxyterephthalaldehyde. *Synth. Commun.* **2005**, *35*(1), 49-53.
107. Johnson, C. R.; Phillips, W. G. Reactions of alkoxysulfonium salts with alkoxides. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*(6), 1926-1931.

Apêndice 1

108. Kornblum, N.; Jones, W. J.; Anderson, G. J. A new and selective method of oxidation – the conversion of alkyl halides and alkyl tosylates to aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*(15), 4113-4114.
109. Khuddus, M. A.; Swern, D. Alkoxysulfonium salts from dimethyl sulfide and epoxides – preparation, characterization, reactions, and mechanistic studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*(25), 8393-8402.
110. van der Made, A. W.; van der Made, R. H. A convenient procedure for bromomethylation of aromatic compounds. Selective mono-, bis-, or trisbromomethylation. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*(5), 1262-1263.
111. Houben-Weyl. *Methoden der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1994; pp. 170-181.
112. Luzzati, P. V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 193-200.
113. Baeke, J. K.; De Borger, R.; Lemièrre, F.; Van Alsenoy, C.; Blockhuys, F. Self-doping PPV oligomers – electrochemistry and structure of the self-doped systems. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*(10), 925-932.
114. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig reaction as a polymerization method. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*(17), 4669-4671.
115. Schossler, M. The stereochemistry of Wittig reaction. In *Topics in Stereochemistry*; Eliel, E. L., Allinger, N. L., Eds.; Wiley & Sons: New York, 1970; Vol. 5, pp. 1-30.
116. Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. *Synthetic Met.* **1998**, *96*(3), 177-189.
117. Wang, T. L.; Yang, C. H.; Shieh, Y. T.; Chen, Y. C.; Ho, T. H.; Chen, C. H. An extremely low bandgap donor-acceptor copolymer for panchromatic solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *107*, 298-306.
118. Liu, Y.; Du, X. Y.; Xiao, Z.; Cao, J. M.; Tan, S. T.; Zuo, Q. Q.; Ding, L. M. Solution processable low bandgap small molecule donors with naphthalene end-groups for organic solar cells. *Synthetic Met.* **2012**, *162*(17-18), 1665-1671.

Apêndice 1

119. Hong, Y.; Kanicki, J. Opto-electronic properties of poly(fluorene) co-polymer red light-emitting devices on flexible plastic substrate. *IEEE T. Electron. Dev.* **2004**, *51*(10), 1562-1569.
120. Du, C.; Li, C. H.; Li, W. W.; Chen, X.; Bo, Z. S.; Veit, C.; Ma, Z. F.; Wuerfel, U.; Zhu, H. F.; Hu, W. P.; Zhang, F. L. 9-Alkylidene-9H-fluorene-containing polymer for high-efficiency polymer solar cells. *Macromolecules* **2011**, *44*(19), 7617-7624.
121. No, I. J.; Shin, P. K.; Kannappan, S.; Palanisamy, K.; Ochiai, S. Performance of bulk heterojunction solar cells fabricated using spray-deposited poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]/[6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester blend active layers. *Int. J. Photoenergy* **2013**, Article Number: 202467.
122. Zhou, W. P.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L. J.; Tan, S. T. Low band gap copolymers consisting of porphyrins, thiophenes, and 2,1,3-benzothiadiazole moieties for bulk heterojunction solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*(12), 2685-2692.
123. Cevik, E.; Ilcali, D.; Egbe, D. A. M.; Gunes, S. Bulk heterojunction and inverted type solar cells using a CN-PPV derivative. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *98*, 94-124.
124. de Freitas, J. N.; Pivrikas, A.; Nowacki, B.; Akcelrud, L. C.; Sariciftci, N. S.; Nogueira, A. F. Investigation of new PPV-type polymeric materials containing fluorene and thiophene units and their application in organic solar cells. *Synthetic. Met.* **2010**, *160*(15-16), 1654-1661.
125. Zhou, E. J.; Cong, J. Z.; Yamakawa, S.; Wei, Q. S.; Nakamura, M.; Tajima, K.; Yang, C. H.; Hashimoto, K. Synthesis of thieno[3,4-b]pyrazine-based and 2,1,3-benzothiadiazole-based donor-acceptor copolymers and their application in photovoltaic devices. *Macromolecules* **2010**, *43*(6), 2873-2879.
126. Song, H. Y.; Tong, H.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Wang, F. S. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole and fluorene as donor units. *Polymer* **2012**, *53*(22), 5103-5108.
127. Wang, T. L.; Yeh, A. C.; Yang, C. H.; Shieh, Y. T.; Chen, W. J.; Ho, T. H. Synthesis and photovoltaic properties of a low bandgap donor-acceptor alternating

Apêndice 1

- copolymer with benzothiadiazole unit. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2011**, 95(12), 3295-3302.
128. Cimrova, V.; Kminek, I.; Pavlackova, P.; Vyprachticky, D. Low-bandgap donor-acceptor copolymers with 4,6-bis(3'-(2-ethylhexyl)thien-2'-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazole: synthesis, optical, electrochemical, and photovoltaic properties. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, 49(15), 3426-3436.
129. Deng, D.; Gu, L. Synthesis and characterization of cyclopentadithiophene-based low bandgap copolymers for all-polymer solar cells. *J. Mater. Sci. – Mater. El.* **2013**, 24(2), 507-513.
130. Kim, B.; Yeom, H. R.; Yun, M. H.; Kim, J. Y.; Yang, C. A selenophene analogue of PCDTBT: selective fine-tuning of LUMO to lower of the bandgap for efficient polymer solar cells. *Macromolecules* **2012**, 45(21), 8658-8664.
131. van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Mat. Sci. Eng. R* **2001**, 32(1), 1-40.
132. Brocks, G.; Tol, A. A theoretical study of polysquaraines. *Synthetic Met.* **1996**, 76(1-3), 213-216.
133. Bian, L. Y.; Zhu, E. W.; Tang, J.; Tang, W. H.; Zhang, F. J. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37(9), 1292-1331.
134. Subbiah, J.; Choudhury, K. R.; Ellinger, S.; Reynolds, J. R.; So, F. Color tunable pi-conjugated polymers for solar-cell applications: engineering of bandgap, interface, and charge transport properties. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **2010**, 16(6), 1792-1800.
135. Gourley, K. D.; Lillya, C. P.; Reynolds, J. R.; Chien, J. C. W. Electrically conducting polymers – AsF₅-doped poly(phenylenevinylene) and its analogs. *Macromolecules* **1984**, 17(5), 1025-1033.
136. Barashkov, N. N.; Guerrero, D. J.; Olivos, H. J.; Ferraris, J. P. Synthesis and optical properties of oligo- and poly(2,5-dialkoxy-1,4-para-phenylenevinylene)s. *Synthetic Met.* **1995**, 75(2), 153-160.

Apêndice 1

137. Yang, Z.; Geise, H. J. Electrical-conductivity of iodine-doped poly(para-phenylene vinylene) model compounds blended with polystyrene. *Synthetic Met.* **1992**, *47*(1), 95-104.
138. Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*(11), 1389-1410.
139. Ashraf, R. S.; Klemm, E. Synthesis and properties of poly(heteroaryleneethynylene)s consisting of electron-accepting benzothiadiazole/quinoxaline units and electron-donating alkyl thiophene units. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*(24), 6445-6454.
140. Hou, J.; Chen, H.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(48), 16144-16145.
141. Atkins, P. W. *The elements of physical chemistry*, Eds.; Oxford University Press: New York, 1992; pp. 448.
142. Atkins, P. W. *The elements of physical chemistry*, Eds.; Oxford University Press: New York, 1992; pp. 449.
143. Patil, A. V.; Lee, W. H.; Kim, K.; Lee, Y. S.; Kang, I. N.; Lee, S. H. Synthesis and characterization of dithienothiophene/benzothiadiazole based low band gap donor-acceptor copolymers for bulk hetero junction photovoltaic cells. *Synthetic Met.* **2011**, *161*(17-18), 1838-1844.
144. Zhou, E. J.; Nakamura, M.; Nishizawa, T.; Zhang, Y.; Wei, Q.; Tajima, K.; Yang, C. H.; Hashimoto, K. Synthesis and photovoltaic properties of a novel low band gap polymer based on N-substituted dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole. *Macromolecules* **2008**, *41*(22), 8302-8305.
145. Wu, T.; Chen, Y. New poly(p-phenylenevinylene) derivative containing 2,5-diphenyl-1,4-phenylene and 2,5-didodecyloxy-1,4-phenylene moieties. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2003**, *41*(10), 1444-1448.

Apêndice 1

146. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73(17), 2453-2455.
147. Du, J.; Fang, Q.; Chen, X.; Ren, S.; Cao, A.; Xu, B. Synthesis and properties of poly(arylenevinylene)s comprising of an electron-donating carbazole unit and electron-accepting 2,1,3-benzothiadiazole (or fluorene) unit in the main chain. *Polymer* **2005**, 46(25), 11927-11933.
148. Yoon, K.; Park, J. S.; Lee, S.; Song, M.; Shin, I. A.; Lee, J. W.; Gal, Y.; Jin, S. Synthesis and characterization of fluorene-based copolymers containing benzothiadiazole derivative for light-emitting diodes applications. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, 46(20), 6762-6769.
149. Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W.; Chen, J. Nickel(II) complexes bearing phosphinooxazoline ligands: synthesis, structures and their ethylene oligomerization behaviors. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690(17), 3918-3928.
150. Marvel, C. S.; Johnston, H. W.; Meier, J. W.; Mastin, T. W.; Whitson, J.; Himel, C. M. The dissociation of hexaarylethanes. XVI. Alkyl and halogen derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 914-918.
151. Suzuki, A. Organoboron compounds in new synthetic reactions. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57(12), 1749-1758.
152. Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Cross-coupling reaction of alkyl- or arylboronic acid esters with organic halides induced by thallium(I) salts and palladium-catalyst. *Chem. Lett.* **1989**, 18(8), 1405-1408.
153. Pizey, J. S. *Synthetic Reagents*, Eds.; v. 6, Halsted Press: New York, 1985; pp. 164.
154. Uhlig, F. Polyphosphorsäure - ein neues Cyclisierungsmittel in der präparativen organischen Chemie. *Angew. Chem. – Ger. Edit.* **1954**, 66(15), 435-436.
155. Gruber, J.; Li, R. W. C.; Aguiar, L. H. J. M. C.; Benvenho, A. R. V.; Lessmann, R.; Hummelgen, I. A. A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15(4), 517-522.

Apêndice 1

156. Hicks, L. D.; Han, J. K.; Fry, A. J. Hypophosphorous acid-iodine: a novel reducing system. Part 1: reduction of diaryl ketones to diaryl methylene derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41(41), 7817-7820.
157. Dauben, H. J. N-bromosuccinimide. 1. Allylic bromination, a general survey of reaction variables. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81(18), 4863-4873.
158. Adam, J.; Gosselain, P. A.; Goldfinger, P. Laws of addition and substitution in atomic reactions of halogens. *Nature* **1953**, 171(4355), 704-705.
159. Walling, C.; Rieger, A. L.; Tanner, D. D. Positive halogen compounds. 8. Structure and reactivity in N-bromosuccinimide brominations. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(20), 3129-3134.
160. Day, J. C.; Lindstro, M. J.; Skell, P. S. Succinimidyl radical as a chain carrier – mechanism of allylic bromination. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96(17), 5616-5617.
161. Wang, S. T.; Hong, W.; Ren, S. D.; Li, J.; Wang, M.; Gao, X. K.; Li, H. X. New ladder-type conjugated polymer with broad absorption, high thermal stability, and low band gap. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2012**, 50(20), 4272-4276.
162. Liu, Y.; Wang, H. F.; Dong, H. L.; Tan, J. H.; Hu, W. P.; Zhan, X. W. Synthesis of a conjugated polymer with broad absorption and its application in high-performance phototransistors. *Macromolecules* **2012**, 45(3), 1296-1302.
163. Yang, C.; Song, H. S.; Liu, D. B. Pure blue light-emitting fluorene-based conjugated polymer with excellent thermal, photophysical, and electroluminescent properties. *J. Mater. Chem.* **2013**, 48(19), 6719-6727.
164. Liu, J.; Chen, L.; Shao, S. Y.; Xie, Z. Y.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. Highly efficient red electroluminescent polymers with dopant/host system and molecular dispersion feature: polyfluorene as the host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as the red dopant. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18(3), 319-327.
165. Luo, J.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Hou, Q. O. High-efficiency red light-emitting diodes based on polyfluorene copolymers with extremely low content of 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole-comparative studies of intrachain and interchain interaction. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87(26), Número do Artigo: 261103.

Apêndice 1

166. Huang, J.; Xu, Y. S.; Hou, Q.; Yang, W.; Yuan, M.; Cao, Y. Novel red electroluminescent polymers derived from carbazole and 4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23(12), 709-712.
167. Lee, P. I.; Hsu, S. L. C.; Lee, R. F. White-light-emitting diodes from single polymer systems based on polyfluorene copolymers end-capped with a dye. *Polymer* **2007**, 48(1), 110-115.
168. Liu, J.; Guo, X.; Bu, L. J.; Xie, Z. Y.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: Polyfluorene as blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivatives as orange dopants on the side chain. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17(12), 1917-1925.
169. *Electronic Noses*; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N., Ed.; Oxford Science Publications: Nova York, 1999.
170. Herberger, S.; Herold, M.; Ulmer, H.; Burdack-Freitag, A.; Mayer, F. Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS. *Build. Environ.* **2010**, 45(11), 2430-2439.
171. Bai, H.; Shi, G. Q. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors* **2007**, 7(3), 267-307.
172. Do, J. S.; Wang, S. H. On the sensitivity of conductimetric acetone gas sensor based on polypyrrole and polyaniline conducting polymers. *Sens. Actuat. B – Chem.* **2013**, 185, 39-46.
173. Garcia-Gonzalez, D. L.; Aparicio, R. Coupling MOS sensors and gas chromatography to interpret the sensor responses to complex food aroma: application to virgin olive oil. *Food Chem.* **2010**, 120(2), 572-579.
174. Nozdrya, D. A.; Litvinov, A. V.; Nikolaev, I. N. A portable ammonia gas analyzer in the 0.02-10(4) ppm range based on an mos sensor. *Meas. Tech+.* **2007**, 50(6), 690-693.
175. <http://dimreduction.incubadora.fapesp.br/portal> (acessado em set/2013)
176. www.iucnredlist.org (acessado em setembro/2013).
177. IAWA Committee

Apêndice 1

178. Pastore, T. C. M.; Braga, J. W. B.; Coradin, V. T. R.; Magalhaes, W. L. E.; Okino, E. Y. A.; Camargos, J. A. A.; de Muniz, G. I. B.; Bressan, O. A.; Davrieux, F. *Holzforschung* **2011**, 65(1), 73-80.
179. Cabral, E. C.; Simas, R. C.; Santos, V. G.; Queiroga, C. L.; da Cunha, V. S.; de Sa, G. F.; Darodad, R. J.; Eberlin, M. N. *J. Mass. Spectrom.* **2012**, 47(1), 1-6
180. Ponzoni, A.; Depari, A.; Falasconi, M.; Comini, E.; Flammini, A.; Marioli, D.; Taroni, A.; Sberveglieri, G. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2008**, 130(1), 100-104.
181. Zampolli, S.; Elmi, I.; Ahmed, F.; Passini, M.; Cardinali, G. C.; Nicoletti, S.; Dori, L. *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2008**, 101(1-2), 39-46.
182. Lee, M. M. S.; Keerthi, S. S.; Ong, C. J.; DeCoste, D. An efficient method for computing leave-one-out error in support vector machines with Gaussian kernels. *IEEE T. Neural Networ.* **2004**, 15(3), 750-757.
183. Zhang, T. Leave-one-out bounds for kernel methods. *Neural Comput.* **2003**, 15(6), 1397-1437.
184. Goss, C. A., Charych, D. H., Majda, M. Application of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 85-88.
185. Toniolo, R., Hümmelgen, I. A. Simple and fast organic device encapsulation using polyisobutene. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 311-314.
186. Lin, Y.; Ye, T. L.; Chen, Y.; Ma, D. G.; Chen, Z. K.; Dai, Y. F.; Li, Y. X. Blue-light-emitting polyfluorene functionalized with triphenylamine and cyanophenylfluorene bipolar side chains. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, 48(24), 5930-5937.
187. Chen, L.; Li, P. C.; Cheng, Y. X.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. White electroluminescence from star-like single polymer systems: 2,1,3-benzothiadiazole derivatives dopant as orange cores and polufluorene host as six blue arms. *Adv. Mater.* **2011**, 23(26), 2986-2990.
188. Meruvia M. S.; Freire J. A.; Hümmelgen I. A.; Gruber J., Graeff C. F.O. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Org. Electron.* **2007**, 8(6), 695-701.

Apêndice 1

189. Cumming, W.; Gaudiana, R. A.; Hutchinson, K.; Kolb, E.; Ingwall, R.; Mehta, P.; Minns, R. A.; Petersen, C. P.; Waldman, D. Control of chromophore length in electroluminescent polymers. Part II. Mainchain polymers. *J. M. S. - Pure Appl.Chem.* **1996**, A33(9), 1301-1316.
190. van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. J.; Brouwer, H. J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem.Phys.* **1999**, 241(1), 139-154.
191. Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T. Q. Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells. *Chem. Mater.* **2011**, 23(3), 470-482.
192. van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C. Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, 24(27), 3646-3649.
193. Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Adv. Mater.* **2013**, 25(17), 2397-2402.
194. Takacs, C. J.; Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X. F.; Wen, W.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solar cell efficiency, self-assembly, and dipole-dipole interactions of isomorphic narrow-band-gap molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(40), 16597-16606.
195. Benmansour, H.; Shioya, T.; Sato, Y.; Bazan, G. C. Anthracene-containing binaphthol chromophores for light-emitting diode (LED) fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13(11), 883-886.
196. Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat. Mater.* **2012**, 11(1), 44-48.
197. Henson, Z. B.; Welch, G. C.; van der Poll, T.; Bazan, G. C. Pyridalthiadiazole-based narrow band gap chromophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(8), 3766-3779.
198. Tambaraa, K.; Pantos, G. D. Supramolecular chemistry of donor-acceptor interactions. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2012**, 108, 186-201.

Apêndice 1

199. Martini, F.; Borsacchi, S.; Spera, S.; Carbonera, C.; Cominetti, A.; Geppi, M. P3HT/PCBM photoactive materials for solar cells: morphology and dynamics by means of solid-state NMR. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 131-139.
200. Lan, S.; Sun, J. Y.; Lin, C. F. Influence of mixed solvent on the morphology of the P3HT:indene-C60 bisadduct (ICBA) blend film and the performance of inverted polymer solar cells. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 26-31.
201. Yun, D. Q.; Feng, W.; Wu, H. C.; Yoshino, K. Efficient conjugated polymer-ZnSe and -PbSe nanocrystals hybrid photovoltaic cells through full solar spectrum utilization. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2009**, *93*, 1208-1213.
202. Lee, Y.; Jo, W. H. Fine-tuning of molecular energy level of alternating copolymers on the basis of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline derivatives for polymer photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8379-8386.
203. Price, S. C.; Stuart, A. C.; You, W. Polycyclic aromatics with flanking thiophenes: tuning energy level and band gap of conjugated polymers for bulk heterojunction photovoltaics. *Macromolecules* **2010**, *43*, 797-804.
204. Peet, J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. "Plastic" solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42*, 1700-1708.
205. Vivi, F.; Akrajas, A. U.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. Study phase separation of donor: acceptor in inkjet printed thin films of bulk heterojunction organic solar cells using AFM phase imaging. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *364*, 465-469.
206. Liang, Y. Y.; Xu, Z.; Xia, J. B.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 135-138.
207. Liang, Y. Y.; Feng, D. Q.; Wu, Y.; Tsai, S. T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. P. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792-7799.
208. www.1-material.com (acessado em 05/março/2013).
209. Du, H. L.; Deng, Z. B.; Lu, Z. Y.; Chen, Z.; Zou, Y.; Yin, Y. H.; Xu, D. H.; Wang, Y. S. The effect of small-molecule electron transporting materials on the performance of polymer solar cells. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4357-4360.

Apêndice 1

210. Bian, L. Y.; Zhu, E. W.; Tang, J.; Tang, W. H.; Zhang, F. J. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1292-1331.
211. Li, Y. F. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption. *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 723-733.
212. Zalar, P.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q. Color tuning in polymer light-emitting diodes with Lewis acids. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 7495-7498.
213. Minnaert, B.; Veelaert, P. Guidelines for the bandgap combinations and absorption windows for organic tandem and triple-junction solar cells. *Materials* **2012**, *5*, 1933-1953.
214. Kularatne, R. S.; Magurudeniya, H. D.; Sista, P.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. Donor-acceptor semiconducting polymers for organic solar cells. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 743-768.
215. Gallagher, W. P.; Terstiege, I.; Maleczka, R. E. Stille couplings catalytic in tin: the "Sn-O" approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3194-3204.

Capítulo 4

Capítulo 5

Capítulo 6

216. Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Longman Group UK Limited: Londres, 1989; pp. 399-400.
217. The Merck Index, 14th ed.; Merck & Co., Inc: Rahway, 2006; pp. 295.
218. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 68.
219. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 284.

Apêndice 1

220. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 164.
221. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 174.
222. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 68.
223. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 105.
224. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals; Pergamon Press: Oxford, 1988; pp. 95.
225. Cashmore, A. E.; McCombie, H.; Scarborough, H. A. The velocity of reaction in mixed solvents. Part II. The velocity of saponification of the ethyl esters of some monosubstituted benzoic acids. *J. Chem. Soc.* **1922**, 121(1), 243-253.
226. Kabalka, G. W.; Sastry, U.; Sastry, K. A. R. Synthesis of arylboronic acids via the reaction of borane with arylmagnesium halides. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259(3), 269-274.
227. Fu, J.; Zhao, B.; Sharp, M. J.; Snieckus, V. Remote aromatic metalation. An anionic Friedel-Crafts equivalent for the regioselective synthesis of condensed from biaryl and *m*-teraryl 2-amides. *J. Org. Chem.* **1991**, 56(5), 1683-1685.
228. Pesin, V. G.; D'yachenko, E. K. Chloromethylation of benzo-2,1,3-thiadiazole and its derivatives. *J. Org. Chem. USSR* **1964**, 34(7), 1272-1276.
229. van Hutten, P. F.; Krasnikov, H. -J.; Brouwer, H. -J.; Hadziionnou, G. Excimer luminescence from single crystals and films of a cyano-substituted phenylene-vinylene model compound. *Chem. Phys.* **1999**, 241(1), 139-154.
230. Steuerman, D. W.; Star, A.; Narizzano, R.; Choi, H.; Ries, R. S.; Nicolini, C.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. Interactions between conjugated polymers and single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106(12), 3124-3130.
231. Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Nat. Chem.* **2009**, 1(8), 657-661.

Apêndice 2

Fórmulas estruturais das espécies preparadas

(58)

(59)

(60)

(61)

(62)

(63)

(64)

(65)

Apêndice 2

Apêndice 2

Apêndice 3

Curriculum Vitae

Nome: Juliana Ribeiro Cordeiro

Local e data de nascimento: Santos em 07 de junho de 1984.

Educação:

- Centro Cultural Brasil – Estados Unidos, 1995-2001 (Competência em língua inglesa).
- Colégio Objetivo, Santos, 1999-2001 (Ensino médio).
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003-2007 (Bacharelado em química).
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008-2010 (Mestrado em química orgânica).
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010-2014 (Doutorado em química orgânica).
- Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, Santa Bárbara, 2012-2012 (Período de doutorado sanduíche em química orgânica).

Idiomas:

- Inglês avançado.

Bolsas:

- Bolsista de mestrado CNPq: março de 2008 a fevereiro de 2010.
- Bolsista de doutorado CNPq: março de 2010 a fevereiro de 2014.
- Bolsista de doutorado sanduíche CAPES: junho de 2012 a dezembro de 2012.

Apêndice 3

Ocupação atual:

- Professora de química geral no Instituto Mauá de Tecnologia.
- Professora de língua inglesa na Flextime Idiomas.

Patentes:

- Gruber, J. ; Cordeiro, J. R.; Takahashi, E. S.; Li, R. W. C.; Ceccantini, G. C. T.; Ventura, L.; Cesar Jr, R. M.; Rehder, G. Compostos poliméricos eletricamente condutores para sensores de gases que identificam espécies de madeira. 2010, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI10033904, data de depósito: 02/09/2010, título: "Compostos poliméricos eletricamente condutores para sensores de gases que identificam espécies de madeira", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Artigos publicados:

- Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; Lippi, R.; Li, R. W. C.; Ventura, L.; Gruber, J. Measuring air pressure with a polymeric gas sensor. *Quim. Nova* **2010**, 33(10), 2272-2273.
- Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixao, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J. Identification of four wood species by an electronic nose and by LIBS. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 2012, Article Number: 563939.

Textos em revistas:

- Cordeiro, J. R.; Gruber, J. Nariz eletrônico para madeira. *Ciência Hoje*, Rio de Janeiro, p. 56, 01 maio 2012.

Prêmios:

- Olimpíada USP de Inovação, Agência USP de Inovação. 2011. Identificação de madeiras por meio de um nariz eletrônico polimérico.

Apêndice 3

Palestras e seminários:

- Cordeiro, J. R. Synthesis of organic semiconducting materials for magnetoresistive devices and electronic noses. 2013. (Seminário apresentado no “1st USP/UCSB Workshop on Organic Conducting and Semiconducting Materials: Design, Synthesis and Applications”, University of California – Santa Barbara, UCSB, Califórnia, Estados Unidos).
- Cordeiro, J. R.; Gruber, J. A polymer-based electronic nose for distinguishing different species of wood. 2012. (Seminário apresentado na University of Minnesota, Minnesota, Estados Unidos).
- Cordeiro, J. R.; Gruber, J. A polymer-based electronic nose for distinguishing different species of wood. 2012. (Palestra apresentada na 3M, Minnesota, Estados Unidos).
- Cordeiro, J. R. Resolução Cinética Dinâmica de Atropoisômeros. 2011. (Seminário apresentado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, IQ-USP, São Paulo, Brasil).
- Cordeiro, J. R.; Ventura, L.; Ceccantini, G. C. T.; Camilo, F. F.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Identificação de Mogno e Cedro por Meio de Nariz Eletrônico Polimérico. 2010. (Apresentação de trabalho no V Encontro Nacional de Química Ambiental, São Paulo, Brasil).

Comunicações em congressos:

- Tavares, A. C. B.; Rodrigues, R.; Cordeiro, J. R.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Hummelgen, I. A.; Meruvia, M. S. Magnetocurrent investigation in fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivatives. Em: Progress in applied surface, interface and thin film science, 2012, Florence. Book of Abstracts, 2012.
- Cordeiro, J. R.; Lobo, F.; Li, R. W. C.; Forjaz, C.; Gruber, J. Desenvolvimento de um nariz eletrônico, baseado em polímeros condutores, para estudo da fisiologia do exercício, via suor. Em: 35ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindoia. Livro de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2012.

Apêndice 3

- Cordeiro, J. R.; Simoes, G. C.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Synthesis and characterization of novel 2,1,3-benzothiadiazole and fluorene based oligomers. Em: 7th International symposium on advanced materials and nanostructures, 2012, Sorocaba. Book of Abstracts, 2012.
- Cunha, B. B.; Meruvia, M. S.; Cordeiro, J. R.; Li, R. W. C.; Gruber, J.; Hummelgen, I. A. Magnetocurrent in an oligo-fluorene derivative. Em: XI Brazilian MRS meeting, 2012, Florianópolis. Program Book, 2012.
- Meruvia, M. S.; Batista, A. C.; Rodrigues, R.; Li, R. W. C.; Cordeiro, J. R.; Gruber, J.; Hummelgen, I. A. Magnetic field dependent charge transport in a new fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivative. Em: XI Brazilian MRS meeting, 2012, Florianópolis. Program Book, 2012.
- Semeano, A. T. S.; Vieira, B. R.; Medrado, B. F.; Cordeiro, J. R.; Li, R. W. C.; Roque, A. C. A.; Hussain, A.; Gruber, J. Flaxseed classification by means of a low-cost conducting polymer electronic nose. Em: IX Brazilian meeting on chemistry of food and beverages, 2012, Araraquara. Book of Abstracts, 2012.
- Cordeiro, J. R.; Simoes, G. C.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Síntese e caracterização de um polímero conjugado inédito derivado de 2,1,3-benzotiadiazol e fluoreno. Em: 34^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. CD de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.
- Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Vacuômetro: uma aplicação inédita para sensores de gases poliméricos. Em: 33^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Águas de Lindoia. CD de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.
- Vieira, B. R.; Lippi, R.; Cordeiro, J. R.; Gruber, J. Síntese de um polímero conjugado inédito do tipo doador-receptor. Em: 19^o Simpósio internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2011, São Carlos. CD de Resumos, 2011.
- Cordeiro, J. R.; Takahashi, E. S.; Ceccantini, G. C. T.; Rehder, G.; Li, R. W. C.; Camilo, F. F.; Gruber, J. Aplicação de nariz eletrônico polimérico na identificação de madeiras do mesmo gênero: canela-preta e imbuia. Em: 33^a

Apêndice 3

Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia. CD de Resumos. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2010.

- Cordeiro, J. R.; Lippi, R.; Gruber, J.; Takahashi, E. S.; Li, R. W. C. Polymeric chemiresistive sensors for wood identification. Em: XII Iberic Meeting of Electrochemistry, 2010, Lisboa. Book of Abstracts. Lisboa, 2010.
- Cordeiro, J. R.; Ventura, L.; Ceccantini, G. C. T.; Camilo, F. F.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Identificação de mogno e cedro por meio de nariz eletrônico polimérico. Em: V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010, São Pedro. Resumos do V ENQAmb, 2010.
- Cordeiro, J. R.; Teixeira, W. S. R.; Li, R. W. C.; Gruber, J. Vacuômetro: uma nova aplicação para sensores poliméricos de gases. Em: XXVI Semana da Química - Química e Arte, 2009, São Paulo. CD de Resumos, 2009.

Informação complementar:

- Bolsista, Monitora da disciplina "Reatividade de Compostos Orgânicos", ministrada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) (2011-2011).
- Bolsista, Monitora da disciplina "Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos", ministrada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) (2010-2010).
- Bolsista, Monitora da disciplina "Reatividade de Compostos Orgânicos", ministrada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP) (2009-2009).
- Bolsista, Monitora da disciplina "Química Orgânica Experimental", ministrada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP) (2009-2009).