

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS – PIPE**

**MARISTER OLIVEIRA FROELICH**

**Síntese e Caracterização Fotofísica e Estrutural de Polímeros com  
Unidades de Tiofeno/Fluoreno e Tiofeno/Vinil/Fluoreno**

Curitiba  
2019

MARISTER OLIVEIRA FROEHLICH

**Síntese e Caracterização Fotofísica e Estrutural de Polímeros com  
Unidades de Tiofeno/Fluoreno e Tiofeno/Vinil/Fluoreno**

Dissertação apresentada como requisito parcial à qualificação para obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Para.

Orientador: Profa. Dra. Leni C. Akcelrud

Curitiba  
2019

## RESUMO

Convergente com o meio acadêmico e sua pesquisa em eletrônica orgânica, em busca da correlação entre a estrutura morfológica de polímeros conjugados e seu comportamento fotofísico, o presente trabalho apresenta a síntese e a caracterização estrutural e fotofísica de polímeros conjugados cuja cadeia contém unidades emissoras de luz com características eletrônicas diferentes, dispostas alternadamente, separados, ou não, por segmentos vinílicos. Sendo estas unidades o fluoreno e o tiofeno, se utilizou métodos de síntese via Reação de Wittig, e via Acoplamento Suzuki buscando a obtenção de diferentes configurações de copolímeros, em função da estereoespecificidade dos métodos escolhidos. A caracterização morfológica dos polímeros ocorreu com o uso de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear, calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria. A capacidade emissora de luz deste polímero, os mecanismos de fotoluminescência e o tempo de vida serão discutidos através dos espectros de absorção UV-Vis, emissão de fluorescência, e espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo. A determinação de rendimento quântico (PLQY) foi obtida via fotoluminescência com auxílio de esfera integradora. Por fim a mobilidade de cargas se deu em dispositivo do tipo OLED, monocamada, ensanduichado entre dois eletrodos (ITO e Al) sobre substrato de vidro, através espectroscopia de impedância para visualização do transporte de cargas por meio de curvas corrente *versus* tensão. Como resultado deste trabalho foi observado uma maior mobilidade de portadores de carga no LaPPS23, favorecida pela estrutura mais cristalina que facilita interconexão entre sítios amorfos e cristalinos.

Palavras-chave: Fluoreno, Tiofeno, Mobilidade, Vinilideno.

## ABSTRACT

Convergent with the academic environment and its research in organic electronics, in pursuit of the correlation between the morphological structure of conjugated polymers and their photophysical behavior, the present work introduces the synthesis and the structural and photophysical characterization of conjugated polymers whose chain contains light-emitting units, with different electronic characteristics, arranged alternately, whether or not separated by vinyl segments. Since these units were fluorene and thiophene, we used synthesis methods via Wittig Reaction and Suzuki Coupling Reaction to obtain different copolymer configurations, depending on the stereospecificity of the chosen methods. The morphological characterization of the polymers occurred using Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance, scanning differential calorimetry and thermogravimetry. The light-emitting capacity of this polymer, photoluminescence mechanisms and lifetime will be discussed through UV-Vis absorption spectra, fluorescence emission, and time-resolved photoluminescence spectroscopy. The quantum yield determination (PLQY) was obtained by photoluminescence with the aid of the integrating sphere. Finally, the charge mobility occurred in a single layer OLED device sandwiched between two electrodes (ITO and Al) on a glass substrate, through impedance spectroscopy for visualization of charge transport through current versus voltage curves. As a result of this work, a greater mobility of charge carriers was observed in LaPPS23, favored by the more crystalline structure that facilitates interconnection between amorphous and crystalline sites.

Keywords: Fluorene, Thiophene, Mobility, Vinylidene.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- (A) ESTRUTURA ORBITAL DO ETILENO, APRESENTANDO AS LIGAÇÕES $\pi$ E $\sigma$ . (B) DIAGRAMA DE ENERGIA DOS ORBITAIS MOLECULARES LIGANTE E ANTILIGANTE, MOSTRANDO QUE AS LIGAÇÕES $\pi$ SÃO MAIS FRACAS QUE AS LIGAÇÕES $\sigma$ . AS SETAS PARA CIMA E PARA BAIXO REPRESENTAM OS ELÉTRONS COM SPIN UP E DOWN, RESPECTIVAMENTE. [20] .....	14
FIGURA 2 - NÍVEIS ENERGÉTICOS EXIBINDO BANDA DE VALÊNCIA (BV) E BANDA DE CONDUÇÃO (BC), PARA MATERIAIS ISOLANTES, SEMICONDUTORES E METAIS. ADAPTADO [24] .....	15
FIGURA 3 - CRESCIMENTO DA ENERGIA RENOVÁVEL NO MUNDO SEGUNDO IEA.[34] .....	17
FIGURA 4- GRÁFICO DAS PESQUISAS EM CÉLULAS SOLARES COM MAIOR EFICIÊNCIA ALCANÇADA NOS ÚLTIMOS ANOS.[36] .....	18
FIGURA 5 - ESTRUTURA DO FLUORENO, EM (B) ESTRUTURA DA FLUORENONA, EM (C) A ESTRUTURA DO FLUORENO DUPLAMENTE ALQUILADO COM HEXILAS .....	19
FIGURA 6 MOLÉCULAS DOS POLITIOFENOS: (A) POLITIOFENO INSOLÚVEL NÃO SUBSTITUÍDO (SINTETIZADO NO INÍCIO DOS ANOS 80); (B) POLI (3-ALQUILTIOFENO) SOLÚVEL, AQUI R É UMA CADEIA ALQUIL; (C) POLI (3-HEXILTIOFENO).....	20
FIGURA 7 MECANISMO DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO SUZUKI.[51]. .....	22
FIGURA 8 REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO DE WITTIG. [57] .....	23
FIGURA 10 ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO [57].....	25
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FRANCK-CONDON – CURVAS DE POTENCIAL DE ENERGIA, TRANSIÇÕES VERTICAIS .....	26
FIGURA 12 - ESQUEMA DE NÍVEL DE ENERGIA DE UMA MOLÉCULA ORGÂNICA (ESQUERDA: SIMPLETO, DIREITA: TRIPLETO). SETAS COM LINHAS SÓLIDAS INDICAM TRANSIÇÕES RADIATIVAS, COM LINHAS TRACEJADAS TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS.[61].....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
FIGURA 13 - DIAGRAMA DE ENERGIA: FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS E EXCIPLEXOS[66] .....	28
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESFERA DE INTEGRAÇÃO. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
FIGURA 16 - ARRANJO TÍPICO DE UM DISPOSITIVO PLED, EXIBINDO S CAMADAS TRANSPORTADORAS DE ELÉTRONS E DE BURACOS. ....	32
FIGURA 17 - ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS PREPARADOS VIA ACOPLAMENTO SUZUKI (A) E REAÇÃO DE WITTIG (B).....	35

FIGURA 18 - ROTA DE OBTENÇÃO DO LAPPS23 SIMPLIFICADA.....	38
FIGURA 20 - MÁSCARA PARA DEPOSIÇÃO DE AL, CADINHO DE TUNGSTÊNIO E MONTAGEM DAS LÂMINAS PARA EVAPORAÇÃO DO AL RESPECTIVAMENTE (DO AUTOR).....	44
FIGURA 21 - DISPOSITIVO OLED MONTADO PARA MEDIÇÕES ELÉTRICAS. EM A É REPRESENTADA A LÂMINA DE VIDRO COM ITO, EM B = LÂMINA RECOBERTA COM ITO JÁ CORROÍDO, EM C = LÂMINA COM O FILME POLIMÉRICO, EM D = DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE AL, EM E = ESTRUTURA COMPLETA.....	45
FIGURA 22 - A DIREITA O ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO LAPPS23, E A DIREITA O DO LAPPS29 .....	47
TABELA 2 – RESUMO RMN 1H O LAPPS23 .....	48
TABELA 3 - RESUMO RMN 1H O LAPPS29.....	49
FIGURA 24 - ESPECTROS DE RMN 1H DE LAPPS29.....	50
FIGURA 25 - TERMOGRAMA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PARA O LAPPS 23 (A ESQUERDA) E LAPPS29 (A DIREITA). .....	50
TABELA 3 RESULTADO DE GPC.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
FIGURA 26 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO PARA O LAPPS23 (PRETO) E O LAPPS29 (VERMELHO), À DIREITA O MESMO ESPECTRO DE ABSORÇÃO NORMALIZADO.....	52
FIGURA 27 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23 .....	53
FIGURA 28 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23 E LAPPS29.....	53
FIGURA 29 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23 E LAPPS29.....	54

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ALGUMAS APLICAÇÕES DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES SEGUNDO ( TRANSCRITA DE [29]) .....	15
TABELA 2 – RESUMO RMN 1H O LAPPS23 .....	48
TABELA 3 - RESUMO RMN 1H O LAPPS29.....	49
TABELA 3 - RESULTADO DE GPC.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
TABELA 4- - RESUMO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	56
TABELA 05 – MEDIÇÕES ELÉTRICAS.....	57

## LISTA DE ABREVIACOES, SÍMBOLO E SIGLAS

$\lambda$	comprimento de onda
$\sigma, \pi$	orbitais moleculares ligantes
$\sigma^*, \pi^*$	orbitais moleculares antiligantes
$\pi-\pi^*, \sigma-\sigma^*, n-\pi^*$	transioes entre orbitais eletrônicos
$\varphi$	rendimento quântico
BYOD	<i>bring your own device</i>
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CCD	cromatografia de camada delgada
$\text{CHCl}_3$	clorofórmio
DMSO	dimetilsulfóxido
DSC	calorimetria de varredura diferencial
E	energia
$E_0$	energia molecular no estado fundamental
$E_1$	energia molecular no estado excitado de menor energia
EL	eletroluminescência
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
gap	lacuna energética entre o HOMO e o LUMO, banda proibida
GPC	cromatografia de permeação em gel
$h$	constante de Planck
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
IC	conversão interna
ISC	conversão intersistemas
ITO	xido de estanho e ndio
LCD	monitor de cristal líquido
LED	dispositivo emissor de luz
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energia
$\text{MgSO}_4$	sulfato de magnésio

Mn	massa molecular numérica média
Mw	massa molecular ponderal média
n	orbital molecular não ligante
nm	nanômetro
NaHCO <sub>3</sub>	bicarbonato de sódio
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OECD	<i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>
OLED	dispositivo orgânico emissor de luz
OPV	<i>organic photovoltaic</i>
PA	poliacetileno
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	tetrakis trifenilfosfina Paládio (0)
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PF	polifluorenos
LAPPS23	poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno)
LAPPS29	poli(9,9'-di-n-hexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-tiofeno)
PL	fotoluminescência
PLQY	<i>photoluminescence quantum yield</i>
PPh <sub>3</sub>	trifenilfosfina
PPP	poli(p-fenileno)
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
RMN <sup>1</sup> H	ressonância magnética nuclear de próton
RMN <sup>13</sup> C	ressonância magnética nuclear de carbono
S <sub>0</sub>	estado singlete fundamental
S <sub>1</sub> ,S <sub>2</sub> ,...,S <sub>i</sub>	estados singlete excitados
T <sub>1</sub>	estado triplete de menor energia
T <sub>2</sub> ,T <sub>3</sub> ,...,T <sub>i</sub>	estados triplete de maior energia
Tg	temperatura de transição vítrea
Tm	temperatura de fusão cristalina
TMS	tetrametilsilano
UV	radiação ultravioleta
UV-Vis	espectroscopia na região do ultravioleta e visível



## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	10
2.CENÁRIO CIENTÍFICO.....	12
2.1.  POLÍMEROS.....	12
<b>2.1.1. Polímeros Conjugados.....</b>	<b>12</b>
2.1.1.1. Condutividade em Polímeros Conjugados .....	13
2.1.1.2. Aplicabilidade Polímeros Conjugados .....	15
2.1.1.3. Energia Solar.....	16
2.2.  SÍNTESES .....	18
<b>2.2.1. Monômeros – Fluoreno .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2. Monômeros – Tiofeno .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3. Método de Acoplamento Suzuki .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.4. Método de Polimerização Wittig.....</b>	<b>22</b>
2.3.  PROPRIEDADES DE INTERESSE .....	24
<b>2.3.1. Propriedades Fotofísicas.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2. Rendimento quântico de fotoluminescência .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.3. Dispositivos emissores de luz .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.4. Fluorescência resolvida no tempo.....</b>	<b>33</b>
<b>2.3.5. Mobilidade de cargas em semicondutores .....</b>	<b>34</b>
3.OBJETIVOS .....	35
3.1.  OBJETIVO GERAL .....	35
3.2.  OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
3.3.  JUSTIFICATIVA .....	36
4.MATERIAL E MÉTODO .....	37
4.1.  REAGENTES E SOLVENTES .....	37
4.2.  EXPERIMENTAL .....	37
<b>4.2.1. Síntese do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) (LaPPS</b>	<b>23)</b>
<b>23) 37</b>	

4.2.2. Síntese do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno)diilvinileno -alt-2,5tiofeno) - (LaPPS29) .....	38
4.2.3. Espectroscopia Infravermelho - Transformada de Fourier (FITR) 39	
4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	40
4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
4.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
4.2.7. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	42
4.3. MEDIÇÕES ELÉTRICAS .....	43
4.4. MEDIÇÕES FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO .....	45
5.RESULTADOS E DISCUSSÃOS .....	47
5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO FOTOFISICA.....	51
5.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	57
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	58
REFERÊNCIAS.....	60

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez de fontes energéticas de matriz fóssil tem apresentado um importante obstáculo para o futuro do desenvolvimento tecnológico humano, a discussão de fontes sustentáveis de produção energética tem unido países, em inúmeros fóruns, buscando soluções. Nos próximos 25 anos, as necessidades energéticas mundiais serão atendidas, prioritariamente por fontes renováveis e gás natural, como aponta a edição de 2017 do World Energy Outlook, da Agência Internacional de Energia (IEA). Segundo o documento, a justificativa para o aumento da demanda será a queda de preços que devem tornar a energia solar uma fonte mais barata, podendo ter um incremento de até 30% em 2040 [1]. O Ministério de Minas e Energia considera que a energia solar poderia responder por cerca de 11% da oferta mundial de energia elétrica em 2050, próximo a 5.000 TWh (Terawatt por hora) com apenas 8 mil km<sup>2</sup>, equivalente a um quadrado de 90 km de lado [2].

Além disso, uma moderna configuração das células de trabalho ou de estudo, nos universos corporativo e acadêmico, que visa a gestão de uma infraestrutura enxuta, incrementa exponencialmente o uso dos BYODs (do inglês *Bring Your Own Device*, traga seu próprio dispositivo), impulsionando o mercado de dispositivos eletrônicos cada vez menores, mais eficientes e de interação simpática aos usuários [3]. Acelerando, assim, a busca por materiais com propriedades de emissão de luz, sem emissão de calor, a fim de atender essa demanda de produção de componentes e dispositivos eletrônicos. Impulsionado também, a pesquisa e desenvolvimento de materiais semicondutores poliméricos, em função da capacidade desses materiais, serem produzidos na forma de filmes finos, na grandeza de nanômetros.

Atendendo ambas demandas se destaca a tecnologia de filmes OPV (*Organic Photovoltaic*), que apresenta polímeros formados por moléculas orgânicas com capacidade fotovoltaica, cujas vantagens são maior absorção da luz, baixa pegada de carbono, alta resistência a impacto, potencial de baixo custo, reciclável, transparente, leve, flexível e baixa dependência do grau de inclinação [4], [5]. Segundo Oliveira [6] “entre esses novos campos aparecem as novas tecnologias de células solares, transistores, emissores tipo laser, sistemas de armazenamento e circuitos integrados poliméricos”.

O primeiro display baseado em P-OLED (Polymer Organic Light-Emitting Diodes, diodos emissores de luz baseados em polímeros orgânicos) foi apresentado em 1991 [7], porém inicialmente poucas empresas investiram nessa tecnologia, vindo a vingar apenas em 2013 com a comercialização de TVs de OLED (“Organic Light Emission Diode” - Diodo Orgânico Emissor de Luz) curvas pela LG [8], e em 2017 lançou celulares com a tecnologia P-OLED [9].

O presente estudo, convergente com o meio acadêmico e sua pesquisa em eletrônica orgânica, busca a correlação entre a estrutura morfológica de polímeros conjugados, com unidades fluoreno-tiofeno separados, ou não, com unidades vinílicas, e o seu comportamento fotofísico.

## 2. CENÁRIO CIENTÍFICO

### 2.1. POLÍMEROS

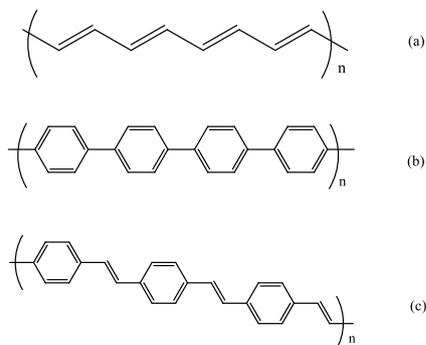
Os plásticos são uma das tecnologias facilitadoras do século XX, estão entre os materiais de engenharia mais complexos que estão sendo usados no mundo hoje, com propriedades surpreendentes que revolucionaram a maneira pela qual os produtos são fabricados.[10] A nomenclatura dos materiais plásticos é dada em função de sua estrutura, três unidades monoméricas (mono = um ; mero = parte) são chamadas de trímero, quatro um tetrâmero e assim consecutivamente, um material de alto peso molecular compreendendo um grande número de subunidades de monômero é chamado de polímero. [11]

#### 2.1.1. Polímeros Conjugados

Propriedades como leveza, facilidade de processamento e estabilidade mecânica são o motor da escalada da diversidade de aplicações para os polímeros. Porém, os polímeros eram considerados predominantemente isolantes elétricos, até 1977, quando H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, apresentaram um poliacetileno, na figura 1, cuja resistividade era rigorosamente reduzida, ao ser dopado com iodo [12][13]. Para atingir a condutividade elétrica, os átomos que formam o esqueleto do polímero devem ter elétrons mais móveis, com ligações mais fracas aos núcleos, é o caso dos polímeros que têm duplas ligações alternadas na cadeia principal, ou seja, polímeros insaturados (ou conjugados), como poliacetileno [14][15][16]. Assim, esses cientistas se tornaram pioneiros no desbravamento dos estudos de polímeros conjugados.

A partir dos estudos os polímeros conjugados, como os da figura 1, têm sido esquadrihados materiais ativos para células solares orgânicas, promissores substitutos para as células solares de silício, por se tratarem de semicondutores orgânicos, cujo comportamento é associado aos orbitais moleculares  $\pi$  deslocalizados ao longo da cadeia polimérica.[17] Heeger, Shirakawa e McDiarmid, foram laureados com o Prêmio Nobel de Química em 2000, por elucidarem os mecanismos de dopagem com iodo do polímero conjugado, alcançando uma condutividade próxima a da prata.[16][18][19].

FIGURA 1 - EXEMPLOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS: (A) PA – POLIACETILENO, (B) PPP – POLI(P-FENILENO), (C) PPV – POLI(P-FENILENOVINILENO). [17]



A solubilidade do poliacetileno, no entanto, é fraca em solventes comuns e, portanto, não é adequada para aplicações práticas. Desde então, o desenvolvimento de vários polímeros conjugados com alta condutividade e alta solubilidade tem sido perseguido intensamente para várias aplicações, como diodos emissores de luz orgânicos e células solares de polímero, por exemplo [18].

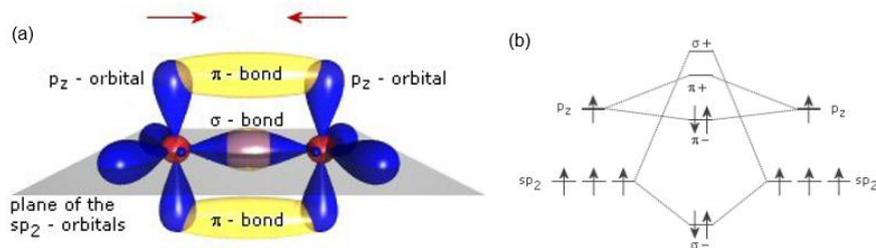
#### 2.1.1.1. Condutividade em Polímeros Conjugados

Em metais a condução do elétron ocorre através da nuvem eletrônica, em função das estruturas organizadas dos mesmos, nos polímeros os pares de elétrons das ligações  $\pi$  localizados fluem entre os dois átomos, dada a característica eletrônica de polímeros condutores, em função da existência de um sistema  $\pi$ -conjugado, formado pela sobreposição de orbitais pz do carbono e a alternância das ligações carbono-carbono [15].

Ligações- $\sigma$  são muito energéticas pois ocorre uma efetiva sobreposição de orbitais, com alta densidade de carga localizada na região responsável por uma forte ligação interatômica. Já as ligações- $\pi$ , são formadas por sobreposições de orbitais p de dois átomos de carbono com hibridação  $sp^2$  ou  $sp$ , fora do plano da molécula (figura 2). Essa sobreposição de menor energia, não concentra as cargas eletrônicas, permitindo a deslocalização eletrônica. A energia de um fóton, por exemplo, é suficiente para permitir a transição eletrônica  $\pi$ - $\pi^*$ .

A condutividade elétrica dos polímeros foi primeiramente explicada com base no “modelo de bandas”, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Num cristal, como em um polímero, a interação da cela unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Em uma cadeia bastante longa os orbitais  $\pi$  (ligante)  $\pi^*$  (anti-ligante) sobrevirão a bandas de energia, com estados eletrônicos completamente ocupados e bandas de energia com estados eletrônicos completamente desocupados.[20]

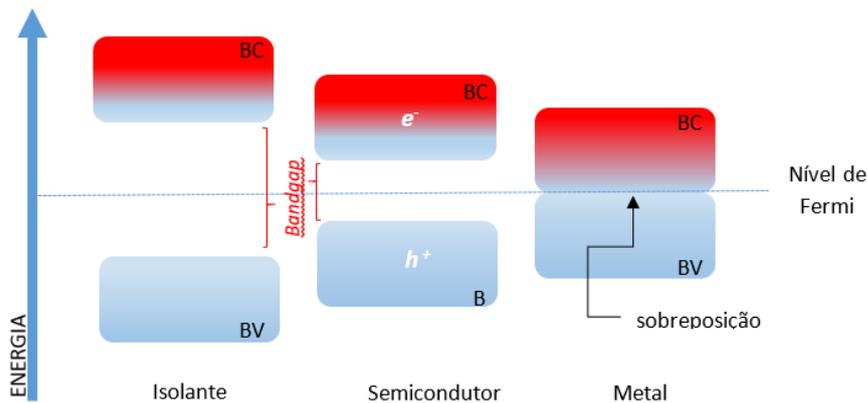
FIGURA 2- (A) ESTRUTURA ORBITAL DO ETILENO, APRESENTANDO AS LIGAÇÕES  $\pi$  E  $\sigma$ . (B) DIAGRAMA DE ENERGIA DOS ORBITAIS MOLECULARES LIGANTE E ANTLIGANTE, MOSTRANDO QUE AS LIGAÇÕES  $\pi$  SÃO MAIS FRACAS QUE AS LIGAÇÕES  $\sigma$ . AS SETAS PARA CIMA E PARA BAIXO REPRESENTAM OS ELÉTRONS COM SPIN UP E DOWN, RESPECTIVAMENTE. [21]



Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Estes estão separados por uma faixa de energia proibida chamada de bandgap (também chamada de “hiato”), representado na figura 02, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material [22],[23].

O orbital preenchido de mais energético na banda  $\pi$  ou banda de valência, é chamado HOMO da sua nomenclatura na língua inglesa, “*Highest Occupied Molecular Orbital*”. Assim também na banda  $\pi^*$ , referente a banda de condução, o orbital desocupado de menos energético, recebe o acrônimo LUMO, em inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”[24][25][26][27].

FIGURA 3 - NÍVEIS ENERGÉTICOS EXIBINDO BANDA DE VALÊNCIA (BV) E BANDA DE CONDUÇÃO (BC), PARA MATERIAIS ISOLANTES, SEMICONDUTORES E METAIS. ADAPTADO [24]



#### 2.1.1.2. Aplicabilidade Polímeros Conjugados

O desenvolvimento de polímeros emissores de luz está transformando a indústria de dispositivos PLEDs (*Polymers Light Emitting Diodes*) devido ao desempenho superior destes materiais no que se refere a qualidade de imagem, leveza e versatilidade de formas, podendo substituir os diodos de cristal líquido (LCDs) e os tubos de raios catódicos (CRTs) em muitas aplicações existentes, bem como promover interessantes possibilidades para novas formas de produtos e aplicações[28]. Diversas aplicabilidades são derivadas de materiais dessa família, como demonstrado na tabela 01.

TABELA 1 - ALGUMAS APLICAÇÕES DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES SEGUNDO (TRANSCRITA DE [29])

APLICAÇÃO	FENÔMENO	USOS
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos Electrocrômicos	Varição de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes

APLICAÇÃO	FENÔMENO	USOS
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestético	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência em equipamentos eletrônicos)	Marinha aeronáutica e telecomunicações

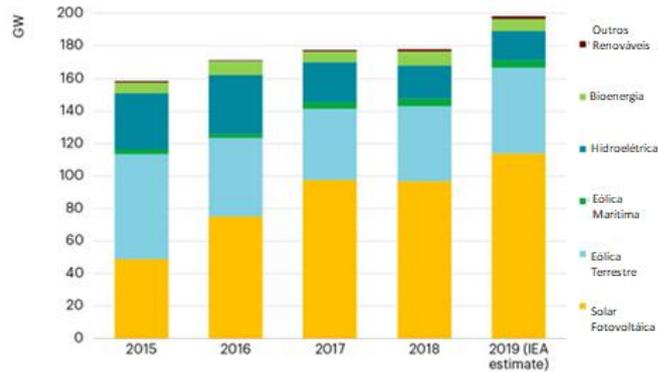
### 2.1.1.3. Energia Solar

A conversão da radiação solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico oferece uma promessa considerável como meio de geração de energia generalizada, limpa e sustentável. Além disso, o potencial para dispositivos de coleta de luz de baixo custo, leve, grande área e flexível tem sido um fator-chave para o desenvolvimento de fotovoltaicos de base orgânica [30],[31]

Dados da IEA, em seu Renewable Information 2018, relatam que a maior fatia do fornecimento de energia renovável, no planeta, se dá através de biocombustíveis e queima resíduos sólidos (em torno de 53,5%), em segundo lugar, a energia hidrelétrica (com 22,3%), constituindo 57% dos fornecedores primários de energias renováveis dos países da OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), da qual o Brasil faz parte. Porém a fonte energética que apresentou o maior incremento, em unidades instaladas, nesses mesmos países, foi de energia solar fotovoltaica (*Solar Photovoltaic – Solar PV*), na figura 4, chegando 2/3 do total de crescimento. Com um aumento, na taxa de crescimento, na última década, de aproximadamente 40%, em relação a outras fontes energias renováveis mundiais.[32] Uma simples busca em uma

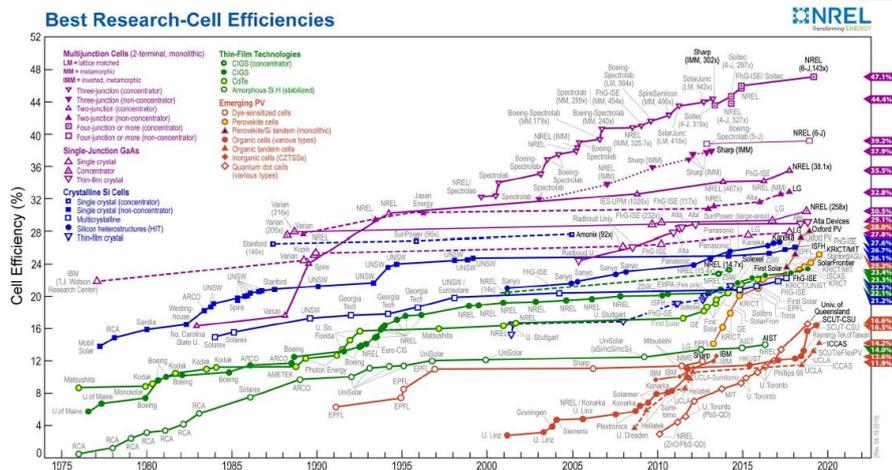
plataforma como o Google, pelo termo “energia fotovoltaica”, apresenta 16,8 · 106 resultados.

FIGURA 4 - CRESCIMENTO DA ENERGIA RENOVÁVEL NO MUNDO SEGUNDO IEA.[34]



Esse interesse, tem proporcionado, a Solar PV, o título de grande aliada no desenvolvimento para fornecimento de energia sustentável, conforme grupo composto por agentes públicos como Ministério de Minas e Energia (MME), do Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), Associação Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica (ABSOLAR). A ANNEL (Agência Nacional e Energia Elétrica) aponta o Brasil, por conta de sua extensão geográfica, como um dos maiores potenciais mercados mundiais de energia solar fotovoltaica, após alcançar seu primeiro gigawatt instalado (1,021 GW) em 2017, devendo vir a configurar brevemente entre os dez maiores [33]. O gráfico da NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), na figura 05, apresenta os resultados mundiais comprovados em eficiência de conversão, obtidos em pesquisas de células fotovoltaicas, com diferentes natureza de composição, desde 1976, revelando um evidente avanço nas busca por dispositivos cada vez mais suficientes no atendimento dessa demanda.

FIGURA 5- GRÁFICO DAS PESQUISAS EM CÉLULAS SOLARES COM MAIOR EFICIÊNCIA ALCANÇADA NOS ÚLTIMOS ANOS.[36]



2.2. SÍNTESES

A estrutura alternada com grupos de doadores e receptores de elétrons na cadeia principal do polímero leva a intervalos de banda menores e maior desempenho em dispositivos, contudo pode levar a uma redução da fotoluminescência devido a um efeito de transferência de carga pronunciado. Dentre diversos polímeros semicondutores, o fluoreno e tiofeno apresentam particularidades que fazem atender satisfatoriamente a engenharia de materiais fotofisicamente mais eficientes.[34][35]

No presente trabalho foram realizadas as sínteses de dois copolímeros alternados de fluoreno-tiofeno, via acoplamento de Suzuki, e fluoreno-vinil-tiofeno, via método Witig. Essas unidades monoméricas, bem como as suas sínteses são brevemente retratadas a seguir.

2.2.1. Monômeros – Fluoreno

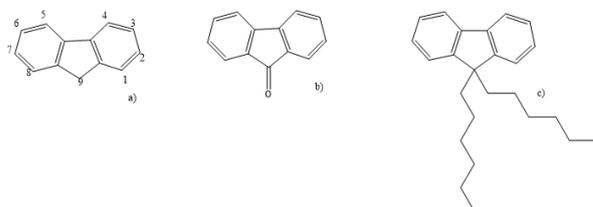
Polímeros emissores de luz azul tem sido extensivamente estudado, o polifluoreno é seu representante mais ilustre, estudado por diversas técnicas ópticas para elucidar suas propriedades fotofísicas, por ter um monômero simples que pode ser sintetizado com uma boa pureza, oferece um entendimento de

muitos aspectos dos mecanismos do estado excitado de polímeros conjugados. [36]

Esse monômero apresenta uma unidade bifenilica rígida e planar, extensivamente utilizados em camada emissora em LEDs por conta de uma alta eficiência fotoluminescente e boa mobilidade de cargas. Além disso tem ótima estabilidade química, térmica e oxidativa quando comparado com estruturas conjugadas. [37]

O carbono 9 do fluoreno possui hidrogênios de caráter levemente ácido, que por seu caráter nucleófilo, facilita a substituição e inserção de grupamentos, possibilitando a alquilação, a fim de aumentar o impedimento estérico e reduzir o empacotamento molecular, conferindo um aumento na solubilidade, que o mesmo apresenta bem baixa ( $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ). Porém essa adição pode favorecer a formação de fluorenona, que viria a prejudicar o funcionamento do dispositivo emissor de luz, em função da oxidação. [37] [38] Na figura 6 estão apresentadas as três estruturas, fluoreno, fluorenona e fluoreno alquilado para facilitar a visualização.

FIGURA 6 - ESTRUTURA DO FLUORENO, EM (B) ESTRUTURA DA FLUORENONA, EM (C) A ESTRUTURA DO FLUORENO DUPLAMENTE ALQUILADO COM HEXILAS



Uma das vantagens do fluoreno é a possibilidade de sintonização do espectro através da incorporação de outras unidades emissoras, e a modificação do azul até o vermelho. Uma unidade monomérica muito utilizada em conjunto com o fluoreno é o tiofeno. [34]

### 2.2.2. Monômeros – Tiofeno

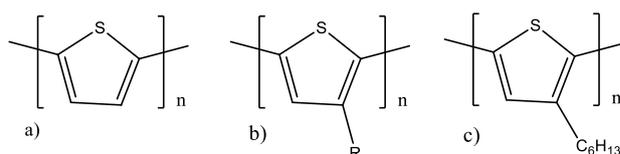
O tiofeno é um tiocomposto orgânico, heterocíclico aromático, com quatro carbonos e um átomo de enxofre, cujos polímeros derivados são os materiais mais estudados para composição de polímeros semicondutores, sua aplicação em

dispositivos eletrocromicos data de 1983 [39][40]. Possui alta mobilidade de elétrons, estabilidade química, e emite na região de 540 a 650 nm, com um bandgap em torno de 1,2 eV [41].

Os politiofenos não são os melhores polímeros para dispositivos emissores de luz, uma vez que o enxofre funciona como um extintor de éxcitons (self-quencher) por reduzir o decaimento radiativo, diminuindo a emissão de luz. Por esse mesmo motivo, a dissociação de éxcitons é aumentada, tornando-o um ótimo aliado na mobilidade de carga, beneficiando aplicações em células fotovoltaicas.[42][43]

Alcançar o suficiente controle do processo de polimerização para produzir seletivamente a melhor configuração se mostrou bastante desafiador. Com objetivo de driblar a insolubilidade dos politiofenos, se desenvolveram os poli (3-alquiltiofeno) (P3AT) , como o Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT), figura 07 , solúveis, contudo, a porção alquila quebra a simetria do anel tiofeno, a menos que sejam montados em uma configuração regular cabeça à cauda. A configuração regular ajuda no desenvolvimento de uma organização dentro do cristal ou aglomerado, conveniente ao transporte e às propriedades ópticas, manifestando um desvio para o vermelho do início da absorção na presença de aglomerados. [44].

FIGURA 7 MOLÉCULAS DOS POLITIOFENOS: (A) POLITIOFENO INSOLÚVEL NÃO SUBSTITUÍDO (SINTETIZADO NO INÍCIO DOS ANOS 80); (B) POLI (3-ALQUILTIOFENO) SOLÚVEL, AQUI R É UMA CADEIA ALQUIL; (C) POLI (3-HEXILTIOFENO).



A síntese de politiofenos tem extensa discussão na literatura, como funcionalização de tiofenos por ortometalação de acoplamento cruzado do tipo Suzuki (apresentada em próximo texto), Kumada (acoplamento entre haletos de alquênica/alquila catalisadas por complexos de níquel com fosfinas), Negishi (acoplamento entre haletos de alquênica/alquila e organometálicos de zinco, em presença de complexos de níquel/paládio com trifenilfosfinas) e Stille (acoplamento entre organoestânicos, haletos de alquênica/alquila, monóxido de

carbono para geração de cetonas substituídas), e também Yamamoto para oligotiofenos [45][39][46].

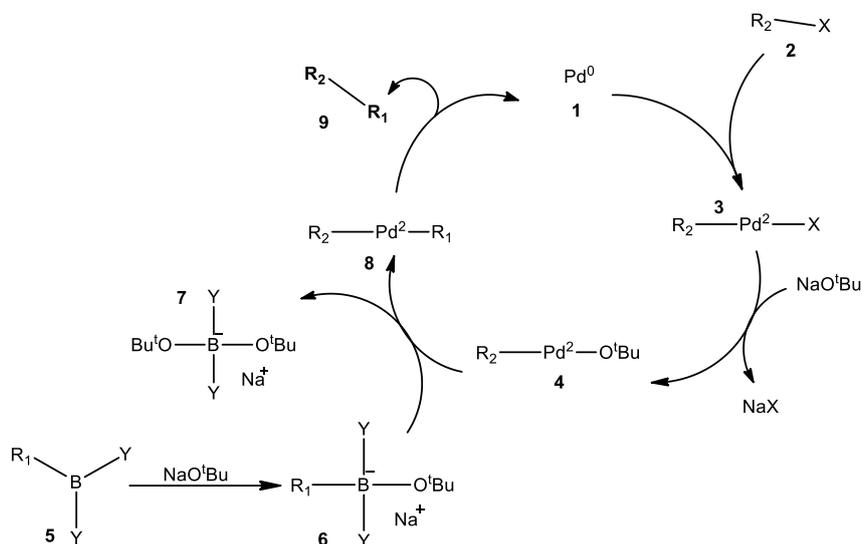
Os processos de síntese utilizados neste estudo estão apresentados a seguir.

### 2.2.3. Método de Acoplamento Suzuki

As reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio compreendem um dos métodos mais eficientes para a construção de ligações carbono-carbono. A capacidade do paládio de construir ligações, entre substratos funcionalizados, permite realizar sínteses, que antes eram impossíveis ou possíveis usando abordagens em várias etapas, com a vantagem de não ser afetada pela presença de água e calor, além de não produzir subprodutos tóxicos. Portanto, a metodologia de acoplamento cruzado revolucionou a química orgânica sintética, encontrando amplo uso na síntese orgânica e na ciência dos materiais. Culminando com a atribuição do Prêmio Nobel de Química em 2010, reconhecimento merecido, recompensando em conjunto Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki por suas contribuições para os acoplamentos cruzados catalisados por Pd em síntese orgânica [47][48].

O mecanismo da reação de Suzuki é visualizado do ponto de vista do catalisador paládio (Pd), na figura 7. Ocorre da seguinte forma: o primeiro passo (1) é a adição oxidativa de paládio ao haleto (Br-R), para formar a espécie de organopaládio ( $R_2 - Pd^{II} - X$ ) em (2). A reação com a base ( $NaOBu$ ) em (3) dá o intermediário,  $R_2 - Pd^{II} - OBu$ , visto em (4), que via transmetalção com o Oxigênio complexa o boronato (7), produzido por reação do ácido borônico (5), na presença da base (6), forma a espécie de organopaládio (8), que sofre uma redução e elimina o Pd (9) restaurando o catalisador de paládio original (1), reiniciando o ciclo catalítico.[49]

FIGURA 8 MECANISMO DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO SUZUKI.[51].

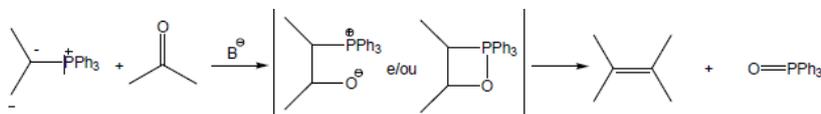


O acoplamento de Suzuki ocorre na presença de uma base e por muito tempo o papel da base não foi totalmente compreendido. Acreditou-se primeiro que a base formava um borato de trialquila ( $R_3B - OR$ ), no caso de uma reação de um trialquilborano ( $B - R_3$ ) e alcóxido ( $-OR$ ); esta espécie pode ser considerada mais nucleofílica e mais reativa ao complexo de paládio presente na etapa de transmetalização. São três as funções da base na reação: formação do complexo de paládio [ $ArPd(OR)L_2$ ], formação do borato de trialquil e a aceleração da etapa de eliminação redutiva por reação do alcóxido com o complexo de paládio [50] [51].

#### 2.2.4. Método de Polimerização Wittig

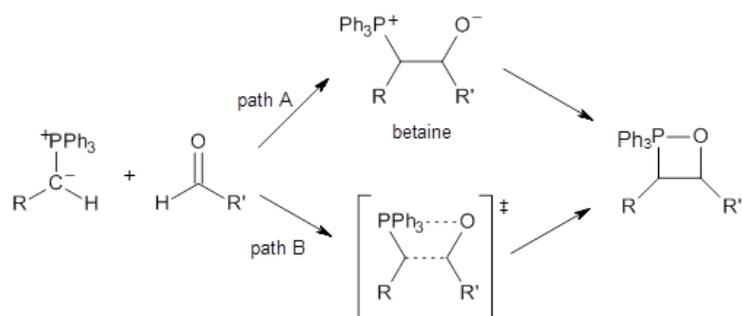
A reação nomeada em homenagem a Georg Wittig, um químico alemão e Prêmio Nobel de química de 1979, por demonstrar potencial sintético dessa reação, usa íletos de fósforo (chamados reagentes de Wittig) para converter aldeídos e cetonas em alcenos como observado na figura 9 [52][53].

FIGURA 9 REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO DE WITTIG. [57]



A característica mais atraente da reação de Wittig é sua regiospecificidade e o fato da localização da insaturação dupla nunca apresentar dúvida, essas reações podem ser realizadas em vários solventes diferentes; como tetrahydrofurano (THF) ou dimetilsulfóxido (DMSO) [52]. Como será discutido a seguir, este fator é importantíssimo para preparo de estruturas moleculares com propriedades desejáveis na construção de dispositivos eletroluminescentes.

FIGURA 10 FORMAÇÃO DA BETAÍNA E DO OXAFOSFATO NA REAÇÃO DE WITIGG [58]



Um haleto de alquila, (podendo ser de Cl, Br ou I) juntado a trifenilfosfina, forma um ílideo, que é uma molécula neutra que possui dois átomos de cargas opostas, cada um com um octeto de elétrons, diretamente ligados um ao outro. Em seguida se utiliza uma base forte, como o n-butilítio ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Li}$ ), que ataca o hidrogênio ligado ao carbono do fosfônio. Ao adicionarmos uma cetona a reação, o carbono age com caráter de um carbânion e pode atuar como um nucleófilo em direção ao  $\text{C}=\text{O}$ . Ocorre uma substituição nucleofílica no carbono formando uma betaína, figura 10, molécula que apresenta cargas opostas [54] [55].

O primeiro estágio é uma cicloadição na qual o ílideo reage com o grupo carbonila para dar um intermediário, contendo um anel de quatro membros chamado oxafosfetano, na figura 10, este se dissocia para dar um óxido de alceno

e trifenilfosfina. Presumivelmente, a direção da dissociação do oxafosfetano é ditada pela forte ligação fósforo-oxigênio, cuja força de ligação foi estimada em mais de 540 kJ / mol (130 kcal / mol) [11]

## 2.3. PROPRIEDADES DE INTERESSE

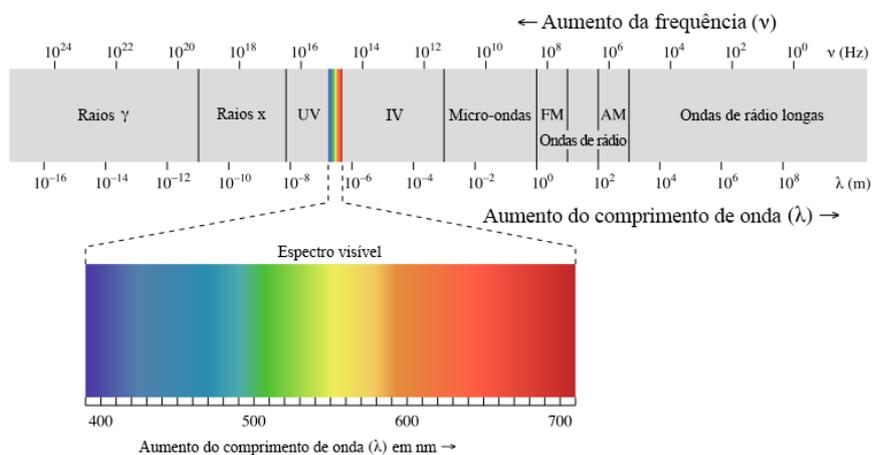
### 2.3.1. Propriedades Fotofísicas

A radiação eletromagnética apresenta propriedades de partículas e ondas, da qual luz é uma parte (400 a 700 nm), e o fóton é a partícula mediadora, considerado quantum de energia eletromagnética em função do comprimento de onda. Também fazem parte desse espectro os raios  $\gamma$  (gama), raios-x, ultravioleta (UV), infravermelho (IV), micro-ondas, ondas de radiofrequência, como podemos ver na figura 11, em diferentes faixas de comprimento de onda ( $\lambda$ ), que fornecem informações fundamentais sobre os materiais [56][58][57].

Por absorção de radiação uma molécula sofre o processo de excitação no qual o elétron passa de um nível energético menor para o mais elevado, se tornando muito instável, comparado ao estado fundamental, podendo ocasionar diversos processos de decaimento, radiativos ou não-radiativos, que encaminham o elétron para níveis menores de energia ou de volta ao estado fundamental, com a emissão de um fóton. Uma transição eletrônica é quando um elétron excitado por um fóton, passa do estado fundamental ( $S_0$ ) para um nível mais energético ( $S_n$ , com  $n=1, 2, 3\dots$ ), sendo necessário ao fóton de energia absorvido ser energeticamente igual a diferença de energia entre os níveis que saltou.[42]

As vibrações intramoleculares desempenham um papel importante nos espectros de estado sólido e em solução. A velocidade das transições do elétron entre os orbitais ligante e não ligante, é a base do princípio de Frank-Condon, e é descrito como uma função de onda. Na figura 12 vemos a representação dessa função como uma curva de energia potencial da distância internuclear em uma molécula diatômica, com os estados vibracionais figurados como raios interatômicos. Em temperatura ambiente, geralmente temos moléculas no menor estado de energia, no estado fundamental, favorecendo a transição para o estado excitado fundamental, sem que ocorra alteração do momento angular nuclear, representada por setas a promoção eletrônica. [58][59][60].

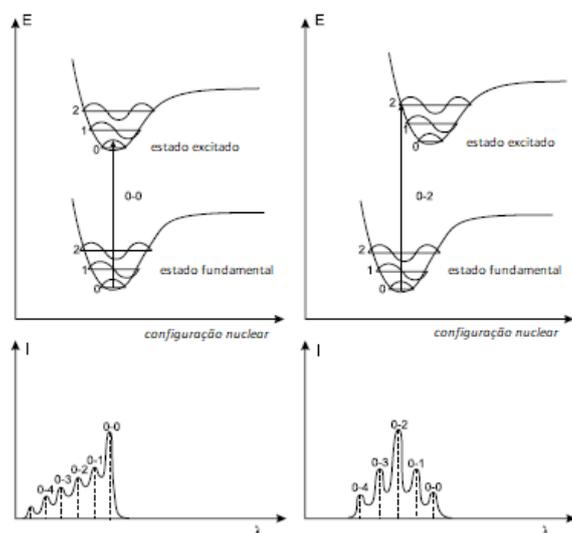
FIGURA 11 ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO [57]



A transição eletrônica 'pura' é transição 0–0, as transições vibrônicas dependem da posição e forma relativa das curvas de energia, a largura de uma banda no espectro de absorção ocorre em função dos inúmeros subníveis vibracionais para os estados eletrônicos, e das flutuações nos limites de solvatação da molécula. Nos espectros de sólidos orgânicos desordenados geralmente se observa um alargamento espectral considerável. A mudança para os comprimentos de onda maiores (vermelho) é intitulada batocrômica, enquanto para o comprimento de onda do azul chamada hipsocrômica.[58] [60]

A transição eletrônica 'pura' é transição 0–0, as transições vibrônicas dependem da posição e forma relativa das curvas de energia, a largura de uma banda no espectro de absorção ocorre em função dos inúmeros subníveis vibracionais para os estados eletrônicos, e das flutuações nos limites de solvatação da molécula. Nos espectros de sólidos orgânicos desordenados geralmente se observa um alargamento espectral considerável. A mudança para os comprimentos de onda maiores (vermelho) é intitulada batocrômica, enquanto para o comprimento de onda do azul chamada hipsocrômica.[58] [60]

Figura 12 – DIAGRAMA DE FRANCK-CONDON – CURVAS DE POTENCIAL DE ENERGIA, TRANSIÇÕES VERTICAIS

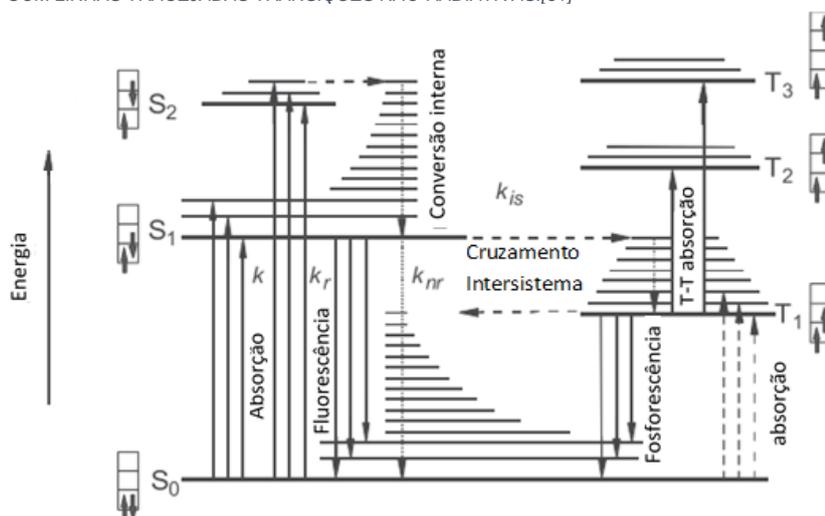


A deslocalização eletrônica dos semicondutores orgânicos leva a existência de estados de rotação bem definidos (simpleto,  $S_{1,2,\dots}$  e tripleto,  $T_{1,2,\dots}$ ). A vida útil típica do estado  $S_1$  está na faixa de 1 a 10 ns, e apresenta os elétrons emparelhados. Já os tripletos, com elétrons desemparelhados, geralmente têm vidas úteis na faixa de milissegundos para hidrocarbonetos aromáticos puros [61].

O fenômeno no qual a molécula perde energia por emissão eletrônica e transição vibracional, tem o elétron decaindo de um estado singleto para outro estado singleto,  $S_1 \rightarrow S_0$ , é uma relaxação de conversão interna ou cruzamento entre sistemas, é identificada como fluorescência e ocorre em um intervalo de tempo da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-8}$  s. Neste processo o elétron preserva a multiplicidade anterior, permitindo um retorno ao estado fundamental rápido [62].

Quando a multiplicidade é diferente ao do estado fundamental, a partir do estado excitado tripleto, temos decaimento radiativo de  $T_1$  para  $S_0$ , com tempo de vida maior comparado ao estado excitado simpleto, variando de  $10^{-6}$  a 1s, essa emissão é chamada fosforescência. [42].

FIGURA 13 - ESQUEMA DE NÍVEL DE ENERGIA DE UMA MOLÉCULA ORGÂNICA (ESQUERDA: SIMPLETO, DIREITA: TRIPLETO). SETAS COM LINHAS SÓLIDAS INDICAM TRANSIÇÕES RADIATIVAS, COM LINHAS TRACEJADAS TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS.[61]



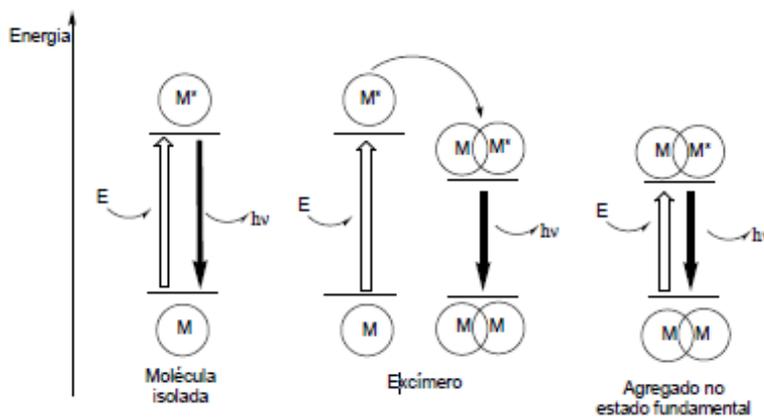
No caso de ocorrer um cruzamento intersistemas inverso,  $T_1 \rightarrow S_1$ , devido a diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_1$  ser menor, o tempo de vida de  $T_1$  será bastante longo, resultando em espectro de emissão bem similar ao da fluorescência, no entanto chamamos fluorescência atrasada, pois o tempo é maior dadas as sucessivas conversões intersistemas [42]

A reprodução das transições eletrônicas em polímeros semicondutores, estão esquematizadas no diagrama de Jablonski, na figura 13, organizando a ocorrência dos fenômenos resultantes da absorção eletrônica.

Se um excesso de energia vibracional for transferido para o solvente por colisões da molécula excitada com a molécula do solvente, desativando as espécies e seguido por um relaxamento vibracional para o menor nível de vibração dos estados eletrônicos sem emissão de radiação, temos a conversão interna (CI). Já o cruzamento intersistemas (CIS) envolve transições não radiativas de estados de diferentes multiplicidades,  $S_1 - T_1$  e vice-versa, pode competir com outros processo, pois é igualmente rápido a processos de desativação  $S_1$ ,  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  s [63]. A conversão interna e a conversão intersistemas, bem como o processo de fosforescência e de fluorescência estão também aparecem na Figura 13.

Há ainda os processos de supressão de energia, que contribuem para a desativação da molécula e envolvem a interação de uma molécula doadora (D) com outras moléculas idênticas ou não (receptora, A) em estado fundamental ou ainda entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia). E dependem de fatores como: distância entre doador e receptor; orientação relativa do doador e do receptor; ressonância energética do doador e do receptor; propriedades ópticas do meio; efeito das colisões moleculares no movimento de  $D^*$  e de A no momento da excitação do doador.

FIGURA 14 - DIAGRAMA DE ENERGIA: FORMAÇÃO DE EXCÍMEROS E EXCIPLEXOS[66]



Um decaimento radioativo de espécies emissoras agregadas ( $MM$ ), formadas no estado excitado por associação de moléculas iguais temos os excímeros ( $MM^*$ ), ou por associação de moléculas diferentes, temos exciplexos. Podem ser formados em sólidos ou líquidos, em que a estrutura cristalina ou a conformação permita a aproximação das moléculas [64],[65]. Esses fenômenos aparecem na figura 14.

Maior eficiência é obtida quando a energia do estado excitado  $A^*$  for menor que a do estado excitado  $D^*$ , para que a transferência de energia se dê enquanto D ainda está no estado excitado [38].

### 2.3.2. Rendimento quântico de fotoluminescência

Os processos pelo qual uma espécie absorve fótons e os libera na forma de fótons, são considerados fotoluminescência. Quando a espécie é excitada pela injeção de cargas positiva, buraco, na banda de valência e elétrons na banda de condução, que se recombinam na forma de um éxciton, para decair emitindo luz, é designado eletroluminescência. Um polímero eletroluminescente sempre será fotoluminescente, mas a recíproca não é verdadeira [43].

Para que ocorra a eletroluminescência, o polímero deve apresentar cromóforos, sítios, com ligações  $\pi$ , aptos a receber os elétrons e permitir suas transições, assim como buracos para equilibradamente realizar o transporte de cargas, possibilitando a formação do éxciton. Além disso o polímero terá que ser obrigatoriamente fotoluminescente [66][67].

O rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY do inglês *photoluminescence quantum yield*) é importante para entendimento dos fenômenos fotofísicos anteriormente apresentados, é dado pela razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, durante o decaimento de fluorescência, pelo número de fótons absorvidos. Calcula-se seu valor com a equação 01, onde  $\varphi_A$  corresponde ao rendimento quântico da amostra e  $\varphi_P$  ao padrão,  $Grad_A$  e  $Grad_P$  correspondem à área da curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação,  $n$  corresponde ao índice de refração do solvente na qual a solução da amostra e padrão estão preparados, caso sejam utilizados diferentes solventes [28], [68].

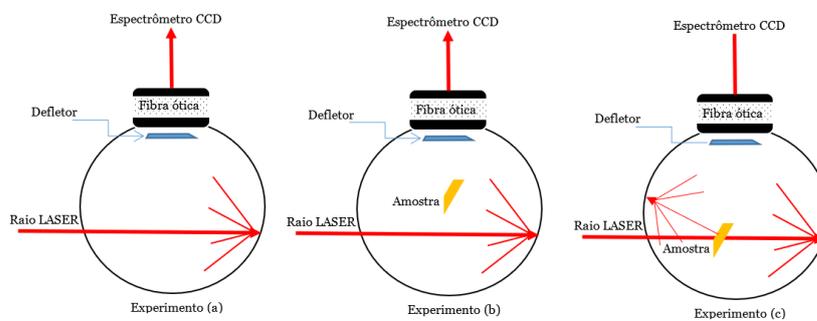
$$\varphi_A = \varphi_P \frac{(Grad_A \cdot n_A^2)}{(Grad_P \cdot n_P^2)} \quad (01)$$

Materiais poliméricos apresentam anisotropia na distribuição dos cromóforos, atribuindo anisotropia ao momento dipolar de emissão, e efeitos de distribuição de onda que modificam o momento de distribuição angular de emissão. Como o mapeamento desses momentos constituem um inconveniente, utiliza-se uma esfera integradora.

Na Figura 15 é exibida a configuração experimental básica para medição do rendimento quântico. Uma fibra óptica vai da parede da esfera até um espectrômetro de grade com um CCD (dispositivo de carga acoplada). À frente da fibra óptica há um defletor revestido com sulfato de bário, impedindo iluminação

direta. Um feixe de *laser* colimado, de comprimento de onda pré-determinado, é dirigido a esfera através de um pequeno orifício. Realizam-se três medidas, experimento (a), com a esfera vazia e apenas o *laser* é detectado pelo espectrômetro; experimento (b), a amostra é colocada dentro da esfera e o feixe de laser é dirigido para a parede da esfera; experimento (c), mesma montagem anterior, com o feixe de *laser* apontado para a amostra, posicionada para refletir na s paredes da esfera [69][70].

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESFERA DE INTEGRAÇÃO.



Em espectros reais de polímeros, o valor do eixo y, dado pelo produto da intensidade e comprimento de onda, é proporcional ao número de fótons dentro de um determinado intervalo de comprimento de onda. A área sob o perfil do laser é proporcional à quantidade de luz não absorvida chamamos L. No experimento (b) e (c), da figura 15, a área sob o perfil de emissão é proporcional à quantidade de luz emitida, chamamos de P.

Considerando em (b) que uma fração de luz  $\mu$  do laser espalhado é absorvido, em (c) a amostra é atingida diretamente com uma fração A de luz sendo absorvida, se tem uma parcela (1-A) transmitida ou refletida. A amostra absorve uma porção de  $\mu$  dessa luz, assim as equações (02), (03) e obter a expressão para o coeficiente de absorção (04):

$$L_b = L_a (1 - \mu) \quad (02)$$

$$L_c = L_a (1 - A)(1 - \mu) \quad (03)$$

$$A = \left(1 - \frac{L_a}{L_b}\right) \quad (04)$$

O sinal detectado no experimento (b) da Figura 15, é a soma de luz dispersa e emitida após a absorção da luz do laser disperso. Pode-se dizer que o número de fótons que atingem o detector é dado por  $L_b + P_b$ . No experimento (c), tem uma fração da luz do laser refletida pela amostra, uma fração transmitida e a fração restante,  $A$ , é absorvido. A luz do laser espalhada para o espectro medido é dada pela equação (05), assumindo que o local a partir do qual a luz do laser é espalhada inicialmente não é importante.

$$(1 - A)(L_b + P_b) \quad (05)$$

A luz emitida pela absorção da luz do laser colimado ( $\eta L_a A$ ) contribui para o perfil medido no experimento (c). Sendo assim, a intensidade total sobre o espectro no experimento (c) é dada pela equação (06). Eliminando  $L$  e  $L_b$  com a equação (04) e reestruturando obtemos equação 07:

$$(L_c + P_c) = (1 - A)(L_b + P_b) + \eta L_a A \quad (06)$$

$$\eta = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A} \quad (07)$$

O axioma deste modelo é que a luz do laser espalhada de diferentes locais no interior da esfera contribui de forma idêntica para o espectro medido, empiricamente validado com uma precisão de  $\pm 2\%$  [69].

### 2.3.2.1. Dispositivos Emissores de Luz

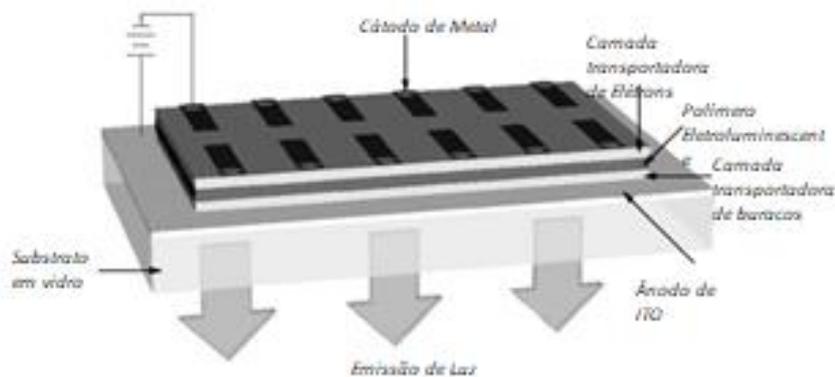
O Poli(p-fenileno), PPV, é um dos polímeros mais estudados para produção de dispositivos eletroluminescentes, em 1990 foi prensado entre dois eletrodos: um de óxido de índio e titânio (ITO) e outro de alumínio (Al) e sujeito a uma baixa corrente, emitiu luz. Foi o início de uma longa jornada na pesquisa dos polímeros eletroluminescentes. Uma de suas características de relevância nessa área, é a facilidade de difusão de cargas, com a relaxação na rede se formam polarons pela interação do elétron da ligação  $\pi$  e íons, sem modificação estrutural.[28][67]

O microambiente, a localização no dispositivo e a polaridade média de uma molécula definem a cor que será emitida. O cromóforo ligado a uma cadeia

polimérica tem sua mobilidade restrita, assim sua emissão depende da arquitetura da molécula, como regioregularidade localização e distribuição na molécula[67].

Um dispositivo eletroluminescente típico, como PLED (*Polymers Light Emitting Diodes*), na figura 16, tem sua construção organizada da seguinte forma: um substrato de vidro que recebe uma fina camada de ITO, constitui o ânodo, sobre qual o polímero, em solução, é depositado (por imersão ou rotação) com uma espessura típica de 100 nm. O cátodo é formado por uma metal, de baixa função trabalho, como o Ca, Al ou Mg, aplicado por evaporação sobre a camada de polímero em vácuo; os eletrodos são ligados a uma fonte de corrente, CC ou CA, a fim de fornecer a carga. Esse arranjo pode ser diferente de acordo com a aplicação, com cromóforos multicomponentes e mesmo várias camadas de transporte, numa estrutura tandem [30], [67], [71]

FIGURA 16 - ARRANJO TÍPICO DE UM DISPOSITIVO PLED, EXIBINDO S CAMADAS TRANSPORTADORAS DE ELÉTRONS E DE BURACOS.



O cátodo recebe os elétrons e injeta na banda de condução do polímero, correspondendo ao LUMO, o ânodo insere buracos na banda de valência, correspondendo ao HOMO, que se movimentam se combinando e formando éxcitons, podendo sucumbir por diversos processos. O éxciton formado pode estar no estado simpleto ou tripleto, como há apenas um simpleto pra cada tripleto, o decaimento radioativo deste só poderia ter uma eficiência quântica máxima de 25%.[72]

### 2.3.3. Fluorescência resolvida no tempo

As medições resolvidas no tempo contêm mais informações do que as disponíveis nos dados em estado estacionário. O tempo de vida também é importante, pois determina o tempo disponível para o fluoróforo interagir ou difundir em seu ambiente e, portanto, as informações disponíveis a partir de sua emissão. Absorção e emissão de fóton são processos com tempos similares, porém moléculas excitadas se mantêm no estado  $S_1$  por um período (de pico a nanosegundos), de acordo com o microambiente, para na sequência emitir o fóton ou sofrer outro regime de decaimento [42][59].

A intensidade de fluorescência diminui exponencialmente em um tempo característico, tocante a vida útil média ( $\tau$ ) de um fluoróforo antes da desintegração espontânea. A extinção dinâmica atua em todos os éxcitons, influenciando o tempo médio de decaimento, por esse motivo a técnica de medição de fluorescência resolvida no tempo é relevante [42][59].

Com uma fonte luminosa pulsante a amostra é excitada, resultando em uma população de moléculas no estado excitado ( $n_0$ ), usamos a equação 08, na qual  $n(t)$  é o número de moléculas excitadas no tempo,  $\Gamma$  é a taxa de emissão radioativa e  $k_{nr}$  é a taxa de emissão não radioativa.

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad (08)$$

Para cada molécula temos a mesma probabilidade de decaimento pois se trata de um evento randômico, de onde se obtém um tempo médio ( $t$ ), que culmina num decaimento exponencial calculado pela equação 09, onde  $\tau$  é o tempo de vida da espécie que emitiu

$$n(t) = n_0^{-t/\tau} \quad (09)$$

Empiricamente não há como contabilizar  $n(t)$ , se usa então a intensidade de fluorescência  $l(t)$  como variável diretamente proporcional a  $n(t)$ , modificando a equação 10, que fica:

$$l(t) = l_0^{-t/\tau} \quad (10)$$

Com  $l_0$  como intensidade de fluorescência no tempo zero. A aquisição do tempo de vida sucede sob dois aspectos:

- a) Quando a intensidade decai ao valor  $1/e$ , no qual  $e = \text{logaritmo neperiano}$  da intensidade inicial;
- b) através do coeficiente angular da curva no gráfico  $I(t)$  versus  $t$  [59].

#### 2.3.4. Mobilidade de cargas em semicondutores

A mobilidade do portador de carga  $\mu$  é uma propriedade intrínseca do material medida em  $m^2V^{-1}s^{-1}$  ou  $cm^2V^{-1}s^{-1}$  que descreve a velocidade média de um portador de carga no material sob a presença de um campo elétrico. O transporte de carga em semicondutores caracterizado como um processo de salto entre diferentes locais moleculares. Além do campo elétrico, a temperatura e a concentração do transportador de carga beneficiam a mobilidade [73][74][75].

São várias as técnicas experimentais comumente utilizadas para medir a mobilidade do transportador de carga, cada uma analisando diferentes escalas de tempo e tendo sua própria complexidade, amostra e preparação. A condução depende de interações moleculares e do grau de desordem dos níveis de energia do semicondutor.[42]

O alicerce da injeção termiônica é existência de defeitos e impurezas, que produzem barreiras de potencial no interior da camada orgânica em um dispositivo. É necessário existir energia térmica suficiente para escalar esses degraus na interface polímero/eletrodo, a interação Coulômbica diminui a barreira, no efeito Schottky, facilitando a injeção de cargas. A distância entre as cargas na interface é um fator restritivo, sendo assim o campo elétrico aplicado deve ser capaz de reduzir os níveis de energia dos estados localizados que participam do processo de condução tornando o transporte de carga exponencialmente subordinado a corrente e tensão [73][76].

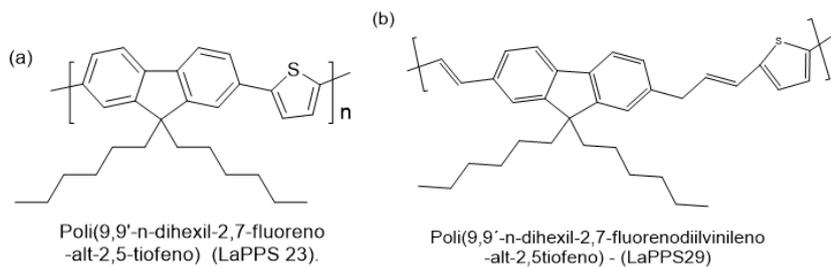
Dispositivos multicamadas preparados com polímeros de diferentes valores de potencial de ionização, criam uma descontinuidade energética na interface entre polímeros, produzindo diferentes alturas de barreira para elétrons e para buracos, facilitando a passagem de um tipo de portador e retendo outro, causando um aumento na taxa de dissociação de éxcitons.[77][23]

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho propõe a síntese de polímeros conjugados Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) - (LaPPS 23) e Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorendiilvinileno -alt-2,5tiofeno) - (LaPPS29), representados na figura 17, baseado nos monômeros de fluoreno e tiofeno, utilizando as rotas de Wittig e Suzuki-Miyaura, para obtenção de duas versões de copolímeros, com e sem vinilideno entre as unidades monoméricas respectivamente. Igualmente a caracterização das propriedades fotofísicas e estruturais dos materiais obtidos, a fim de determinar o melhor desempenho nas suas possíveis aplicações em dispositivos OPV (organic photovoltaic), bem como em OLEDs (dispositivo orgânico emissor de luz).

FIGURA 17 - ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS PREPARADOS VIA ACOPLAMENTO SUZUKI (A) E REAÇÃO DE WITTIG (B).



#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar a síntese de polímero, de fluoreno em conjunto com tiofeno, via reação de Policondensação de Wittig;

Realizar a síntese de polímero, de fluoreno em conjunto com tiofeno, via reação de Policondensação de Suzuki;

Rotoevaporar os produtos obtidos nas sínteses, proceder a purificação via coluna cromatográfica ou extração Soxhlet, com concomitante verificação da pureza dos extratos através de análise de cromatografia em camada delgada (CCD).

Executar caracterização estrutural para cada um dos polímeros obtidos, através de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FITR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1H$  e  $^{13}C$

Executar caracterização propriedades fotofísicas para cada um dos polímeros obtidos, através da Espectroscopia eletrônica absorção no UV-Vis;

Executar medição de rendimento quântico e tempo de vida, ;

Executar caracterização propriedades elétricas para cada um dos polímeros obtidos, através de medições corrente versus tensão;

### 3.3. JUSTIFICATIVA

A versatilidade apresentada pelos polímeros conjugados com propriedades semicondutoras e de emissão de luz “fria”, implicam em um grande conjunto de aplicações possíveis, que vem de encontro com a imprescindibilidade atual de dispositivos eletrônicos na vida cotidiana.

O crescimento populacional desenfreado, manifesta uma necessidade, cada dia mais urgente, de migrar de tecnologias antigas, pouco ou nada sustentáveis de produção de energia, para novas engenharias, mais sustentáveis. E os OPVs têm se mostrado uma realidade já presente em construções que buscam certificação ambiental, utilizando fachadas inteiras com esse tipo de filmes, como apresentado na revisão.

## 4. MATERIAL E MÉTODO

### 4.1. REAGENTES E SOLVENTES

Reagentes usados conforme recebidos: 2,5-tiofeno-dicarboxialdeído (99,0 %, M.M.:160,16 g mol<sup>-1</sup>, Aldrich), brometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)metil]-9,9'-n-hexilfluoreno (preparado no LAPPS, M.M.: 1016,90 g mol<sup>-1</sup>), tert-butóxido de potássio (Acros, 98%), ácido 9,9-dihexylfluoreno-2,7-diboronic bis(1,3-propanediol)-éster (97%, Aldrich, M.M.:502,30 g mol<sup>-1</sup>), ácido 2,5-tiofenodiboronic, bicarbonato de sódio P.A. - NaHCO<sub>3</sub> (Vetec), sulfato de magnésio - MgSO<sub>4</sub> (Acros, 97%), Cloreto de tricaprililmetilamônio (Aliquat 336), sílica Merck 230-400 mesh (Aldrich), tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0).

Solventes usados conforme recebidos: Clorofórmio - P.A. (Êxodo), Tolueno P.A. (Vetec), clorofórmio-d (Aldrich, 99%), hexano P.A. (Neon), metanol P.A. (Neon), dicloroetano P.A. (Vetec).

Folha de sílica gel TLC grau standard contendo indicador fluorescente (Aldrich).

### 4.2. EXPERIMENTAL

#### 4.2.1. Síntese do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) (LaPPS 23)

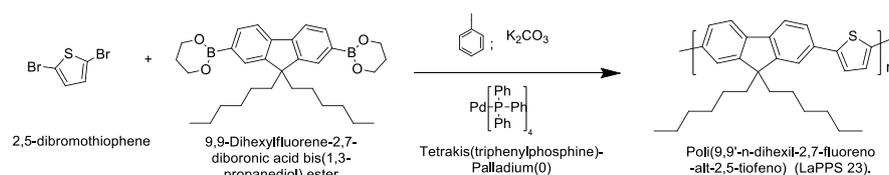
A síntese do poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) (LaPPS 23) via acoplamento Suzuki, seguindo a metodologia apresentada por Cassemiro, na referência [78], tem sua representação na figura 18.

Em um balão de fundo redondo e de pescoço longo, foi adicionado 0,592 mmol (306,20 µg) de ácido 9,9-dihexylfluoreno-2,7-diboronic bis(1,3-propanediol)-éster, e 0,592 mmol (148,40 µg) de 2,5-dibromotiofeno, 30 mL de tolueno, solução aquosa 2,0 molar, 20 mmol, de carbonato de potássio, sob agitação (900 RPM) e cuidadosa manutenção de atmosfera de argônio por 30 minutos. Após os quais foi acrescido o catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paládio (0), 8,0 % em massa. Esse sistema foi mantido em temperatura de 96 °C e agitação a 1100 RPM por 72 h, sob abrigo da luz direta. Posteriormente, a mistura, de coloração amarelo-esverdeado, foi arrefecida naturalmente até temperatura

ambiente e transferida para funil de separação, com a realização de repetidas lavagens com diclorometano, a fim de separar a fase orgânica da fase aquosa, coletando em béqueres separados. À fase orgânica foi juntado sulfato de magnésio, sob agitação por 30 minutos, seguido de filtragem com o objetivo de secar qualquer resíduo de água existente. O filtrado obtido foi reduzido em rotoevaporador, a temperatura de 42 °C.

O líquido reduzido foi lentamente gotejado em metanol, resfriado a aproximadamente 1° C, observando a formação de um precipitado amarelo esverdeado. Essa mistura foi novamente rotoevaporada a temperatura de 67 °C. A redução resultante foi acomodada em placa de Petri para evaporação do solvente e formação de filme. Esse filme foi recolhido em um papel filtro, e levado para purificação em um sistema Soxleth.

FIGURA 18 - ROTA DE OBTENÇÃO DO LAPPS23 SIMPLIFICADA



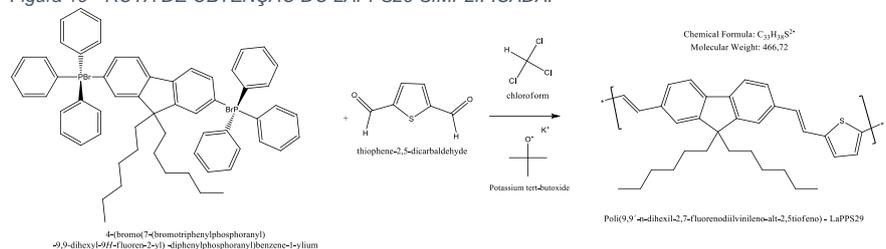
#### 4.2.2. Síntese do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno -alt-2,5tiofeno) - (LaPPS29)

A síntese do síntese do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodivinileno -alt-2,5tiofeno) - (LaPPS29) foi realizada segundo a Reação de Wittig, seguindo a metodologia apresentada por Rodrigues, na referência [79], como rota representada na figura 19.

Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 0,713 mmol (100,00 µg) de 2,5-tiofeno-dicarboxialdeído, e 0,713 mmol (725,00 µg) de brometo de 2,7-bis[(p-trifenilfosfônio)-metil]-9,9'di-n-hexilfluoreno, 30 ml de clorofórmio, sob atmosfera de argônio. Na sequência foi acrescido uma solução de 400 µg de tert-butóxido de potássio em 10 mL de etanol. E mantido em temperatura ambiente sob agitação por 24 h. Findo esse período foram inseridas agulhas no septo de borracha, com a finalidade de expelir possíveis gases formados.

A mistura obtida ao término da síntese foi arrefecida naturalmente até temperatura ambiente e lentamente gotejado em metanol, resfriado a aproximadamente 1° C, observando a intensa formação de um precipitado alaranjado profundo, que foi filtrado, e coletado. Essa substância alaranjada foi analisada por cromatografia de camada delgada (CDD) indicando resíduo, provavelmente sobra dos monômeros, sendo assim o composto seguiu purificação em um sistema Soxleth.

Figura 19 - ROTA DE OBTENÇÃO DO LAPPS29 SIMPLIFICADA.



### 4.2.3. Espectroscopia Infravermelho - Transformada de Fourier (FITR)

Ao estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria chamamos espectroscopia, uma das técnicas mais utilizadas é a espectroscopia vibracional que explora a transição das interações normais entre as moléculas por duas técnicas, a de nosso interesse é absorção no infravermelho. [80]

Como as moléculas apresentam estruturas tridimensionais, empregando o conceitos de simetria e teoria de grupo, é possível determinar o número de ondas das vibrações moleculares na região espectral abaixo de  $4000\text{ cm}^{-1}$ . O interferograma obtido através da operação de transformada de Fourier, apresenta um perfil espectral IR (*infrared*) de intensidade versus o número de ondas. Os espectros podem ser apresentados na forma de absorção e transmissão [80][81]

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizados laboratório multiusuário de infravermelho no Departamento de Química da UFPR utilizando o equipamento BOMEM (Hartmann & Braun) MB-Serie, varrendo a faixa espectral entre  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  e 24 scans/min, , no modo transmitância, através de pastilhas de KBr.

#### 4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica espectroscópica de caracterização capaz de elucidar a estrutura atômica de compostos orgânicos, baseada no momento magnético e momento angular do spin, mapeando o esqueleto de átomos como  $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^{13}C$ , entre outros. Com a aplicação de um campo,  $B_0$  em Tesla, ocorre o alinhamento do núcleo do átomo, e a mudança do spin ao absorver energia quantizada, num pacote que é igual a diferença de energia entre os estados implicados. Essa razão entre o momento magnético e o momento angular, é chamada razão giromagnética e é particular de cada núcleo. E dependendo da frequência do campo aplicado, é a frequência absorvida em mega-hertz (MHz), sendo assim é possível determinar o átomo e sua vizinhança química [80][82][83].

A ressonância mostrada no espectro é diferente para cada núcleo, dependendo do ambiente químico que está inserido, variando na ordem de 10 ppm no caso do próton e de 13 a 200 ppm para o carbono. O ponto referencial do deslocamento químico é o TMS (trimetilsilano) para análises em baixas temperaturas. A vizinhança define o acoplamento spin-spin, ocasionando o desdobramento das linhas do espectro, esse intervalo é designado constante de acoplamento,  $J$ , sendo que para cada núcleo adjacente ( $n$ ) temos  $(n+1)$  traços representado dupletos, tripletos, assim sucessivamente.[81]

As medidas de RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  do LaPPS23 e LaPPS29 foram realizadas no Setor de Ciências Biológicas da UFPR utilizando o equipamento Varian Inova-400 Instrument (399.65 MHz para  $^1H$  e 100.40 MHz para  $^{13}C$ ).com solução polimérica contendo clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ) e TMS como referência.

##### Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia é capaz efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas., se trata de uma técnica analítica de separação de misturas moleculares com base nas suas solubilidades em diferentes solventes e em suas mobilidades em diferentes substratos [84] [85][86][87].

A separação ocorre quando as moléculas de polímero solubilizado (0,01-0,6%), em um líquido fluindo se movem através de um leito estacionário de partículas porosas de acordo com o tamanho ou o raio hidrodinâmico, através da injeção uma pequena quantidade de (100-400  $\mu$ L) da solução em um conjunto de

colunas que são embaladas com esferas porosas. Moléculas menores penetram nos poros e, portanto, são retidas em maior extensão do que moléculas maiores, que continuam descendo pelas colunas e eluindo mais rapidamente [56] [85][87].

A massa molar dos polímeros deste estudo foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando poliestireno como padrão e tetrahidrofurano (THF HPLC) como eluente.

#### **4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As transições térmicas de polímeros são utilizadas na sua caracterização utilizando dois comportamentos específicos: a temperatura de fusão cristalina,  $T_m$  (transição de primeira ordem), e a temperatura de transição vítrea  $T_g$ . (transição de segunda ordem). Sendo, respectivamente, a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de um polímero, e a temperatura em que os domínios amorfos de um polímero assumem as propriedades características do estado vítreo. Polímeros semicristalinos podem apresentar ambas transições, enquanto polímeros muito amorfos mostra apenas uma  $T_g$ , enquanto polímeros muito cristalinos apresentam apenas uma  $T_m$  [81][88].

O calorímetro pode apresentar um ou dois fornos idênticos, para receber a amostra em análise e uma referência, em condições isotérmicas. A cada alteração sofrida pela amostra ocasionada por um evento endo ou exotérmico, a variação entre os exemplares é detectada por termopares, fornecendo potência de entrada para nivelar a temperatura. Uma curva é plotada, na qual os picos são eventos com transição de entalpia e deslocamento em forma de 's' são eventos com variação de capacidade calorífica como a  $T_g$  [81].

A análise por DSC foi realizada no equipamento Netzsch modelo 200 F3 Maia e as amostras foram submetidas à programação com taxa de aquecimento e de resfriamento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

#### **4.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A Termogravimetria é uma técnica de medição térmica que analisa a perda de massa, com o uso de um termo balança, em função da evolução da temperatura, a uma taxa constante de incremento. Volatilização, desidratação,

oxidação e outras reações químicas podem ser facilmente registradas, mas as transições simples são perdidas, pois não ocorrem alterações de peso [81][87][89].

O equipamento registra as perdas de massa a medida que os voláteis se formam pela degradação do polímero. Como a atmosfera interfere do processo de degradação da amostra, podem ser utilizados  $N_2$  como atmosfera inerte ou  $O_2$  em condições reativas. O termograma mostrado ilustra perdas de peso devido à dessorção de gases decomposição, a faixa real de decomposição de um polímero em uma mistura de polímeros pode ser afetada pela morfologia da amostra [85][89]. A informação de maior importância da análise termogravimétrica é a indicação da termoestabilidade dos polímeros.

As análises térmicas para este estudo foram realizadas em analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, permite a medição das mudanças em massa e dos efeitos térmicos entre  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  e  $2.400\text{ }^\circ\text{C}$ . Foram utilizados de 5 mg a 7 mg de cada material na aquisição das medidas, que foram aquecidos de 20 a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.2.7. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A técnica de análise via espectroscopia na região do UV-Visível tem como prerrogativa a interação da radiação eletromagnética com moléculas, átomos, íons e partículas, gerando a promoção de um elétron em um nível de menor energia para um estado mais energético. A quantidade de energia absorvida está relacionada a diversos fatores como concentração do meio e coeficiente de absorção molar da espécie, além do caminho ótico, e é estabelecida pela equação da mecânica quântica de Einstein ( $E = h\nu$ ). As transições eletrônicas observadas por essa técnica devem apresentar energia pertencente a faixa do ultravioleta ( $200 < \lambda < 400$ ); visível ( $380\text{-}400\text{ nm} < \lambda < 700\text{-}800\text{ nm}$ ) [80][90][91].

Em absorção, intensidade do feixe do feixe transmitido,  $I$ , se correlaciona com o feixe incidente,  $I_0$ , paralelo e monocromático, pela lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda)cb}, \text{ com } c \text{ (mol } L^{-1}\text{)} \quad (11)$$

é a concentração do absorvente no coeficiente de absorção molar no comprimento de onda  $\lambda$ , e  $b$  (cm) é o comprimento do percurso ótico no meio. Empiricamente é medida a transmitância, como razão entre as intensidades:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon(\lambda)cb} \quad (12)$$

podendo ser substituída pela absorvência:

$$A = \log_{10}T = \varepsilon(\lambda)cb, \quad (13)$$

que varia linearmente com os componentes da equação [80][90][91].

Após a absorção, o elétron no estado excitado, pode sofrer um decaimento energético, de diferentes processos, como citado anteriormente, o processo de desativação provenientes de estados singletos é a fluorescência.[92]

Na medição de fluorescência é separada a radiação emitida da incidente para excitar a amostra, com a medição em ângulo de  $90^\circ$  ao feixe incidente. São obtidos resultado mais lineares em concentrações menores pois evitam a formação de supressores (*quenching*). Espectrofluorímetros estacionários podem apresentar dois tipos de espectro: de fluorescência (obtido com excitação no comprimento de onda de máximo da banda de absorção) e de excitação (obtido variando a intensidade com o máximo comprimento de onda da emissão) [59][56][93].

Ainda utilizando um fluorímetro, com auxílio de uma esfera integradora, como apresentado em 2.3.2, é possível obter o rendimento quântico pela medição da emissão e dispersão, com subsequente subtração de um espectro de solução em branco.

#### 4.3. MEDIÇÕES ELÉTRICAS

A fim de realizar as medições elétricas de corrente versus tensão, foram construídos dispositivos do tipo diodo conforme descrito adiante.

Foram adquiridas lâminas de vidro recobertas com óxido de estanho e índio (ITO), da marca sigma Delta Technologies, resistência 8 – 12  $\Omega$ , que foram segmentadas com dimensão de 10 mm x 25 mm, com cortador de vidro. Verificando com o multímetro, foi detectado o lado da lâmina passivado com ITO, e este teve uma área de 1,0  $mm^2$  protegida com uma camada de esmalte, e em seguida realizado o ataque do óxido em banho de ácido clorídrico (HCl - 1:2), para

que não ocorra curto circuito durante as medições elétricas. A região desprotegida da lâmina recebeu uma cobertura de pasta de zinco (Zn metálico e água), que durante a submersão no banho ácido auxilia o arraste da camada de ITO da placa. Subsequentemente foi lavado em água deionizada e seco em estufa. Essa operação foi repetida três vezes, com intuito de garantir a corrosão completa do ITO.

Em seguida as lâminas foram lavadas com auxílio de ultrassom, em banhos sequenciais de acetona, de álcool isopropílico e de água, cada um por 15 minutos, retirando o esmalte aplicado e qualquer outra sujidade ou gordura que pudessem interferir na deposição do filme de polímero.

Os copolímeros foram solubilizados em clorofórmio/clorobenzeno (9:1),  $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ , e colocados em agitador por 15 minutos para obter maior homogeneidade. Com auxílio de um *spin-coater*, foi preparado o filme por gotejamento de  $80 \mu\text{L}$  de solução sobre a lâmina, em rotação inicial de 500 rpm, nos primeiro 15 segundos, e depois mais 1300 rpm por 60 segundos.

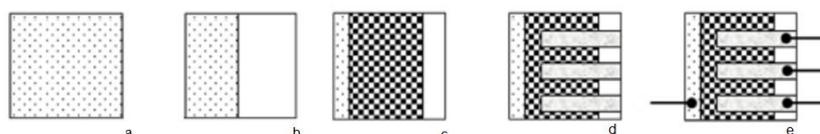
FIGURA 20 - MÁSCARA PARA DEPOSIÇÃO DE AL, CADINHO DE TUNGSTÊNIO E MONTAGEM DAS LÂMINAS PARA EVAPORAÇÃO DO AL RESPECTIVAMENTE (DO AUTOR).



Em um passo seguinte o alumínio, 99 % de pureza, foi evaporado sobre o filme polimérico, utilizando uma máscara de sombra de 1 mm, como mostrado na figura 20. Para evaporação se utiliza um cadinho espiral de tungstênio, também na figura 20 ao centro, pelo qual passa corrente aquecendo o Al, que ao sublimar se espalha pela câmara, mantida sob pressão de aproximadamente  $8 \cdot 10^{-8} \text{ N m}^{-2}$ , e se assenta através da região recortada da máscara sobre a lâmina, formando barras que constituem o cátodo do dispositivo. Sobre essas barras são soldados

os contatos de ouro (Au), para favorecer a passagem de corrente. Está ilustrado esquema das camadas obtidas no dispositivo na figura 21.

FIGURA 21 - DISPOSITIVO OLED MONTADO PARA MEDIÇÕES ELÉTRICAS. EM A É REPRESENTADA A LÂMINA DE VIDRO COM ITO, EM B = LÂMINA RECOBERTA COM ITO JÁ CORROÍDO, EM C = LÂMINA COM O FILME POLIMÉRICO, EM D = DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE AL, EM E = ESTRUTURA COMPLETA.



A espessura do filme depositado foi determinada em perfilômetro de contato Bruker Dektak XT, obtendo uma média de 140 nm. As medições  $I(V)$  foram realizadas em multímetro/fonte de corrente Keithley 2400 *Source Meter*, com tensões de 4 e 5 V, em ambiente escuro.

#### 4.4. MEDIÇÕES FOTOLUMINESCENCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Para as medições de PLQY foi utilizada um fluorímetro juntamente a uma esfera integradora, como descrito em 2.3.2, baseado na montagem descritas por De Mello [69], utilizando as concentrações  $0,025 \text{ mg mL}^{-1}$  em  $\text{CHCl}_3$  para o LaPPS23 (uma vez a concentrações maiores a absorção do laser ocorria muito na superfície), e  $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$   $\text{CHCl}_3$  para o LaPPS29, sendo que para este ultimo utilizou-se excitações próximas a duas absorções observadas. A equação 13 foi utilizada no cálculo da PLQY, e realizada análise em FluoFit *Global Fluorescence Decay Data Analysis Software*.

$$\pi = \frac{P_c \frac{L_c P_b}{L_b}}{\left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) L_a} \quad (13)$$

Para determinar o tempo de decaimento foi utilizado um laser de 435 nm, tanto para a emissão puramente eletrônica (0-0), em 471 nm, como para a primeira componente vibrônica (0-1), em 495 nm. Os tempos de decaimento para

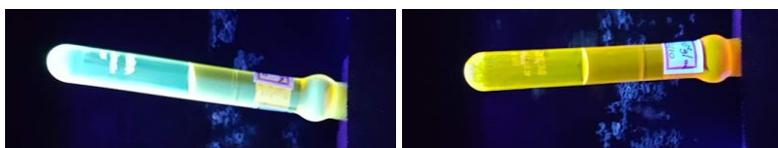
o L29 foram obtidos excitando tanto em 435 nm como em 469 nm, com frequência de 20 MHz., e fendas de 0,5 mm

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

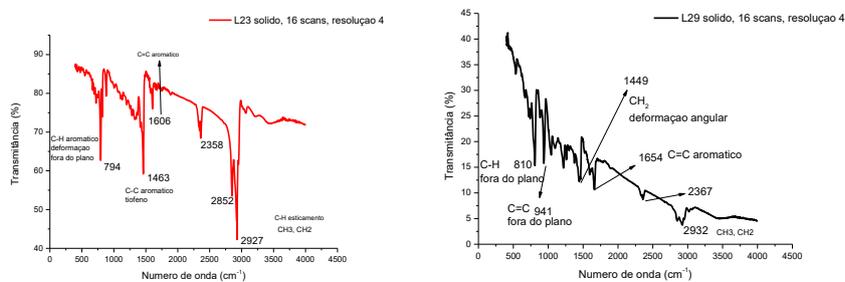
Após o preparo, os copolímeros apresentaram desde o início características fotoluminescentes, como pode ser observado nas fotos dos mesmos, na figura 22, quando expostos a câmara de luz com comprimentos de onda 360 nm.

FIGURA 22 - A DIREITA O LAPPS23, QUE APRESENTOU COR AMARELADA, E A ESQUERDA O LAPPS29 QUE APRESENTOU COLORAÇÃO ALARANJADA.



Os polímeros obtidos nas sínteses, após etapa de purificação foram analisados via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, para as quais apresentamos a seguir os resultados.

FIGURA 23 - A DIREITA O ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO LAPPS23, E A DIREITA O DO LAPPS29



Como pode ser visto na figura 23, temos bandas provenientes de deformação axial, de comprimento entre  $2940\text{-}2900\text{cm}^{-1}$ , referentes as ligações de C-H ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) das alquias ligadas ao carbono 9 do fluoreno, em ambos os espectros. Na região entre  $2370\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$ , podem ser observadas bandas de vibração de deslocamento angular, tipicamente observadas em compostos contendo fluoreno [94]. Ainda uma banda de média intensidade, entre 810 e 790

$\text{cm}^{-1}$ , característica de vibração fora do plano de ligação C-H para aromáticos, também é observada, bem como a banda referente ao tiofeno na região próximo de  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . De forma interessante, a banda referente as ligações C=C aparece em  $1606 \text{ cm}^{-1}$  no LaPPS23, e com a adição do vinilideno essa banda surge em  $1654 \text{ cm}^{-1}$  para o LaPPS 29.

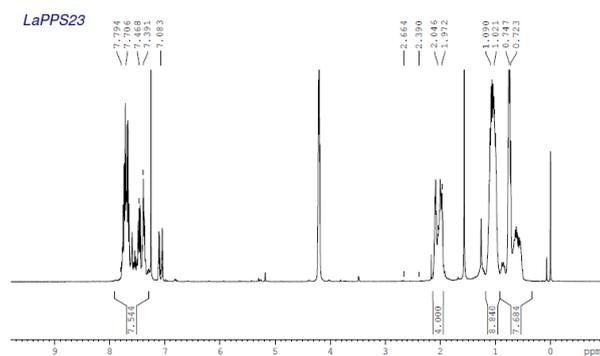
TABELA 2 – RESUMO RMN  $^1\text{H}$  O LAPPS23

Sinal	Deslocamento Químico $\delta$ (ppm)	Nº de prótons
A	0,588 - 0,823	10
B	0,921-1,1800	12
C	1,940- 2,135	4
D	7,285 - 7,732	8



Comentado [MO1]:

A figura 24 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o LaPPS23, e a tabela 2 um resumo dos deslocamentos químicos e dos hidrogênios do monômero do LaPPS23. Podemos observar 8 hidrogênios aromáticos, referentes aos anéis do tiofeno e do fluoreno, como mostrado na tabela 2, que são similares ao apresentado na bibliografia [95].

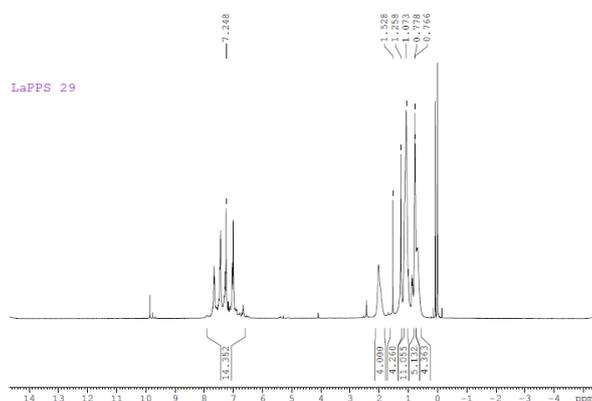
FIGURA 24 - ESPECTROS DE RMN  $^1\text{H}$  DE LAPPS23.

Para os hidrogênios das alquilas, com deslocamento químico abaixo de 3,000 ppm foram observados 29 prótons, sendo que apenas 26 pertencem ao LaPPS23, os excedentes são provavelmente provenientes de resíduos de monômero, uma vez que ainda se pode perceber um deslocamento em 4,199 ppm que é característico do ácido 9,9-dihexylfluoreno-2,7-diboronic bis(1,3-propanediol)-éster.

TABELA 3 - RESUMO RMN  $^1H$  O LAPPS29

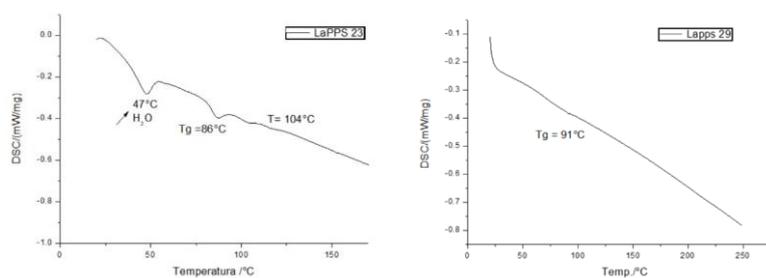
Sinal	Deslocamento Químico $\delta$ (ppm)	Nº de prótons	Previsão
A	0,500 – 1,200	20	
B	1,200 – 1,700	4	
C	1,929 - 2,130	4	
D	6,920 - 7,773	14	

A figura 25 expõe o espectro de RMN  $^1H$  para o LaPPS29, e a tabela 3, assim como anteriormente, um resumo dos deslocamentos químicos e dos hidrogênios do monômero do LaPPS29. Constatam-se 14 hidrogênios na região de deslocamento químico acima de 6,500 ppm, 8 referentes ao tiofeno e fluoreno, e 2 referentes a ligação dupla entre estes, com sobreposição do solvente, em 7,26 ppm, como exibido na tabela 3, análogos ao apontado pela bibliografia [96]. Para os hidrogênios das alquilas, com deslocamento químico abaixo de 3,000 ppm foram observados 28 que deveriam ser 26, decorrentes da falha de integração.

FIGURA 25 - ESPECTROS DE RMN  $^1\text{H}$  DE LAPPS29

O resultado do DSC apontou uma  $T_g$  de 86 para o LaPPS23  $^{\circ}\text{C}$ , e  $T_g$  de 91  $^{\circ}\text{C}$  para o LaPPS29, como pode ser visto na figura 26. Ao observarmos a bibliografia que precede esse trabalho, os valores eram distantes destes, isso em função das massas molares ponderais médias obtidas nas presentes sínteses serem menores ao apresentado por Grova [38], [97]. Como visto na figura 26, a seta aponta a direção das transições exotérmicas, portanto LaPPS23 ainda apresenta em 47  $^{\circ}\text{C}$  uma inflexão endotérmica, devido a água residual de síntese, e uma temperatura em 104  $^{\circ}\text{C}$ , indicando uma segunda transição relacionada a temperatura de fusão cristalina.

FIGURA 26 - TERMOGRAMA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PARA O LAPPS 23 (A ESQUERDA) E LAPPS29 (A DIREITA).



A cromatografia de permeação em gel tem seus resultados, para ambos os copolímeros, exibidos na tabela 3, na qual é possível perceber que o LaPPS29

apresentou uma massa molar média numérica (Mn) um pouco maior que a do LaPPS23, porém a massa molar média ponderada (Mw) do LaPPS29 se mostrou particularmente maior, e com maior polidispersividade, como indicado na tabela 3, assinalando menor homogeneidade de distribuição tamanhos de cadeias moleculares.

TABELA 3 - RESULTADO DE GPC

		LaPPS23		LaPPS29	
Peso Molecular	$\cdot 10^3 \frac{g}{mol}$	Mn	3,037	Mn	3,532
		Mw	4,927	Mw	8,904
Dispersividade	-	D	1,62	D	2,52

Baseados nos valores de Mn de cada polímero, e das suas massas molares,  $414,65 \text{ g mol}^{-1}$  para o monômero do LaPPS23 e  $466,72 \text{ g mol}^{-1}$  para o monômero do LaPPS29, podemos chegar à quantidade monômeros obtidos na síntese. Dessa forma, utilizando esses dados obtivemos um valor de 11 meros para o LaPPS23, e de 19 meros para o LaPPS29. Essa informação é importante a fim de atender o comprimento de efetivo de conjugação, que se trata do número de repetições simples e duplas ligações, não interrompidas, na cadeia polimérica. Essa distribuição média é delimitada por defeitos na cadeia polimérica (como torção conformacional, segmentos saturados, impurezas, etc), e afeta fatores intrínsecos bem como extrínsecos, impactando no desempenho do polímero [78].

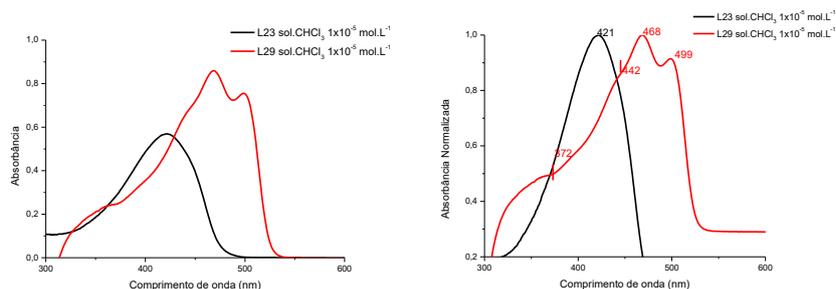
## 5.2. CARACTERIZAÇÃO FOTOFISICA

Os espectros de absorção e emissão foram obtidos a partir de soluções dos polímeros em clorofórmio ( $CHCl_3$ ), em concentrações de  $10^{-6}$  á  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a fim de melhor observar os fenômenos fotofísicos ocorridos, e separar a natureza destes. Ainda foram realizadas as medições em filmes preparados em *spin-coater* a partir de soluções  $10 \mu\text{g}/\text{mL}$ . O equipamento de absorção apresentou limitação

de detecção, algumas concentrações que excediam o limite máximo e outras o limite mínimo, portanto apresentamos apenas a comparação do espectro que melhor representa cada material, na concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Todos os valores máximos obtidos estão resumidos na tabela 04.

A figura 27 exibe os espectros de absorção do LaPPS23 e LaPPS29, onde podemos perceber que o primeiro apresentou uma banda de absorção com máximo em 421 nm, enquanto o outro apresentou uma banda de maior largura, com um ombro em 372 nm e um em 442 nm, além de dois picos máximos bastante destacados em 468 nm e 499 nm, indicando a ocorrência de mais de um processo de absorção ocorrendo durante a excitação do LaPPS29. Foi realizada a normalização dos espectros, como visto a direita na figura 25, a fim de melhor visualizar o deslocamento entre os máximos dos sinais.

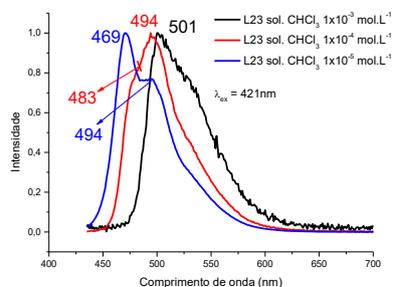
FIGURA 27 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO EM SOLUÇÃO PARA O LAPPS23 (PRETO) E O LAPPS29 (VERMELHO), À DIREITA O MESMO ESPECTRO DE ABSORÇÃO NORMALIZADO.



Os espectros de emissão normalizados do LaPPS23 são exibidos na figura 28, obtidos em soluções o  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Foi realizada a excitação ao maior comprimento de banda observado na absorção, 421 nm, e os valores máximos de fluorescência obtidos são resumidos na tabela 4.

A medida que foram excitadas soluções mais diluídas, observamos um deslocamento em direção a região de comprimento de onda do azul (maior energia) e as menos diluídas apresentam espectros mais em direção ao vermelho (menor energia), indicando a formação de agregados, da mesma forma que é apresentado na bibliografia [98].

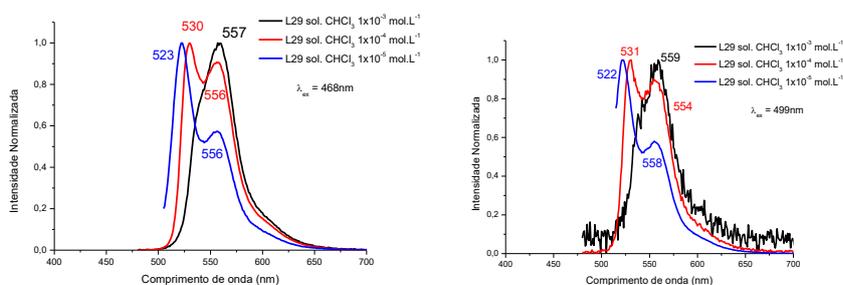
FIGURA 28 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23



Além disso podemos perceber uma transição entre os espectros obtidos entre  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que nesta última concentração há a formação de um ombro, mostrando indicando a formação de espécies associadas.

Os espectros de emissão normalizados do LaPPS29 estão apresentados na figura 29, obtidos em mesmas diluições usadas no LaPPS23, com excitação em 468 nm e 499 nm, seus valores máximos de fluorescência obtidos são resumidos na tabela 4. Também é possível observar o efeito de agregação em função de maiores concentrações, pelo efeito de deslocamento dos espectros em direção a região de menor energia, como demonstrado pelo LaPPS23.

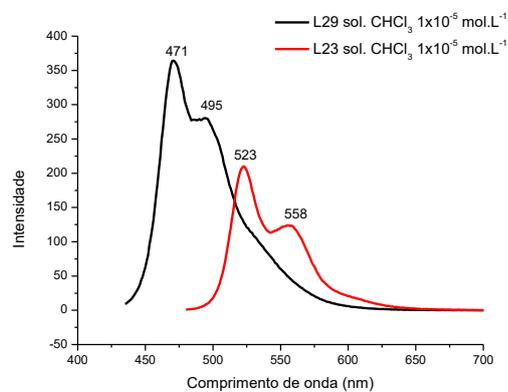
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23 E LAPPS29



Quando excitado em  $\lambda = 468 \text{ nm}$ , a solução de concentração  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , há a formação de um ombro (556 nm), que não era visto na maior concentração e perde intensidade na menor concentração. O mesmo comportamento se apresenta no espectro de fluorescência com excitação em  $\lambda = 499 \text{ nm}$ , contudo se apresenta muito ruído na leitura para a maior concentração, indicando a aproximação com o limite do equipamento.

Analisando a emissão de ambos os copolímeros na diluição de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , que representa bem os analitos, comparados na figura 30, é evidenciado um deslocamento batocrômico do LaPPS29 em relação ao LaPPS23. Além de que o LaPPS23 se encontra em região de menor comprimento de onda, sendo assim de maior energia contraposto ao LaPPS29, e de modo idiossincrático, expõe maior intensidade de emissão, inversamente ao observado na intensidade de absorção.

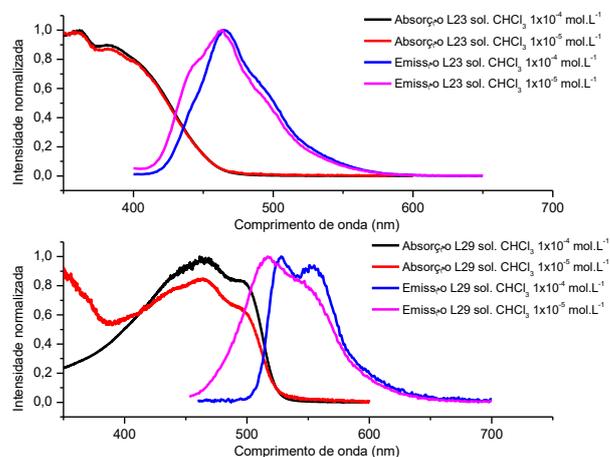
FIGURA 30 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DO LAPPS23 E LAPPS29



A banda de emissão apresenta dois picos, indicativo de um decaimento vibracional 0-0 e 0-1.

A figura 31 mostra os espectros de absorção e emissão juntos, na consideradas concentrações mais representativas, e é possível perceber uma sobreposição das bandas, da região de comprimentos de onda referentes a absorção e a emissão, fenômeno este que para LaPPS29, na menor diluição, tem uma maior região justaposta, favorecendo um maior efeito de filtro.

FIGURA 31 ESPECTROS DE ABSORÇÃO X EMISSÃO DE LAPPS23 (ACIMA) DO LAPPS29 (ABAIXO)



Apresentado na tabela 04, os tempos de vida e rendimentos quânticos de fluorescência dos copolímeros. O LaPPS23 em solução, ao ser estimulado por dois comprimentos de onda diferentes, denotou tempos similares, na mesma ordem de grandeza da literatura [68][99], todavia em filme apresentou decaimento biexponencial, com a componente rápida possuindo maior colaboração.

Na mesma tabela 04, estão exibidos os tempos de vida para o LaPPS29, estimulado por diferentes *lasers*, para diferentes comprimentos de onda, em solução. Este apresentou decaimento biexponencial, com contribuições equilibradas entre os componentes de tempo mais curtos e mais longos em todas as medições. A medição em filme, da mesma forma, tem decaimento biexponencial, contudo com uma maior contribuição da componente lenta. Os valores obtidos são correspondentes aos indicados na literatura, que assinala fortes evidências de relaxamento conformacional rápido e transferência de energia[99][100].

TABELA 4 - RESUMO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

		LaPPS23		LaPPS29			
Máximo de Absorção em $CHCl_3$	$10^{-4} \frac{mol}{L}$	-	346		473		
	$10^{-5} \frac{mol}{L}$	-	421		468 498		
Máximo de Emissão em $CHCl_3$	$10^{-3} \frac{mol}{L}$	$\lambda_{em} =$ 421 nm	501	$\lambda_{em} =$ 468 nm	557		
	$10^{-4} \frac{mol}{L}$	$\lambda_{em} =$ 421 nm	483	$\lambda_{em} =$ 468 nm	530 556		
			494	$\lambda_{em} =$ 498 nm	523 556		
	$10^{-5} \frac{mol}{L}$	$\lambda_{em} =$ 421 nm	471 495	$\lambda_{em} =$ 498 nm	522 557		
Tempo de Vida	$\cong 2.10^{-5} \frac{mol}{L}$	laser	471 nm	0,618 ns (100%)	laser	522 nm	$\tau_1 = 0,474$ (47%) $\tau_2 = 0,985$ (53%)
		435 nm	495 nm	0,619 ns (100%)	435 nm	556 nm	$\tau_1 = 0,523$ (51%) $\tau_2 = 1,127$ (49%)
						522 nm	$\tau_1 = 0,528$ (47%) $\tau_2 = 1,089$ (62%)
					laser	556 nm	$\tau_1 = 0,541$ (56%) $\tau_2 = 1,138$ (44%)
	filme	laser	490 nm	$\tau_1 = 0,504$ (42%) $\tau_2 = 0,078$ (58%)	laser	536 nm	$\tau_1 = 1,445$ (35%) $\tau_2 = 0,234$ (65%)
PLQY	$\cong 20.10^{-3} \frac{mc}{L}$ %	$\lambda_{em} =$ 405 nm	89,4 ( $\pm 8,9$ )	$\lambda_{em} =$ 405 nm		93,0 ( $\pm 9,3$ )	

O rendimento quântico de fotoluminescência é exibido na tabela 04, os valores auferidos para ambos os polímeros são bastante satisfatórios ao serem comparados com a bibliografia que aponta geralmente 80 % de rendimento para os polifluorenos em geral [99].

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Os dispositivos preparados por deposição dos filmes, apresentaram uma espessura de  $154 \pm 33$  nm. Ao realizar a mensuração de corrente (I) versus tensão (V), alguns fecharam curto circuito, sendo assim não foi possível obter um mesmo número de amostras para os dois materiais. Dessa forma, os resultados que se mostraram satisfatórios são apresentados na tabela 05.

TABELA 05 – MEDIÇÕES ELÉTRICAS

Amostra	Contato	Tensão	Mobilidade ( $cm^2/Vs$ )	$\mu_{médio}$ ( $cm^2/Vs$ )
LaPPS23	3	6 V	$1,11.10^{-5}$	$2,02.10^{-4}$
	3	6 V	$4,03.10^{-5}$	
LaPPS29	1	4 V	$7,86.10^{-7}$	$1,28.10^{-4}$
	1	5 V	$9,20.10^{-7}$	
	2	4 V	$1,90.10^{-4}$	
	2	5 V	$3,20.10^{-4}$	

Para realização do cálculo de mobilidade, utilizando o modelo de injeção termiônica, corrigido em função das medições realizadas apenas em temperatura ambiente, foi utilizado os valores de HOMO e LUMO disponíveis na bibliografia [101]. Sendo -4,835 eV e -2,440 eV, na devida ordem, para o LaPPS23; e - 5,120 eV e -2,027 eV, respectivamente para o LaPPS29. Ambos os materiais têm sua mobilidade média em conformidade com o apontado nas obras consultadas.

Foi observado um valor médio de mobilidade com pouca diferença entre LaPPS23 e LaPPS 29, contudo como há uma grande variação entre os resultados dos dispositivos que demonstraram um perfil de comportamento de diodo, sendo assim o adequado seria realizar mais repetições, do método construtivo que apresentou os melhores resultados, a fim de obter um campo amostral maior.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram obtidos os copolímeros conjugados Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) - (LaPPS 23) e Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluoreno-diilvinileno -alt-2,5-tiofeno) - (LaPPS29), como desejado, com a utilização das rotas propostas. Ambos se mostraram solúveis em clorofórmio, facilitando a deposição usando um *spin-coating*.

A purificação dos mesmos se mostrou um desafio, uma vez que o LaPPS23 passou por mais de uma etapa, mostrando uma maior eficiência de retirada de subprodutos quando utilizado purificação com coluna cromatográfica. O LaPPS29 não apresentou dificuldade de separação de subprodutos.

Na análise calorimétrica dos copolímeros, as T<sub>gs</sub> obtidas, nos dois casos, se encontravam abaixo das temperaturas apontadas pela literatura [38][79], uma vez que as massas molares médias, encontradas via GPC, também se mostraram menores. Contudo não constituindo um impeditivo para a comparação de desempenho, uma vez que na simulação computacional realizada, em outro trabalho do grupo [101], foram considerados uma conjugação para 4 meros. E em outras bibliografias consultadas [78][102], são indicados um comprimento de conjugação de 10 unidades. Portanto ambos, LaPPS23 e LaPPS29, apresentam um comprimento de conjugação satisfatório para interpretação dos fenômenos fotofísicos.

As caracterizações estruturais, utilizando FTIR e RMN <sup>1</sup>H, foram efetivas em confirmarem as configurações das cadeias poliméricas que se buscava preparar, uma vez que estas técnicas são consolidadas na determinação de estruturas em compostos orgânicos.

Quando analisados separadamente, LaPPS23 e LaPPS29 apresentam um deslocamento hipsôcromico com a redução da concentração, nos espectros de absorção e de emissão. Esse comportamento é observado em virtude de a alta concentração favorecer a associação de agregados no estado fundamental. Excímeros só existem no estado excitado, porém seu decaimento e o de agregados podem seguir o mesmo mecanismo, embora a formação seja diferente.

Olhando os espectros de absorção, percebemos que o LaPPS29 absorve em uma região de mais baixa energia, com menor intensidade, comparado ao LaPPS23. Além disso LaPPS23 tem um único pico de absorção, enquanto o

LaPPS29 apresenta dois ombros e dois picos, indicando transições vibracionais. Ademais apresenta uma banda alargada na absorção, que é um fator positivo na confecção de OPVs.

A sobreposição observada nos espectros de absorção e fluorescência do LaPPS29, decorrentes de uma transferência de energia radiativa, comprova uma baixa alteração na geometria que oportuniza a formação de agregados.

O evidente deslocamento batocrômico de LaPPS29 em relação a LaPPS23 evidência um maior comprimento de conjugação efetivo, informação corroborada pelo maior rendimento quântico que também foi maior que o percebido no LaPPS23.

Contudo menores comprimentos de conjugação, propicia uma interação intercadeias mais forte, por interação Coulômbica,[103][104][105], facilitando a mobilidade dos portadores de carga pois realiza a conexão entre os sítios cristalinos e amorfos do polímeros, como é denotado pela mobilidade do LaPPS23.

## 6.1. TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho oportuniza diferentes linhas de raciocínio que podem ser exploradas:

Realizar a síntese com fechamento nas pontas, pois as pontas com grupos funcionais decorrentes dos monômeros é deletério para incremento de propriedades fotofísicas e maior durabilidade do dispositivo.

O fechamento das pontas também facilita o aumento do peso molecular, que é outro fator importante para obtenção de maior eficiência quântica devido com um maior comprimento de conjugação. Portanto explorar o aumento da massa molar média facilitaria a comparação entre cadeias moleculares.

Avaliar diferentes estruturas de diodo, utilizando estruturas multicamadas, a fim de verificar a eficiência se mantém.

Testar estruturas de dispositivos OPV, para verificação a eficiência de conversão de luz em energia.

Estudar diferentes monômeros combinados com o vinilideno, para corroborar o efeito da dupla ligação, comparada a insaturação como ligante entre os co-monômeros.

## REFERÊNCIAS

- [1] IEA, "WEO 2017 Chapter 1: Introduction and scope," *IEA World Energy Outlook*, pp. 33–61, 2017.
- [2] MME, "Energia Solar no Brasil e no Mundo - Ano de referência - 2016," *Ministério Minas e Energ.*, no. 55 61, 2017.
- [3] E. U. Marty, "Administradores de Redes e o Aperfeiçoamento de Políticas de Segurança Focada em Dispositivos Móveis," Universidade Tuiuti do Paraná, 2014.
- [4] R. M. Faria, "Polímeros Condutores Sob Controle," *Pesqui. FAPESP*, vol. 2018, pp. 56–59, 2000.
- [5] Sara Lira, "Fontes renováveis devem liderar demanda mundial até 2040 - Revista Mineração," 2017. [Online]. Available: <http://revistamineracao.com.br/2017/11/20/fontes-renovaveis-devem-liderar-demanda-mundial-ate-2040/>. [Accessed: 28-May-2019].
- [6] H. P. M. De Oliveira, R. F. Cossello, T. D. Z. Atvars, and L. Akcelrud, "Dispositivos poliméricos eletroluminescentes," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 2, pp. 277–286, 2006.
- [7] D. Fyfe, "LED Technology: Organic displays come of age," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 8, pp. 453–455, 2009.
- [8] Thiago Barros, "LG inicia vendas da primeira TV OLED curvada | Notícias | TechTudo." [Online]. Available: <https://www.techtudo.com.br/noticias/noticia/2013/04/lg-inicia-vendas-da-primeira-tv-oled-curvada.html>. [Accessed: 30-May-2019].
- [9] R. Triggs, "POLED vs IPS - the differences in display tech explained." [Online]. Available: <https://www.androidauthority.com/poled-vs-ips-lcd-display-technology-explained-798207/>. [Accessed: 30-May-2019].
- [10] P. C.-C. Hiemenz, *Polymer Chemistry - The Basic Concepts*. Pomona, California: Marcel Dekker, Inc., 1984.
- [11] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, *Organic Chemistry*, 2<sup>o</sup>., vol. 40. Oxford Universit Press, 2012.
- [12] N. Ariane and D. Yamamoto, "Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume," 2014.
- [13] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, N. Consolin-Filho, L. G. Paterno, and L. H. C. Mattoso, "Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores," no. 2, pp. 62–77, 2012.
- [14] M. Gilbert, *Brydson's Plastics Materials*, 8<sup>a</sup> edition. Cambridge, UK: Elsevier, 2016.
- [15] L. Mariano, "Estudo Das Propriedades Elétricas Do Compósito De Polianilina E,"

2012.

- [16] R. C. Rocha-filho, "Atualidades de Química - Nobel 2000 - Descoberta e Aplicações," *Química Nov. na Esc.*, vol. 12, 2000.
- [17] J. H. Burroughes *et al.*, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [18] A. Yabushita *et al.*, "Ultrafast photoexcited dynamics probe of blends of conjugated photovoltaic applications with broadband sub-10-fs visible pulse bulk heterojunction Ultrafast photoexcited dynamics probe of blends of conjugated polymer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016.
- [19] D. J. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, and S. Das Neves, "Conductive polymer synthesis in solid host matrices," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 2, pp. 204–215, 2000.
- [20] I. A. Hümmelgen and L. S. Roman, "Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores .," pp. 55–63.
- [21] "What is an intuitive way to understand sp, sp2 and sp3 hybridization of atomic orbitals? - Quora." [Online]. Available: <https://www.quora.com/What-is-an-intuitive-way-to-understand-sp-sp2-and-sp3-hybridization-of-atomic-orbitals>. [Accessed: 11-Oct-2019].
- [22] R. Faez, C. Reis, P. S. De Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, and M. De Paoli, "V11a03," 2000.
- [23] M. Hiramoto *et al.*, "Bandgap Science for Organic Solar Cells," *Electronics*, vol. 3, no. 2, pp. 351–380, 2014.
- [24] M. A. T. da Silva *et al.*, "Optical Properties of Thin Films of Meh-Ppv Produced By the Spin- Coating Technique At Different Rotational Speeds," *Semin. Ciências exatas e da terra*, vol. 29, pp. 15–38, 2008.
- [25] C. L. Chochos and S. A. Choulis, "How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 1326–1414, 2011.
- [26] M. C. Scharber *et al.*, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 789–794, 2006.
- [27] Qun Ye; Chunyan Chi, "Conjugated Polymers for Organic Solar Cells," in *Intech open*, vol. 2, 2018, p. 64.
- [28] I. R. Grova, "Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-2,5- tiofeno)," 2007.
- [29] R. Faez, M. C. Rezende, I. M. Martin, and M.-A. De Paoli, "Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas Intrinsically Conducting Polymers and Their Potencial in Electromagnetic Interference Shielding," vol. 10, no. 3, pp. 130–137, 2000.
- [30] Y. W. Su, S. C. Lan, and K. H. Wei, "Organic photovoltaics," *Mater. Today*, vol. 15, no. 12, pp. 554–562, 2012.

- [31] C. Risko, M. D. McGehee, and J. L. Brédas, "A quantum-chemical perspective into low optical-gap polymers for highly-efficient organic solar cells," *Chem. Sci.*, vol. 2, no. 7, pp. 1200–1218, 2011.
- [32] "RENEWABLES INFORMATION 2018 Final Edition - Database documentation," *IEA*, 2018.
- [33] M. GTFOTOVOLTAÍCO, "Relatório Final do Grupo de Trabalho Fotovoltaico," Brasília, DF, 2018.
- [34] C. Y. Yu and W. L. Lin, "Preparation and characterization of alternating copolymers containing fluorene and thiophene derivatives," *Eur. Polym. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 246–252, 2014.
- [35] A. Saeki, T. Fukumatsu, and S. Seki, "Intramolecular charge carrier mobility in fluorene-thiophene copolymer films studied by microwave conductivity," *Macromolecules*, vol. 44, no. 9, pp. 3416–3424, 2011.
- [36] E. Board, L. I. Manners, and T. B. Voit, *Advances in Polymer Science*.
- [37] P. Fotof and C. U. Fluoreno, "Bruno Fernando Nowacki," 2010.
- [38] I. R. Grova, L. C. Akcelrud, G. Santos, F. J. Fonseca, A. M. Andrade, and L. Pereira, "Síntese, Caracterização estrutural e eletro-óptica de um novo polímero eletroluminescente contendo unidades fluoreno/tiofeno," 1990.
- [39] M. R. De Abreu Alves, H. D. R. Calado, T. Matencio, and C. L. Donnici, "Thiophene-based oligomers and polymers: Syntheses and applications.," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 10, pp. 2165–2175, 2010.
- [40] J. Rault-Berthelot; and J. Simonet;, "Modify and To Characterize Organic," vol. 21, pp. 1–48, 1991.
- [41] H. D. Burrows *et al.*, "Characterisation of the triplet state of a fluorene-terthiophene alternating copolymer," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 402, no. 1–3, pp. 197–201, 2005.
- [42] M. Fluorescence and B. Valeur, "Espectroscopia de absorção e de fluorescência," 2005.
- [43] B. F. Nowacki, "Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Copolímeros Contendo Unidades Fluoreno, Fenileno e Tiofeno," pp. 1–136, 2011.
- [44] J. F. Gorenflot, "Optical study of the excited states in the semiconducting polymer poly ( 3-hexylthiophene ) for photovoltaic applications," 2014.
- [45] "Strategic-Applications-of-Named-Reactions-in-Organic-Synthesis.pdf."
- [46] A. Operamolla *et al.*, "Synthesis of Functionalized Aryleneethynylene Oligomers and Polymers for Organic Electronics by Pd-Catalyzed Coupling Reactions," *Curr. Org. Synth.*, vol. 9, no. 6, pp. 764–778, 2013.
- [47] N. Miyaura and K. Yamada, "Our Continuous Discovered," *Tet. Lett.*, no. 36, pp. 3437–3440, 1979.
- [48] A. Suzuki, "Carbon-carbon bonding made easy," *Chem. Commun.*, no. 38, pp.

- 4759–4763, 2005.
- [49] N. A. S. Miyaura, "Stereoselective Synthesis of Arylated (E)-Alkenes...", *J. C. S. Chem. Comm.*, no. 866, pp. 866–867, 1979.
- [50] W. Zerong, "Suzuki Coupling," *Compr. Org. Name React. Reagents*, pp. 14027–14030, 2010.
- [51] C. Li and Z. Bo, *New Chemistry for Organic Photovoltaic Materials*, no. 17. 2016.
- [52] B. E. Maryanoff and A. B. Reitz, *The Wittig Olefination Reaction and Modifications Involving Phosphoryl-Stabilized Carbanions. Stereochemistry, Mechanism, and Selected Synthetic Aspects*, vol. 89, no. 4. Chemical Reviews, 1989.
- [53] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, M. S. Mutter, R. R. Inners, and H. R. Almond, "Detailed Rate Studies on the Wittig Reaction of Nonstabilized Phosphorus Ylides via  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ , and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy. Insight into Kinetic vs. Thermodynamic Control of Stereochemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 4, pp. 1068–1070, 1985.
- [54] F. A. Carey, *Química Orgânica - Volume 1*, 7<sup>o</sup> edição. New York, NY: McGraw Hill Bookman, 2011.
- [55] M. ACKERMANN and S. BERGER, "Wittig reactions of moderate ylides with heteroaryl substituents at the phosphorus atom," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 28, pp. 6764–6771, 2005.
- [56] D. Skoog, D. West, F. Holler, and S. Crouch, "Fundamentos de Química Analítica: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência," 2006.
- [57] D. L. Pavia, "Espectroscopia."
- [58] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, vol. 8. 2001.
- [59] E. Lakowicz, Joseph R, *Principles of fluorescence Spectroscopy*. 2006.
- [60] O. Sala, "12: uma molécula didática," *Quim. Nova*, vol. 31, no. 4, pp. 914–920, 2008.
- [61] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*. 2006.
- [62] C. Eduardo and T. De Magalhães, "Correlação entre as propriedades morfológicas e eletrônicas em filmes de MEH-PPV em fase condensada Correlação entre as propriedades morfológicas e eletrônicas em filmes de MEH-PPV em fase condensada," 2016.
- [63] A. C. B. Almeida, "Estudo das Propriedades Fotofísicas da Clorofilina Cúprica de Sódio: Influência do Solvente, Concentração e pH," p. 95, 2016.
- [64] Denis Augusto Turchetti, "Síntese, Caracterização e Propriedades Eletro-ópticas de Polímeros Conjugados Contendo Fluoreno e Bipyridina e seu Complexo com Európio," p. 125, 2011.
- [65] C. S. De Castro, "Estudos fotofísicos e de modelação molecular do poli(ácido acrílico) modificado com pireno," 2010.

- [66] S. de M. Cassemiro, "Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos," p. 144, 2013.
- [67] L. Akcelrud, "Electroluminescent polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 6, pp. 875–962, 2003.
- [68] B. F. Nowacki, A. M. Machado, and L. C. Akcelrud, "Síntese, Caracterização de Poli(9,9-dihexilfluoreno-dil-vinileno-alt1,4-fenileno-vinileno) e propriedades fotoluminescentes de suas blendas com Poli(9-vinilcarbazol)," *An. do 8o Congr. Bras. Polímeros*, pp. 506–507.
- [69] J. C. De Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, "An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, 1997.
- [70] S. Leyre *et al.*, "Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, no. 12, 2014.
- [71] M. I. Alonso and M. Campoy-Quiles, "Organic solar cells," *Springer Ser. Opt. Sci.*, vol. 212, pp. 439–461, 2018.
- [72] A. G. MacEdo, C. F. N. Marchiori, I. R. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, and L. S. Roman, "Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/ C60 photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 25, pp. 98–101, 2011.
- [73] N. Felekidis, *Effects of Energetic Disorder on the Optoelectronic Properties of Organic Solar Cells*. 2018.
- [74] "S.M. Sze - Physics of Semiconductor Devices-John Wiley and Sons (WIE) (1981).pdf." .
- [75] W. Sun *et al.*, "Vinylene spacer effects of benzothiadiazole-quarterthiophene based conjugated polymers on transistor mobilities," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 18, pp. 15372–15378, 2018.
- [76] R. Lessmann, "Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos," 2005.
- [77] R. I. O. Valaski and U. Federal, "Investigação do potencial fotovoltaico de dispositivos tendo como camada ativa filmes poliméricos eletroquimicamente sintetizados," 2004.
- [78] S. M. Cassemiro *et al.*, "Interplay among electronic characteristics, morphology and device efficiency in three fluorene alternated copolymers," *Synth. Met.*, vol. 219, pp. 60–66, 2016.
- [79] P. C. Rodrigues *et al.*, "Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units," *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 3, 2012.
- [80] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy third edition," *Thomson Learning, Inc.* p. 579, 2001.
- [81] S. V. CANEVAROLO JR., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo -

SP: Editora Artliber, 2004.

- [82] Silverstein, "Spectroscopy Chemistry NMR FTIR MS," *Book (Spectro)*. .
- [83] P. Yurkanis Bruice, "Química Organica," p. 1448, 2008.
- [84] S. V. CANEVAROLO JR., *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Sao Paulo, SP: Artliber Editora Ltda, 2006.
- [85] N. P. Cheremisinoff and D. Ph, *POLYMER and Analysis*. .
- [86] A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering*. 2012.
- [87] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science, 3rd edition*, vol. 78, no. 11. 2001.
- [88] G. Odian, *Principle of Polymerization*, vol. 58, no. 6. 2004.
- [89] C. D., R.A. Pethric, and J.R.White, *Polymer Cahracterization: Physical Techniques*. .
- [90] J. M. G. Martinho, "Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis." .
- [91] T. D. Z. Atvars, "Espectroscopia Eletrônica de Absorção," pp. 1–9.
- [92] E. S. Ferreira *et al.*, "Introdução Às Espectroscopias De Absorção E Fluorescência: Aplicações Farmacêuticas Introduction At Absorption and Fluorescence Spectroscopy: Pharmaceutical Applications," *Cad. Física Da Uefs*, vol. 12, no. 02, pp. 41–55, 2014.
- [93] T. D. Z. Atvars, "Espectroscopia Eletrônica de Emissão."
- [94] D. CHEMICAL, "Fluorene," *COBLENTZ NO. 06251*. .
- [95] P. C. Rodrigues *et al.*, "Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units," *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 3, 2012.
- [96] C. E. E *et al.*, "Síntese, Caracterização estrutural e eletro-optica de um novo polímero eletroluminescente contendo unidades fluoreno/tiofeno," 1990.
- [97] I. R. Grova, "Correlação entre composição, propriedades fotofísicas e comportamento fotovoltaico de copolímeros fluoreno-tiofeno," *Tese Doutorado*, p. 153, 2012.
- [98] I. Grova, "Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-2,5- tiofeno)," 2007.
- [99] A. Monkman, R. Simon, and K. Fernando, "Polyfluorene Photophysics," no. May, pp. 187–225, 2008.
- [100] N. Name, "Fluorescence Spectroscopy," 2003.
- [101] C. Zanlorenzi, "Aplicação de Métodos de Química Teórica no Estudo de Polímeros Condutores para o Desenvolvimento de Camadas Ativas de Dispositivos Fotovoltaicos," UFPR, 2015.

- [102] G. Klaerner and R. D. Miller, "Polyfluorene derivatives: Effective conjugation lengths from well-defined oligomers," *Macromolecules*, vol. 31, no. 6, pp. 2007–2009, 1998.
- [103] R. Noriega *et al.*, "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–1044, 2013.
- [104] Y. R. Cheon, Y. J. Kim, J. J. Ha, M. J. Kim, C. E. Park, and Y. H. Kim, "TPD-Based copolymers with strong interchain aggregation and high hole mobility for efficient bulk heterojunction solar cells," *Macromolecules*, vol. 47, no. 24, pp. 8570–8577, 2014.
- [105] S. Raj Mohan, M. P. Joshi, and M. P. Singh, "Charge transport in disordered organic solids: A Monte Carlo simulation study on the effects of film morphology," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 3, pp. 355–368, 2008.