

ISEL

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química e Biológica



Novos Compostos Orgânicos Reticuláveis para Aplicações em Células Fotovoltaicas

CRISTIANA ISABEL VIOLANTE DA COSTA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Ana Maria de Matos Charas
Professor Doutor Manuel José de Matos

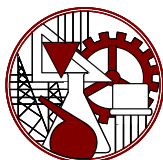
Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel João

Vogais:

Doutora Maria Dulce Belo
Professora Doutora Alexandra Costa
Doutora Ana Charas

novembro de 2014



ISEL

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química e Biológica



Novos Compostos Orgânicos Reticuláveis para Aplicações em Células Fotovoltaicas

CRISTIANA ISABEL VIOLANTE DA COSTA

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica – Ramo Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Química e Biológica

Orientadores:

Doutora Ana Maria de Matos Charas
Professor Doutor Manuel José de Matos

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel João

Vogais:

Doutora Maria Dulce Belo
Professora Doutora Alexandra Costa
Doutora Ana Charas

novembro de 2014

“A satisfação está no esforço e não apenas na realização final.”

Mahatma Gandhi

“Nenhum trabalho de qualidade pode ser feito sem concentração e auto-sacrifício, esforço e dúvida.”

Max Beerbohm

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Doutora Ana Charas por todo o conhecimento transmitido, dedicação e profissionalismo que dedicou a este trabalho, assim como ao apoio e conselhos que me motivaram e me permitiram crescer.

Agradeço ao meu orientador Doutor Manuel Matos por todo o apoio prestado durante este trabalho como todo o apoio demonstrado desde o início da minha vida académica.

Ao Professor Doutor Jorge Morgado e Professor Doutor Luís Alcácer quero agradecer todo o apoio científico e laboral dispensado no decorrer do trabalho bem como a colaboração no mesmo.

Agradeço à aluna de doutoramento Joana Farinhas pela colaboração no fabrico e medição dos dispositivos fotovoltaicos bem como todo o companheirismo e apoio neste trabalho.

À aluna de doutoramento, Graça Brotas por toda a colaboração dada nos testes de reticulação e preparação de filmes bem como todo o apoio prestado neste trabalho.

Aos restantes membros do *Organic Electronics Group*, especialmente à Mónica Machado, Ana Luísa Mendonça que comigo partilharam as alegrias e contratempos deste trabalho.

Agradeço aos meus pais todo o apoio e valores transmitidos durante a vida e o incentivo que me deram para nunca baixar os braços. Agradeço toda a confiança que me deram para poder fazer as minhas escolhas bem como toda a possibilidade de seguir uma vida académica. Obrigada pelo exemplo.

Ao meu irmão Ricardo Costa pelo exemplo que sempre foi em todas as fases bem como toda a dedicação, amizade, conselhos e presença. Um grande obrigada por tudo. À Rita Neto por toda a motivação tanto a nível académico como pessoal.

Ao Vitor Madeira pelo apoio e encorajamento que me deu em todos os momentos. Obrigada por estar sempre presente.

Agradeço à família Marques por estar sempre presente, pelo apoio e por ter sempre uma palavra de conforto.

Agradeço ao meu afilhado Pedro Rosário por me fazer sorrir.

Aos meus colegas de estudos e amigos pelo companheirismo em especial às amigas Ana Martins e Vanessa Queda.

Agradeço a todos os meus amigos pela compreensão e companheirismo.

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese, propriedades óticas e electroquímicas de três novos compostos conjugados e reticuláveis, da classe de oligotiofenos. O *design* molecular visou obter compostos otimizados, em relação a outros previamente estudados, para aplicações em células fotovoltaicas de compostos orgânicos que exibam superior estabilidade de operação. Em particular, foi preparado um composto da família dos oligotiofenos com um sistema conjugado de eletrões π compreendendo quatro anéis tiofeno e uma unidade central benzo[1,2-b;4,5-b']bitiofeno e dois compostos análogos, em que a unidade central foi substituída por uma unidade de superior afinidade eletrónica (unidades "aceitadoras de eletrões"): 5,6-dinitro-2,1,3-benzotiadiazole e tiofeno-S,S-dióxido (sulfona). A síntese dos novos compostos envolveu reações de acoplamento de *Stille* entre os compostos intermediários preparados, tendo-se obtido produtos finais com elevada pureza.

Demonstrou-se que as modificações químicas dos novos compostos (em relação aos compostos de referência) que consistiram no aumento de uma para duas unidades tiofeno num dos compostos e a substituição da unidade central por unidades de superior afinidade eletrónica, provocaram uma diminuição do hiato ótico dos compostos, possibilitando a absorção de uma gama maior de fotões, em termos do seu comprimento de onda, na região do espectro UV-visível.

As condições de reticulação dos compostos na forma de filme foram testadas usando três diferentes tipos de iniciadores de reticulação - dois foto-ácidos e o ácido poli(3,4-etileno-dioxitiofeno):poli(estireno sulfónico) - e aquecimento, tendo-se demonstrado que podem ser utilizadas análogas condições de reticulação para os três compostos

Foram fabricados protótipos laboratoriais de células fotovoltaicas envolvendo um dos novos compostos preparados como componente doador de eletrões. Foram exploradas duas condições diferentes de preparação da camada ativa orgânica das células, uma vez que foram testadas células com camada orgânica na forma não reticulada e com camada ativa reticulada, implementando um dos métodos de reticulação investigados. As células preparadas apresentaram baixa eficiência, contudo, verificou-se que a reticulação não afectou negativamente os parâmetros de desempenho das mesmas.

Abstract

This work presents the synthesis, optical, and electrochemical properties of three new conjugated molecules, of the oligothiophene class, with crosslinking functionality. The molecular *design* aimed at obtaining optimized materials in relation to others already investigated and ultimately envisages to explore the new materials in organic photovoltaic cells. In detail, the newly synthesised materials are an oligothiophene-type small molecule consisting of a π -conjugated electronic system based on four thiophene rings and the central unit benzo[1,2-b;4,5-b']bithiophene and two analogous molecules, where the central unit was replaced by a unit of higher electronic affinity (electron-accepting unit); 5,6-dinitro-2,1,3-benzothiadiazole and thiophene-S,S-dioxide (sulphone). The final compounds were obtained through Stille coupling reactions from appropriate intermediates previously synthesised; the products were obtained with high purity.

It was demonstrated that the chemical modifications of the new compounds (in relation to the reference compounds), which consisted on the increase from one to two thiophene units in one of the compounds, and the replacement of the central unit by units of higher electron affinity, caused a narrowing of the optical gap on the resulting materials, therefore enabling the absorption of a larger fraction of photons when these materials are used in the active layer of solar cells.

The conditions in which the new molecules form crosslinked networks, in solid films, were investigated, utilizing three different catalysts for the crosslinking reaction - two photo-acid generators, and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) – and temperature annealing. Insoluble/crosslinked films from the new materials were obtained under analogous conditions, without affecting significantly the optical properties of the materials.

Solution-processed bulk-heterojunction (BHJ) PV cells (laboratory prototypes) were fabricated using one of the new compounds as the electron donor. Such cells were compared with similarly prepared ones but implementing one of the studied crosslinking protocols. Although the cells showed low efficiencies, it was found that the crosslinking protocol did not negatively alter the cells performance.

Palavras – Chave

Sistemas conjugados; Células fotovoltaicas orgânicas; Reticulação; Propriedades óticas e eletroquímicas; Eletrônica Orgânica.

Keywords

Conjugated systems; Organic photovoltaics; Crosslinking; Optical and electrochemical properties; Organic Electronics.

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introdução à eletrônica orgânica: fenômenos e conceitos fundamentais em polímeros e outros sistemas conjugados | 1 |
| 1.1 Introdução | 1 |
| 2. Células Fotovoltaicas Orgânicas..... | 7 |
| 2.1 Introdução | 7 |
| 2.2 Motivação para o desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas..... | 8 |
| 2.3 Estrutura dos Dispositivos Fotovoltaicos com Camada Ativa Orgânica | 10 |
| 2.4 Princípio de Funcionamento das OPVs e Relação entre a Morfologia da Camada Ativa e a Eficiência das células | 12 |
| 2.5 Caracterização elétrica das OPVs..... | 16 |
| 2.6 Relação entre Eficiência e a Morfologia da Camada Ativa em OPVs | 18 |
| 2.7 Os polímeros conjugados reticuláveis no universo das OPVs | 22 |
| 2.8 Polímeros Conjugados Reticuláveis em OPVs | 23 |
| 2.9 Células fotovoltaicas com base em “moléculas pequenas” conjugadas como componente doador de elétrons..... | 26 |
| Bibliografia..... | 31 |
| 3. Síntese e caracterização de novos compostos reticuláveis para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas | 35 |
| 3.1 <i>Design</i> de “moléculas pequenas” conjugadas reticuláveis para aplicação em OPVs | 35 |
| 3.2. Vias de síntese | 38 |
| 3.2.1 Síntese de SM1 | 38 |
| 3.2.2 Síntese de SM2 | 48 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.2.3 | Síntese de SM3 | 52 |
| 3.3 | Análise térmica de SM1, SM2 e SM3..... | 57 |
| 3.3.1 | Calorimetria Diferencial de Varrimento – princípio de medida..... | 57 |
| 3.3.2 | Resultados experimentais e discussão | 58 |
| | Conclusão..... | 61 |
| | Bibliografia..... | 63 |
| 4. | Propriedades Óticas e Eletroquímicas de SM1, SM2 e SM3..... | 65 |
| 4.1 | Introdução | 65 |
| 4.2 | Propriedades óticas | 66 |
| 4.2.1 | Espetrofotometria de absorção no UV-visível | 66 |
| 4.2.2 | Procedimento experimental | 68 |
| 4.3 | Propriedades eletroquímicas | 68 |
| 4.3.1 | Voltametria cíclica: princípio de medida..... | 68 |
| 4.4 | Resultados experimentais e discussão | 71 |
| 4.4.1 | Espetros de absorção UV-vis | 71 |
| 4.4.2 | Voltametria cíclica: resultados experimentais | 77 |
| | Conclusão..... | 81 |
| | Bibliografia..... | 83 |
| 5. | Filmes de SM1, SM2 e SM3 reticulados | 85 |
| 5.1 | Condições de reticulação..... | 85 |
| 5.2 | Reticulação com OPP e HNT | 89 |
| 5.3 | Reticulação com PEDOT:PSS..... | 92 |
| 5.3 | Comparação entre os três protocolos de reticulação | 94 |

| | |
|--|-----|
| Conclusão..... | 97 |
| Bibliografia..... | 99 |
| 6. Aplicação do composto SM3 como componente doador em OPVs..... | 101 |
| 6.1 Estrutura dos dispositivos OPVs | 101 |
| 6.2 Processo de fabrico das células orgânicas fotovoltaicas | 104 |
| 6.3 Medidas das características elétricas e resultados das OPVs..... | 107 |
| 6.4 Discussão dos resultados experimentais..... | 110 |
| Bibliografia..... | 113 |
| Conclusões e perspectivas de trabalho futuro | 115 |
| Trabalhos publicados..... | 119 |
| Apêndice 1. Síntese: Parte Experimental..... | 121 |
| Apêndice 2: Espectros de RMN..... | 131 |
| A 2.1 Espectros de RMN- ¹ H e RMN- ¹³ C de 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1) e de 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2) | 131 |
| A 2.2 Espectros de RMN- ¹ H do 3-([6-(5-tributylestaniltiofeno-2-il)hexil] oximetil)-3-metiloxetano (6) | 133 |
| A 2.3 Espectros de RMN-1H dos compostos 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9) e 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10)..... | 134 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 - Estrutura do <i>trans</i> -poliacetileno | 1 |
| Figura 1.2 - a) Esquema das orbitais atômicas num átomo de carbono da cadeia de poliacetileno; b) formação de uma ligação π num alceno simples. ConFiguração do poliacetileno; c) <i>trans</i> -transoide (ou apenas <i>trans</i>) e d) <i>cis</i> -transoide (ou apenas <i>cis</i>)... 2 | 2 |
| Figura 1.3 - Defeito de alternância de ligação no $(CH)_x$ (solitões), na cadeia do <i>trans</i> -poliacetileno..... | 3 |
| Figura 1.4 - Diagrama esquemático da deslocalização de um solitão num segmento de cadeia <i>trans</i> -poliacetileno. | 4 |
| Figura 1.5 - Diagrama energético de um estado solitão no <i>trans</i> -poliacetileno no estado positivo (S^+), neutro (S^0) e negativo (S^-)..... | 4 |
| Figura 1.6 - Diagrama energético e <i>spins</i> associados aos estados polarão e bipolarão. | 5 |
| Figura 1.7 - Estrutura do polímero conjugado PPV. | 6 |
| Figura 1.8 - Comparação das condutividade de polímeros condutores com outros materiais, a partir do quartzo (isolante) ao cobre (condutor) (adaptado da ref. 10). | 6 |
| Figura 2.1 - Evolução das eficiências das várias células fotovoltaicas. (adaptada da ref. 13). | 9 |
| Figura 2.2 - ConFigurações possíveis para dispositivos fotovoltaicos. i) morfologia em camada única; ii) morfologia em bicamada; iii) morfologia em camada mista. | 11 |
| Figura 2.3 - Diagrama de bandas de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção doador-aceitador (Adaptado da ref. 17). Para simplificação, apenas é apresentada a criação de excitações no material “doador”. | 13 |
| Figura 2.4 – Diagrama de energia demonstrando a transferência do excitão formado no doador para o aceitador. (Adaptada da ref. 8)..... | 14 |
| Figura 2.5 - Esquema da morfologia “ideal” da camada ativa orgânica no dispositivo fotovoltaico mostrando “caminhos de percolação” (colunas verticais em relação aos elétrodos) para as cargas. | 15 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.6 - Resposta de corrente na célula em função de tensão aplicada aos elétrodos típica de uma célula solar. (Adaptado da ref. 8) | 16 |
| Figura 2.7 - Estrutura molecular de (a) P3HT (b) PC ₆₁ BM. ³⁴ | 18 |
| Figura 2.8 – Técnica de <i>spin coating</i> . i) deposição de um fluído sobre o substrato; ii) rotação do substrato e formação do filme; iii) evaporação do solvente (secagem do filme)..... | 19 |
| Figura 2.9 - Espectro solar (AM1.5) do P3HT:PCBM, adaptado da ref. 35. | 20 |
| Figura 2.10 - Estrutura dos polímeros com maior eficiência em OPVs reportados até à data, adaptado da ref. 35..... | 21 |
| Figura 2.11 - Estratégias de reticulação da camada ativa numa célula de heterojunção (<i>bulk</i>). a) o doador com doador (D-D), b) o doador com o aceitador (D-A), e c) o aceitador com o aceitador (A-A), adaptado da ref. 37..... | 23 |
| Figura 2.12 - Possibilidade de reticulação, topo: ligações cruzadas entre as cadeias laterais do polímero (doador de electrões), base: reação de ciclo-adição com PCBM, adaptado da ref. 37..... | 23 |
| Figura 2.13 - Esquema das etapas envolvidas no processo para estruturar filmes de polímeros conjugados pela técnica de <i>spin coating</i> . 1) deposição por <i>spin coating</i> , da solução composta pelo polímero reticulável (ex: F8T2Ox2), poliestireno e um foto-iniciador para a reticulação; 2) reticulação selectiva que envolve a ativação do foto-ácido por irradiação UV e aquecimento do filme; 3) remoção do poliestireno através da lavagem do filme com um bom solvente. | 24 |
| Figura 2.14 – a) Mecanismo de reticulação de um material com grupos oxetano e b) estrutura do foto-ácido utilizado para a libertação de H ⁺ (PAG). | 25 |
| Figura 2.15 – Fórmulas de estrutura do F8T2Ox1 (a) não reticulado e (b) reticulado, adaptada da ref. 38..... | 25 |
| Figura 2.16 - Estrutura química do CuPc, adaptada de ref. 15..... | 27 |
| Figura 2.17 - “Moléculas pequenas” doadoras de cadeia conjugada doador/aceitador/doador/aceitador/doador, adaptado da ref. 53..... | 29 |

- Figura 3.1 – Estrutura molecular dos compostos de referência utilizados para o *design* dos novos compostos sintetizados neste trabalho. (a) SM1_ref. contém (bis-hexoxibenzo[1,2-b:4,5-b'] ditiofeno (BDT) e (b) SM2_ref. contém bis(tiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazole (DBT)..... 36
- Figura 3.2 - Espectros de absorção UV-vis em solução diluída de tolueno e em filme das moléculas (a) SM1_ref. e (b) SM2_ref..... 36
- Figura 3.3 - Estrutura da “molécula pequena” SM1, que mostra a introdução de duas unidades tiofeno em relação a SM1_ref..... 37
- Figura 3.4 – Estrutura da “molécula pequena” SM2 que mostra a introdução da unidade 5,6-Dinitrobenzotiadiazole, em relação a SM2_ref.. 37
- Figura 3.5 - Estrutura da “molécula pequena” SM3 que mostra a introdução da unidade central tiofeno-S,S-dióxido (sulfona) em relação a SM2_ref.. 38
- Figura 3.6 – Esquematisação do processo de purificação realizado para obter SM1 (5): SM1 foi obtido por fraccionamento em coluna de uma fração previamente separada através de uma coluna e placas preparativas eluídas com misturas de diclorometano:hexano e diclorometano e acetato de etilo. Isolou-se também em diferentes placas e numa coluna distinta o composto secundário resultante de reação incompleta. 40
- Figura 3.7 - Espectros para SM1, em CDCl₃ a) RMN -¹H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN-¹H – 7,55-6,60 ppm; c) RMN-¹H – 4,60-2,60 ppm. 42
- Figura 3.8 - Espectros obtidos para o composto 3-({[6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano (3), em CDCl₃ a) RMN-¹H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN-¹H – 7,30-6,60 ppm; c) RMN-¹H – 4,60-2,60 ppm; d) RMN- ¹³C (75 MHz) e e) RMN- ¹³C DEPT-135 (75 MHz)..... 45
- Figura 3.9 - Espectro de RMN-¹H (300 MHz) para o composto 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno em CDCl₃. 47
- Figura 3.10 - Espectros para o composto SM2, em CDCl₃. a) RMN-¹H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN-¹H – 7,50-6,70 ppm; c) RMN-¹H – 4,60-2,60 ppm c) RMN- ¹³C (100 MHz) e d) RMN- ¹³C DEPT-135 (100 MHz)..... 50

| | |
|--|----|
| Figura 3.11 - Espetros obtidos para o composto SM3, em CDCl ₃ . a) RMN- ¹ H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN- ¹ H – 7,55-6,55 ppm; c) RMN- ¹ H – 4,60-2,60 ppm; d) RMN- ¹³ C (100 MHz) e e) RMN- ¹³ C DEPT-135 (100 MHz). | 54 |
| Figura 3.12 – Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz) obtido para o composto 5-dibromotiofeno-S,S-dióxido, em CDCl ₃ | 56 |
| Figura 3.21 - Termograma obtido para SM1 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min). | 58 |
| Figura 3.22 - Termograma obtido para SM2 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min). | 58 |
| Figura 3.23 - Termograma obtido para SM3 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min). | 59 |
| Figura 4.1 - Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe duplo, adaptado da ref.1..... | 66 |
| Figura 4.2 - Determinação do hiato ótico, $\Delta E_{\text{ótico}}$ a partir do espectro de absorção obtido para filmes..... | 67 |
| Figura 4.3 - Voltamograma típico para um processo de transferência monoelétrica reversível, em que se exemplifica a determinação do potencial de início de oxidação ($E_{\text{ox,in}}$). | 69 |
| Figura 4.4 - Relação entre os potenciais de início de redução, $E_{\text{red,in}}$ e de início de oxidação, $E_{\text{ox,in}}$, referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) e a energia de ionização, afinidade eletrónica e a energia da LUMO. | 70 |
| Figura 4.5 – Fórmula de estrutura dos compostos sintetizados SM1, SM2 e SM3. | 71 |
| Figura 4.6 - Espectros de absorção obtidos para SM1, SM2 e SM3 em solução (tolueno). | 72 |
| Figura 4.7 - Espectros de absorção UV-vis em tolueno. a) SM1 e SM1_ref.; b) SM2 e SM2_ref. e c) SM3 e SM3_ref..... | 73 |
| Figura 4.8 - Espectros de absorção UV-vis de SM1, SM2 e SM3 em solução diluída de tolueno ($\sim 10^{-6}$ M) e em filme. | 75 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.9 - Voltamograma obtido para o sistema Ferroceno/ião ferricínio (Fc/Fc^+) em relação ao eletrodo saturado de calomelanos. Velocidade de varrimento: 50 mV/s.... | 77 |
| Figura 4.10 - Voltamogramas obtidos para SM1, SM2 e SM3 depositadas em filme sobre o eletrodo de trabalho, à velocidade de 50 mV/s..... | 78 |
| Figura 5.1 – Fórmula estrutural de a) OPP, b) HNT e c) PEDOT:PSS. | 85 |
| Figura 5.2 - Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filme obtidos nos vários passos envolvidos no protocolo de reticulação utilizando o foto-ácido OPP. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS. | 89 |
| Figura 5.3 - Lavagem do filme de SM2+OPP após reticulação com THF evidenciando a insolubilidade do filme..... | 90 |
| Figura 5.4 - Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filme obtidos nos vários passos envolvidos no protocolo de reticulação utilizando o foto-ácido HNT. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS. | 91 |
| Figura 5.5 - Espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filmes e comparação com os espectros obtidos após reticulação usando PEDOT:PSS e após lavagem com THF. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS. | 92 |
| Figura 5.6 - Espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 (normalizados) após reticulação e lavagem utilizando os três diferentes catalisadores de reticulação. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS. | 94 |
| Figura 6.1 – Estrutura das células orgânicas fotovoltaicas produzidas. | 101 |
| Figura 6.2 - Diagrama de níveis de energia fronteira para os componentes das células orgânicas fotovoltaicas produzidas com o composto SM3. | 102 |
| Figura 6.3 - Estrutura molecular do PEDOT:PSS..... | 103 |
| Figura 6.4- Espectros de absorção do $PC_{61}BM$ depositado na forma de filme por <i>spin coating</i> | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.5 – Esquema ilustrativo dos passos de preparação de substratos utilizados nas células (protótipos laboratoriais)..... | 105 |
| Figura 6.6 – a) Aspecto de uma célula fotovoltaica depois da deposição de LiF/Al e da tinta de prata; b) célula de medida..... | 107 |
| Figura 6.7 – Curvas J-V para as células com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al no escuro. | 108 |
| Figura 6.8- Curvas J-V para as células com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al sob iluminação. | 108 |
| Figura 6.9 - Espectro de Eficiência quântica externa (EQE) da célula com estrutura ITO/PEDOT:PSS/SM3:PC ₆₁ BM/LiF/Al. | 109 |
| Figura 6.10 - Espectros de absorção normalizado da célula com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al. | 109 |
| Figura A 2.0.1 - Espectros para o composto 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1), em CDCl ₃ . a) RMN- ¹ H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN- ¹ H – 7,35-6,60 ppm; c) RMN- ¹ H – 3,50-2,70 ppm (a 3,41 ppm observa-se um sinal tripleto adicional atribuído a resíduos de 1,6-dibromohexano não removido completamente na destilação) e d) RMN- ¹³ C (75 MHz)..... | 131 |
| Figura A 2.0.2. - Espectros para o composto 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2), em CDCl ₃ . a) RMN- ¹ H (300 MHz)- espectro integral; b) RMN- ¹ H – parte 7,00-6,63 ppm, atribuída à região aromática do composto; c) RMN- ¹ H – parte 3,45-2,70 ppm (a 3,42 ppm observa-se um sinal tripleto adicional atribuído a resíduos de 1,6-dibromohexano não removido completamente na destilação) e d) RMN- ¹³ C (75 MHz). | 132 |
| Figura A 2.0.3 – Espectros para o composto 3-([6-(5-tributylestaniltiofen-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (6), em CDCl ₃ . a) RMN- ¹ H - espectro integral (300 MHz); b) RMN- ¹ H – parte do espectros atribuída à região aromática do composto e c) RMN- ¹ H – parte 4,60-2,60 ppm atribuída ao anel oxetano..... | 133 |
| Figura A 2.0.4 – Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz) para o composto 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9); em CDCl ₃ | 134 |

Figura A 2.0.5 – Espectro de RMN-¹H (300 MHz) para o composto 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10), em CDCl₃..... 134

Índice de Esquemas

| | |
|--|----|
| Esquema 3.1 - Ciclo catalítico para o acoplamento de <i>Stille</i> , adaptada da ref. 5. | 38 |
| Esquema 3.2 - Síntese utilizada para a obtenção de SM1 (5)..... | 39 |
| Esquema 3.3 - Síntese utilizado para a obtenção de 3-({[6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano..... | 43 |
| Esquema 3.4 - Esquema de síntese utilizado para a obtenção de 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno (4). | 46 |
| Esquema 3.5 - Reação de acoplamento de <i>Stille</i> utilizada para a obtenção de SM2 (7). | 48 |
| Esquema 3.6 - Reação realizada para a obtenção de 3-({[6-(5-tributilestaniltiofen-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano..... | 51 |
| Esquema 3.7 – Reação de acoplamento de <i>Stille</i> realizada para a obtenção de SM3.52 | |
| Esquema 3.8 - Esquema da síntese realizada para a obtenção de 5-dibromotiofeno-S,S-dióxido. | 55 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 - Parâmetros de desempenho das OPVs reportados para OPVs com base em polímeros conjugados e PCBM (derivado solúvel do C ₆₁) | 17 |
| Tabela 2.2 - Eficiência de OPVs usando “moléculas pequenas” como doador de elétrons, adaptada da ref. 15. | 27 |
| Tabela 2.3 - Eficiências obtidas para o composto 3 (Adaptada da ref. 53)..... | 30 |
| Tabela 4.1 - Fórmula estrutural dos materiais de referência e sintetizados estudados quanto às propriedades óticas e eletroquímicas. | 65 |
| Tabela 4.2 - Comprimentos de onda ao máximo de absorção para SM1, SM2 e SM3, em solução diluída de tolueno e em camada fina e hiato ótico. | 76 |
| Tabela 4.3 - Potenciais de início de oxidação E _{ox,in} e de redução E _{red,in} em relação ao eletrodo saturado de calomelanos e valores de energias da HOMO e da LUMO..... | 79 |
| Tabela 6.1 – Parâmetros de desempenho das células fabricadas e comparação com células análogas com SM2_ref, como doador na camada ativa..... | 110 |

Glossário

AE - Afinidade eletrônica

BHJ - Heterojunção “bulk”

c.d.o. - Comprimento de onda

DA - Doador/Aceitador

DAD - Doador/Aceitador/Doador

DCM - Diclorometano

DEPT - *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*

DSC - *Differential Scanning Calorimetry*

EI - Energia de ionização

E_{ox,in} - Potencial de início de oxidação

E_{red,in} - Potencial de início de redução

FF - Fator de preenchimento (do inglês *Fill Factor*)

HNT - Triflato de N-Hidroxinaftalimida

HOMO - Orbital molecular ocupada de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Pressão (do inglês *High pressure liquid chromatography*)

I_{sc} - Corrente de curto-circuito (do inglês *short-circuit current*)

ITO - Óxido de índio e estanho

LUMO - Orbital molecular desocupada de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

OLED - Díodo emissor de luz orgânico (do inglês *Organic Light-Emitting Diode*)

OPP - Hexafluorantimonato de {4-[(2-hidroxitetradecil)-oxil]-fenil}-feniliodônio

OPVs - Células Fotovoltaicas Orgânicas (do inglês *organic Photovoltaic Cells*)

PAG - Do inglês *photo-acid generator*

PEDOT:PSS - *Poli*(3,4-etileno-dioxitiofeno) dopado com ácido poliestireno-sulfônico

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

THF - Tetra-hidrofurano

UV-vis - Ultravioleta – visível

V_{oc} - Tensão de circuito aberto (do inglês *open-circuit voltage*)

ΔE_{ótico} - Hiato ótico

1. Introdução à eletrônica orgânica: fenômenos e conceitos fundamentais em polímeros e outros sistemas conjugados

Neste capítulo é apresentada uma breve introdução a alguns dos conceitos mais importantes associados aos fenômenos de interesse dos sistemas conjugados para a eletrônica orgânica. Esta descrição é feita de modo qualitativo e um pouco simplista, dada a complexidade dos temas face aos objetivos deste trabalho.

1.1 Introdução

Desde há muitos anos que os polímeros orgânicos têm sido utilizados em vastas aplicações na indústria eletrônica devido ao seu característico fácil processamento, baixa densidade, estabilidade mecânica e, principalmente, devido às boas características como materiais isoladores elétricos. Todavia, em 1977, surgiu a ideia de que os polímeros podem exibir comportamento de condutor; esta foi apresentada pelos investigadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger. Estes cientistas demonstraram que o poliacetileno (Figura 1.1), quando “dopado” com iodo, apresentava uma condutividade, à temperatura ambiente, acima dos 30 Scm^{-1} ($S = \Omega^{-1}$). Este valor foi elevado para números acima de 1000 Scm^{-1} utilizando outros dopantes, como o AsF_5 , e mais tarde para 145000 Scm^{-1} através da otimização dos processos de polimerização, obtendo-se assim poliacetileno de condutividade elevada (a condutividade do cobre é na ordem de 10^8 Scm^{-1}).¹ Tal descoberta proporcionou aos três investigadores o prémio Nobel da Química em 2000 e iniciou uma nova área científica comumente designada por “Eletrônica de Plástico” ou também “Eletrônica Orgânica”.²

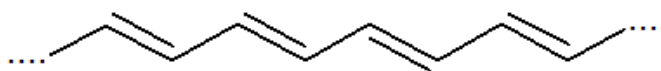


Figura 1.1 - Estrutura do *trans*-poliacetileno

A “descoberta” da “Eletrônica Orgânica” incentivou muitos cientistas não só do meio académico mas também industrial a explorar os polímeros, tendo já dado origem a um mercado significativo e crescente de componentes eletrónicos com base em polímeros condutores orgânicos, em especial com propriedades eletroluminescentes.

Os polímeros condutores pertencem à classe dos polímeros conjugados, sendo estes formados por cadeias de átomos de carbono em que se verifica alternância de ligações simples, σ , com ligações duplas ou triplas, π , na cadeia. É esta característica estrutural que permite mobilidade de cargas elétricas ao longo das cadeias. Considere-se a cadeia de poliacetileno como modelo, devido à sua fórmula de estrutura simples: no estado fundamental, os átomos de carbono apresentam uma distribuição eletrônica com três elétrons de valência em orbitais híbridas sp^2 e um quarto elétron de valência numa orbital $2p_z$ perpendicular ao plano definido pelas orbitais sp^2 que são responsáveis pelas ligações químicas σ (Figura 1.2.-a). Assim, três dos elétrons de valência são responsáveis pelas ligações σ com os dois átomos de carbono adjacentes e com um átomo de hidrogênio, enquanto o quarto elétron de valência (na orbital $2p_z$) contribui para a ligação dupla (π) (Figura 1.2-b). Devido à proximidade dos átomos de carbono adjacentes existe a interação das orbitais p_z que dão origem a estados ligantes, π , e antiligantes, π^* . A estrutura de bandas de energia do poliacetileno é descrita pelas orbitais σ de baixa energia completamente preenchidas e pelas orbitais π que contribuem para a estrutura de bandas que é responsável pelas propriedades elétricas importantes deste material (Figura 1.2. – b)

A geometria da cadeia do poliacetileno pode ser satisfeita por dois tipos de estruturas isoméricas entre os átomos de carbono: *cis*-(CH) $_x$ e *trans*-(CH) $_x$ (energeticamente mais favorável), Figura 1.2.³

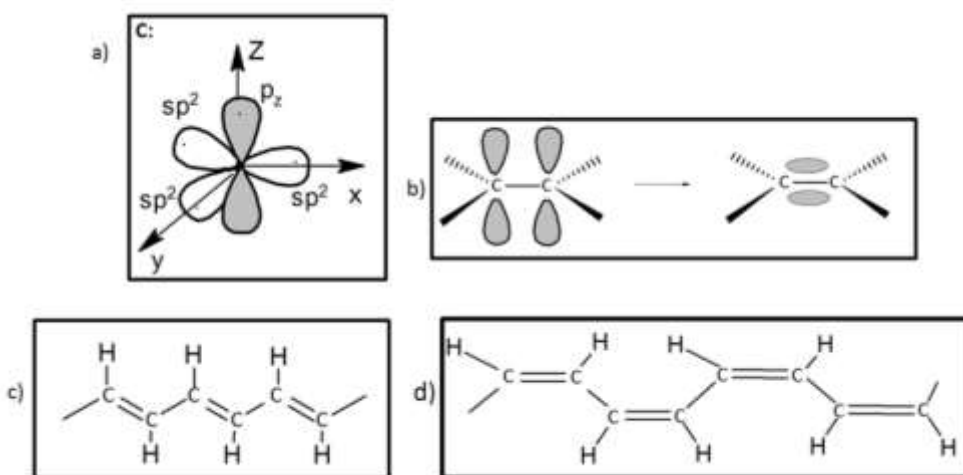


Figura 1.2 - a) Esquema das orbitais atômicas num átomo de carbono da cadeia de poliacetileno; b) formação de uma ligação π num alceno simples. ConFiguração do poliacetileno: c) *trans*-transoide (ou apenas *trans*) e d) *cis*-transoide (ou apenas *cis*).

Uma vez que todos os átomos de carbono são iguais, seria de esperar que os elétrons π se deslocalizassem ao longo de toda a cadeia. Considerando uma densidade uniforme de elétrons ao longo de uma cadeia infinita de poliacetileno, todas as ligações C-C teriam o mesmo comprimento. Isso, por sua vez, implicava que o poliacetileno tivesse um comportamento metálico (com uma banda de condução semipreenchida, formada à custa de estados p_z). No entanto, o poliacetileno não é um metal e não apresenta igual comprimento em todas as ligações C-C. Devido à transição de *Peierls*, que conduz a uma maior estabilização da energia da rede (estado de dimerização) os grupos adjacentes CH tendem a mover-se em direção uns aos outros, formando alternadamente ligações “duplas” (mais curtas) e “simples” (mais longas).

Esta alternância de comprimentos de ligações C-C resulta numa diminuição da energia dos estados ocupados, face à situação hipotética em que a cadeia apresenta comprimentos de ligações iguais e na “abertura” de um hiato energético que separa as bandas π e π^* , isto é; separa a orbital molecular ocupada de maior energia (HOMO) da orbital molecular vazia de mais baixa energia (LUMO). Em consequência, o poliacetileno apresenta comportamento de semicondutor e não de metal. Uma vez que os dois “sentidos de alternância” são de igual energia no poliacetileno de cadeia “*trans*”, eles coexistem na configuração de energia mínima para a cadeia. Deste modo, é necessário que exista um “defeito” onde muda o sentido de conjugação. Este “defeito” corresponde a um átomo de carbono com um elétron numa orbital p_z não ligante (não contribui para nenhum dos dois modos de conjugação) e são designados por “solitões” (Figura 1.3) As propriedades elétricas do poliacetileno são possíveis devido à existência destes “defeitos” estruturais.

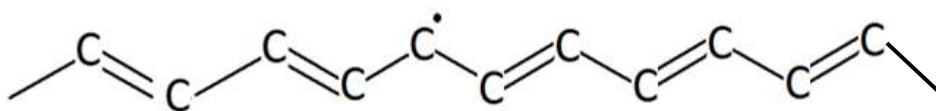


Figura 1.3 - Defeito de alternância de ligação no $(CH)_x$ (solitões), na cadeia do *trans*-poliacetileno.

Su, Schriffer e Heeger⁴ demonstraram, que os solitões não estão localizados num átomo de carbono mas estão deslocalizados ao longo de aproximadamente catorze átomos de carbono e que, uma vez que a sua massa efetiva é bastante pequena, eles poder-se-ão deslocar rapidamente ao longo da cadeia (Figura 1.4).

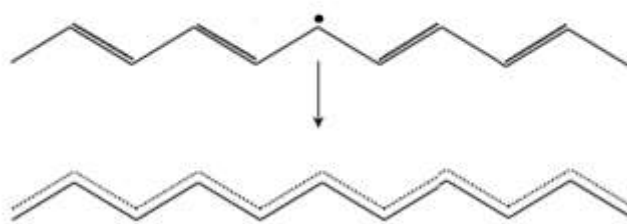


Figura 1.4 - Diagrama esquemático da deslocalização de um solitão num segmento de cadeia *trans*-poliacetileno.

Uma vez que aos solitões corresponde uma função de onda não ligante, ou seja, é um estado que não contribui para a ligação π , nem para a ligação π^* , considera-se que o solitão reside num nível médio, no “interior” do hiato. Este estado fica deste modo singularmente ocupado, mas sem carga (S^0), já que se mantém a neutralidade do sistema (não foram retiradas nem adicionadas cargas) e com *spin* igual a $\frac{1}{2}$ (*spin* do eletrão).

A cadeia conjugada pode ser “dopada”, isto é; podem ser criadas cargas elétricas, através da remoção ou adição de eletrões ao sistema π , recorrendo a reações redox ou ácido/base. Neste processo é gerado um “defeito” estrutural por cada eletrão removido (com carga “+e”) ou introduzido na cadeia (com carga “-e”) que está associado a um estado excitado. Os portadores de carga (ditos “extrínsecos”) são acomodados em níveis no interior do hiato do tipo “solitão carregado”. Resultam assim estados de solitão que ficam “vazios” ou duplamente ocupados, de *spin* nulo, Figura 1.5.

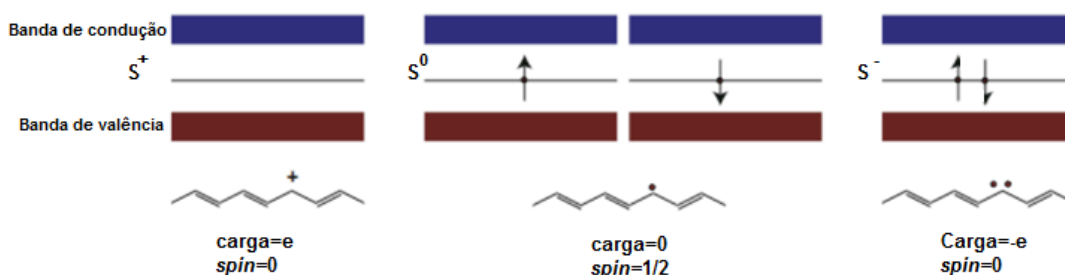


Figura 1.5 - Diagrama energético de um estado solitão no *trans*-poliacetileno no estado positivo (S^+), neutro (S^0) e negativo (S^-).

Todavia, nem todos os polímeros conjugados permitem dois sentidos de conjugação de igual energia no estado fundamental. Nestes sistemas, em que um dos sentidos de conjugação é preferencial, a introdução de um defeito capaz de alterar esse sentido, dá origem a um estado excitado. Estes defeitos são denominados por polarões ou

bipolarões correspondendo, respetivamente, a estados singular ou duplamente carregados. Uma vez que também não ficam restringidos a um átomo apenas mas estão deslocalizados ao longo de um número determinado de átomos de carbono, representam uma carga associada a uma distorção localizada na rede. Neste caso, produzem-se dois estados simétricos no interior do hiato. No caso do bipolarão, os níveis no interior do hiato ou estão vazios (carga $+2e$) ou completamente preenchidos (carga $-2e$) e tal como os solitões carregados, têm *spin* igual a zero.⁵ (Figura 1.6)

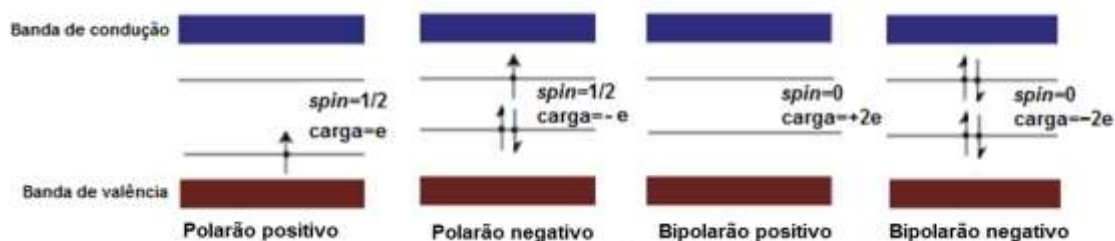


Figura 1.6 - Diagrama energético e *spins* associados aos estados polarão e bipolarão.

O transporte de cargas (dos estados solitão, polarão e bipolarão) pode envolver estados localizados (associados a estados no hiato energético) e estados deslocalizados (associados a estados na banda de condução ou na banda de valência). No caso do transporte entre estados localizados, este ocorre através de “saltos” (*hopping*) por efeito de túnel. Quanto ao transporte de carga nos estados deslocalizados, considera-se que os transportadores se movimentam “livremente”, estendendo-se as suas funções de onda ao longo do comprimento de conjugação da cadeia. O processo de transporte de cargas é ainda complicado pela eventual presença de defeitos estruturais resultantes de “impurezas” introduzidas na síntese, que alteram a morfologia e podem atuar como dopantes ou como níveis de “armadilhas” (*traps*) para as cargas. O processo responsável pelo transporte de carga nos polímeros conjugados não é ainda perfeitamente conhecido e não é claro que ocorra um único processo para todos os sistemas.⁶

Um outro marco que motivou a investigação na área da eletrônica orgânica foi a observação de eletroluminescência num polímero conjugado, o poli(*para*-fenileno vinileno) (PPV), em 1990, no grupo do Prof. Sir Richard Friend no laboratório Cavendish, em Cambridge (Reino Unido).⁷ Tal descoberta impeliu posteriormente a preparação de um número avultado de estruturas químicas derivadas do PPV (Figura 1.7)⁸ com o objetivo de compreender as relações entre a estrutura e as propriedades optoeletrônicas destes materiais e possibilitar a sua aplicação em dispositivos eletrônicos, em particular em díodos emissores de luz.

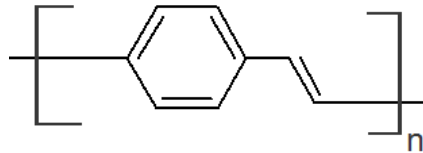


Figura 1.7 - Estrutura do polímero conjugado PPV.

Assim, é hoje reconhecido que a modificação das propriedades optoeletrônicas, incluindo a cor da luz emitida e a condutividade elétrica, dos polímeros conjugados pode ser conseguida de forma controlada recorrendo ao *design* molecular criterioso da sua estrutura química. A combinação das descobertas de comportamento semicondutor, aumento da condutividade por “dopagem” (Figura 1.8),⁹ luminescência e possibilidade de modificação das propriedades optoeletrônicas através do *design* molecular, nos polímeros conjugados motivou o desenvolvimento de uma grande variedade de dispositivos elétricos, óticos ou optoeletrônicos, nos quais este materiais orgânicos são o componente ativo, tais como díodos emissores de luz (LEDs do inglês *Light Emitting Diode*), transístores de efeito de campo, fibras óticas, células fotovoltaicas (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic Cells*), dispositivos de memória e sensores, alguns dos quais já introduzidos no mercado.

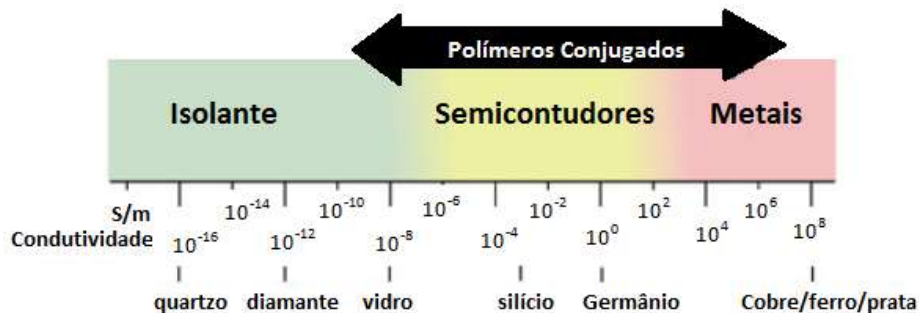


Figura 1.8 - Comparação das condutividade de polímeros condutores com outros materiais, a partir do quartzo (isolante) ao cobre (condutor) (adaptado da ref. 10).

2. Células Fotovoltaicas Orgânicas

Neste capítulo é feita uma breve abordagem ao tema das OPVs - é descrita a estrutura de uma célula fotovoltaica orgânica e o seu princípio de funcionamento, na tentativa de dar a compreender a importância da estrutura molecular do componente orgânico no desempenho da célula solar. São também apresentadas as vantagens de utilização de materiais orgânicos não poliméricos e reticuláveis.

2.1 Introdução

A procura de energias “limpas” (sem emissão de CO₂ ou outros gases tóxicos) e renováveis tem sido um dos principais desafios do século XXI, devido às restrições ambientais impostas pelos governos e à previsão do esgotamento, a médio prazo, de recursos energéticos fósseis de aquisição economicamente sustentável. A energia solar, sendo uma tecnologia limpa e renovável representa uma alternativa para contribuir para a resolução dos problemas energéticos e ambientais atuais. Os dispositivos fotovoltaicos, também designados por “células solares”, têm sido extensamente estudados nas últimas décadas como resposta a esse desafio.

A classe destes dispositivos é tipicamente dividida em três classes, designadas por “gerações” (designadamente primeira, segunda e terceira geração).

As células de primeira geração são baseadas em silício cristalino, correspondendo a sistemas que ocupam uma grande área, que implicam custos elevados, e estão associados ao tipo de tecnologia envolvida no processo de fabrico de silício cristalino de elevada pureza. Esta primeira geração corresponde contudo à tecnologia dominante em termos de produção comercial (representa ainda mais de 80% do mercado mundial).

As células de segunda geração, desenvolvidas para reduzir os custos de produção, são à base de filmes finos de materiais semicondutores como o cádmio-telúrio (CdTe), cobre-índio-gálio-selênio ou silício amorfo. Estas células acarretam menores custos devido à reduzida massa de material que é necessário depositar e possibilitam a utilização de técnicas alternativas de menor custo. No entanto, os valores de eficiência das células solares de filme fino são caracteristicamente mais baixos que os das células de silício cristalino. Em contrapartida, as células de terceira geração, que incluem entre outras, as células orgânicas e as células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized Solar Cells*), surgiram com o intuito de melhorar o baixo desempenho

elétrico das células de segunda geração de filmes finos e manter custos de produção baixos.

2.2 Motivação para o desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas

Recentemente, os dispositivos fotovoltaicos com base em polímeros conjugados ou em compostos orgânicos conjugados não poliméricos (oligómeros ou macromoléculas^a), têm atraído enorme interesse, como fazendo parte de uma última (terceira) geração de células solares que representam uma potencial e atraente alternativa às células solares convencionais de materiais inorgânicos (silício). De facto, as células fotovoltaicas de materiais orgânicos podem ser fabricadas em substratos de grande área e flexíveis, e a custos reduzidos, devido às técnicas envolvidas na deposição dos materiais orgânicos. A baixa densidade dos materiais orgânicos contribui ainda para diminuir o peso do dispositivo final, o que implica vantagens a nível de facilidade de instalação.^{11,12} Todavia, comparando as eficiências atuais das células fotovoltaicas orgânicas e inorgânicas verifica-se ainda que as primeiras têm eficiências muito aquém das segundas (Figura 2.1).

^a Na literatura internacional especializada, os compostos orgânicos não poliméricos, oligómeros, macromoléculas ou moléculas mais pequenas, são comumente designados por “*small molecules*”.

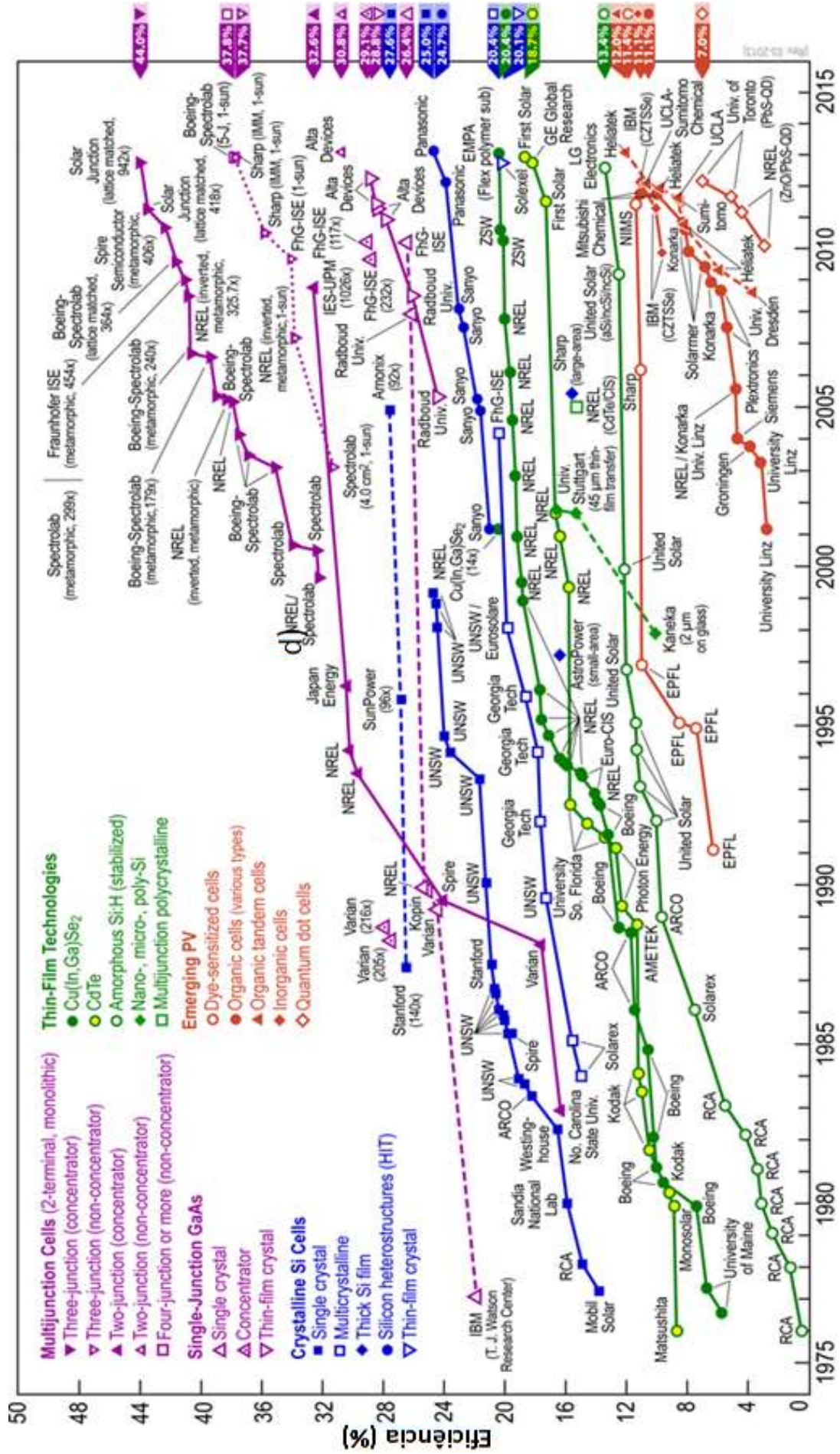


Figura 2.1 - Evolução das eficiências das várias células fotovoltaicas. (adaptada da ref. 13).

Ainda assim, desde os primeiros relatórios sobre as OPVs há cerca de 30 anos atrás, os valores de eficiência energética sofreram um aumento muito considerável, tendo começado em aproximadamente 0,001 % (em 1975) evoluído para 1% em 1986, 5,5% em 2006 e mais recentemente para valores de cerca de 10%¹⁴, que são já considerados satisfatórios para implementar esta tecnologia a um nível industrial.

Contudo, existem ainda desafios, para além do aumento da eficiência, relacionados com a menor estabilidade que caracteriza as OPVs em relação às células fotovoltaicas inorgânicas de silício. Esta baixa estabilidade deve-se, pelo menos em parte, à degradação dos materiais orgânicos ao ar e ao oxigénio e à instabilidade morfológica da camada ativa orgânica. Em relação à instabilidade dos materiais às condições ambientais, o encapsulamento dos dispositivos é uma solução que tem vindo a apresentar aumentos significativos do tempo de vida das células. Em relação à instabilidade morfológica da camada ativa, uma possível solução consiste em “fixar” a morfologia, recorrendo a materiais reticuláveis que possibilitam a formação de ligações cruzadas entre as suas cadeias conjugadas constituintes, produzindo desta forma uma rede rígida e mais estável morfológicamente.

Têm sido explorados vários tipos de OPVs, utilizando como camada ativa (definindo-se esta como a camada na qual a maioria da luz incidente é absorvida e cargas elétricas são geradas) polímeros e oligómeros conjugados, macromoléculas e “moléculas pequenas” (de massa bem definida) conjugadas, moléculas da classe dos fulerenos (C_{61} , C_{71}), ou ainda combinações de materiais inorgânicos e orgânicos.¹⁵

2.3 Estrutura dos Dispositivos Fotovoltaicos com Camada Ativa Orgânica

A função de uma célula fotovoltaica orgânica é de absorver luz solar e convertê-la em corrente elétrica. Na sua forma mais simples, a sua estrutura é composta por três camadas finas sobrepostas (tipicamente com espessuras na ordem dos 100 nm); isto é, uma camada ativa disposta entre dois elétrodos de materiais com diferentes funções de trabalho, depositadas sobre um substrato transparente de vidro ou de plástico isolador (como por exemplo PET, politereftalato de etileno).⁸

Tipicamente, o elétrodo de maior função de trabalho é constituído por uma camada de óxido misto de índio e estanho (ITO) (Φ aprox. 4,5 eV), coberto por uma camada de um polímero condutor (PEDOT) protonado (“dopado”) com ácido

poli(estirenosulfônico) (PSS), o *poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno-sulfonato)* (PEDOT:PSS do inglês *poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)*). Ambos os componentes, ITO e PEDOT:PSS são transparentes à luz visível e têm como função principal permitir a passagem de cargas elétricas de sinal positivo (buracos) da camada ativa para o circuito externo. Sobre o ITO/PEDOT:PSS é depositada a camada ativa que pode apresentar três conFigurações i) camada única constituída por um só material (pouco eficiente); ii) bicamada, constituída por duas camadas, cada uma de materiais diferentes, comportando-se um como doador de elétrons (D) e o outro como aceitador de elétrons (A) (heterojunção de bicamada); iii) camada formada pela mistura de dois materiais, um doador e outro aceitador (de elétrons) (heterojunção em “bulk” – BHJ, do inglês, bulk heterojunction). (Figura 2.2)

8,15

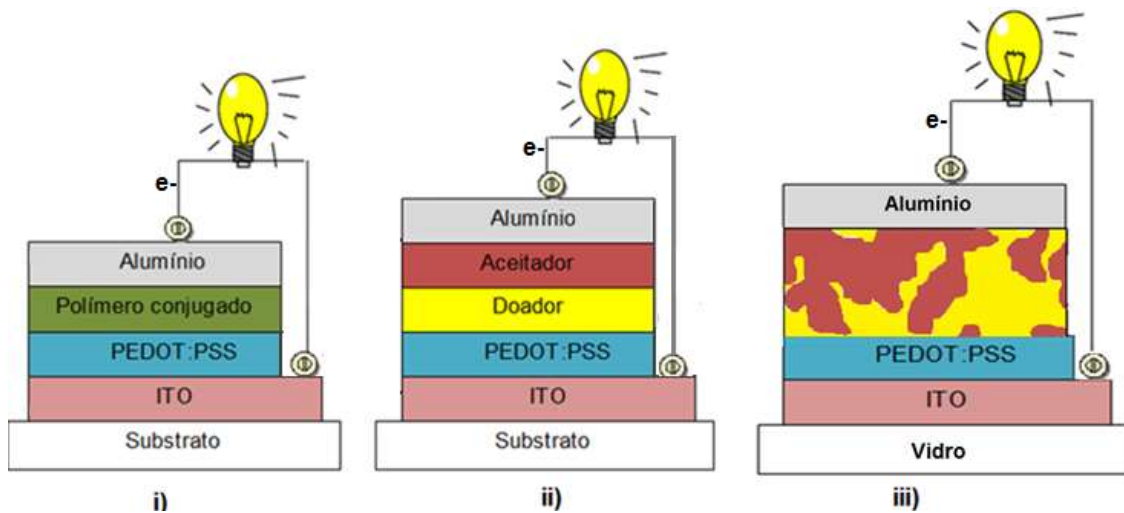


Figura 2.2 - ConFigurações possíveis para dispositivos fotovoltaicos. i) morfologia em camada única; ii) morfologia em bicamada; iii) morfologia em camada mista.

2.4 Princípio de Funcionamento das OPVs e Relação entre a Morfologia da Camada Ativa e a Eficiência das células

Como indicado na Figura 2.2 (ii) e (iii), a camada orgânica que conduz ao melhor desempenho da célula é composta por dois tipos de materiais, em que um apresenta caráter doador de elétrons em relação ao outro (por conseguinte, o outro é designado por “aceitador de elétrons”). Para esta situação, o princípio de funcionamento da estrutura OPV envolve cinco etapas, ilustradas na Figura 2.3, para uma célula de heterojunção de bicamada.

1 – Absorção de fótons por parte da camada orgânica ativa, através do eletrodo transparente de ITO/PEDOT:PSS, e consequente criação de estados eletrônicos excitados do tipo “excitão”. Os excitões resultam assim da promoção de um elétron da HOMO para a LUMO (seguida de relaxação) da espécie absorvente (doador ou aceitador) e correspondem a estados excitados neutros (par elétron-buraco) em que o elétron na LUMO e o buraco (criado na HOMO) se encontram “ligados” por uma energia. Esta energia é designada por energia de ligação, E_g , e é tipicamente da ordem de 0,3-1 eV.¹⁶ A absorção de fótons pode ocorrer quer no doador quer no aceitador ou em ambos. Por simplificação, a descrição seguinte e a Figura 2.3 referem-se apenas ao caso em que o material que absorve fótons é o doador.

2 – Difusão dos excitões até à interface D/A.

3 – Dissociação do excitão em cargas separadas, na interface D/A. Esta separação consiste na transferência de elétrons para o aceitador, ficando este carregado negativamente. Uma vez que o buraco fica na HOMO do doador, este fica carregado positivamente. É necessário que a posição energética das orbitais HOMO e LUMO dos dois componentes sejam favoráveis à transferência de elétrons do doador para o aceitador (e a transferência de buraco do aceitador para o doador no caso dos excitões serem criados no aceitador). Esta relação entre níveis energéticos é demonstrada na Figura 2.3, em que se mostra que a energia da HOMO e da LUMO do aceitador têm de ser inferiores à da LUMO e da HOMO, respetivamente, do doador.¹⁷

4 – Transporte de carga para os respetivos eletrodos. Nesta etapa, os elétrons migram para o eletrodo de menor função de trabalho e os buracos para o eletrodo de maior função de trabalho.

5 – Transferência de carga na interface camada orgânica/eléctrodo para os respetivos eletrodos.

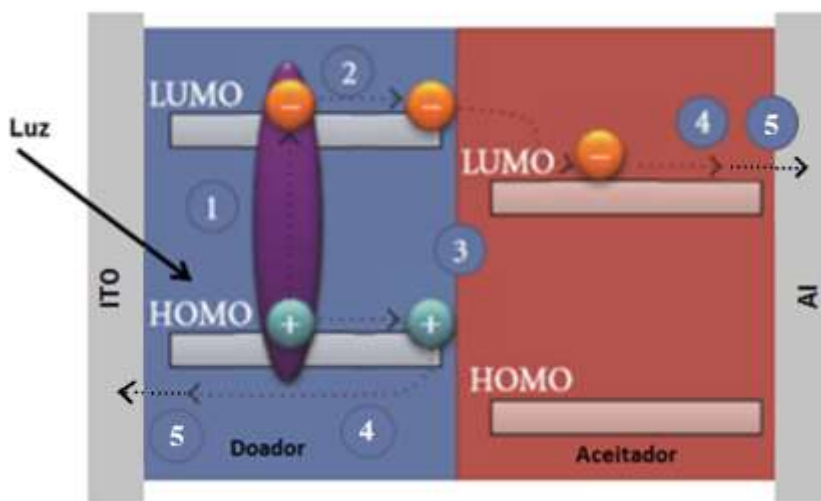


Figura 2.3 - Diagrama de bandas de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção doador-aceitador (Adaptado da ref. 17). Para simplificação, apenas é apresentada a criação de excitões no material “doador”.

A baixa eficiência que ainda caracteriza as OPVs resulta de perdas ocorridas em cada uma das etapas referidas, pois o rendimento (ou eficiência) quântico externo, definido como a razão entre o número de cargas recolhidas pelo circuito externo e o número de fótons incidentes no dispositivo, é resultante do produto do rendimento (ou eficiência) de cada uma das etapas.

Na primeira etapa, podem existir perdas devido à região espectral de absorção dos compostos orgânicos da camada ativa não coincidir com a região mais intensa do espectro de emissão solar, isto é; parte do espectro solar não é absorvido. Este problema está relacionado com o hiato ótico dos componentes orgânicos, e em particular dos polímeros conjugados, ser consideravelmente elevado (tipicamente de 2-3 eV)¹⁸, o que leva a que apenas fótons de comprimento de onda (c.d.o.) inferior a 400 nm (ca. 2 eV) – 600 nm (ca. 3 eV) sejam absorvidos. Em contraste, o hiato ótico do Si é significativamente inferior, de cerca de 1,12 eV¹⁹, isto é; fótons de c.d.o. inferior a ca. 1100 nm são absorvidos. Contudo o silício apresenta um coeficiente de absorção molar baixo, em relação aos caraterísticos dos polímeros conjugados, o que exige camadas ativas mais espessas, da ordem dos micrómetros (em contraste, as camadas ativas de polímeros conjugados podem apresentar poucas dezenas de nanómetros de espessura).

Na segunda etapa - a difusão do excitão até à interface D/A - podem ocorrer perdas devido ao caraterístico curto “tempo de vida” dos excitões; isto é, os excitões podem ser “extintos” por sofrerem decaimento para o estado fundamental (por recombinação

das cargas que os compõem) ou por encontrar locais “armadilha” que provocam a sua localização. Tipicamente, em polímeros conjugados, o comprimento médio de difusão, isto é, a extensão média que os excitões percorrem sem serem extintos, é de cerca de 10 nm ou menos, embora seja muito dependente da estrutura molecular do sistema e sua ordenação na camada ativa.^{20,21,22}

Na terceira etapa – dissociação do excitão - o fator determinante para aumentar a eficiência é a diferença entre os níveis de energia envolvidos na dissociação do excitão. Esta dissociação do excitão em cargas e a transferência destas na interface só ocorre quando a seguinte condição se verifica:

$$E_A^A - E_A^D > U_D$$

sendo que E_A é afinidade eletrônica e U_D é a energia de ligação do excitão (gerado no doador); o sobrescrito A e D representam aceitador e doador, respetivamente. Uma vez que a afinidade eletrônica corresponde aproximadamente à energia da LUMO (com sinal inverso), a relação apresentada significa que a mesma diferença energética, em valor absoluto, deve ser verificada para as energias da LUMO do aceitador e doador (Figura 2.3). Neste caso, o eletrão passa da LUMO do doador (de energia mais elevada) para a LUMO do aceitador. Por outro lado, a HOMO do aceitador tem de ter menor energia do que a HOMO de doador, caso contrário, o excitão seria transferido para o aceitador e a dissociação não ocorreria, situação que é exemplificada na Figura 2.4.⁸

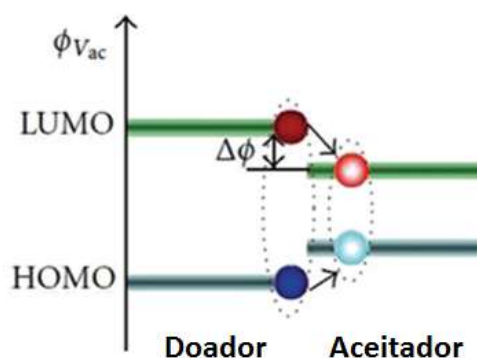


Figura 2.4 – Diagrama de energia demonstrando a transferência do excitão formado no doador para o aceitador. (Adaptada da ref. 8)

A eficiência do quarto passo, que consiste no transporte das cargas para os elétrodos, tem uma importância significativa na eficiência global do dispositivo, uma vez que “exige” a existência de “caminhos de percolação” para que as cargas cheguem até aos elétrodos e não ocorra a extinção por recombinação com cargas de sentido

oposto.^{14,20} Se considerarmos que na mistura de Doador e Aceitador estes componentes estão distribuídos de forma isotrópica, após a dissociação dos excitões na interface, as cargas negativas presentes no aceitador encontram cargas positivas no componente doador no seu percurso em direção ao elétrico de menor função de trabalho, podendo sofrer recombinação e não contribuir para a recolha de carga no elétrico. Por outro lado, o mesmo pode suceder com as cargas positivas no seu percurso em direção ao elétrico de maior função de trabalho (podem recombinar-se com cargas negativas no componente aceitador). A existência de “caminhos de percolação” para as cargas (domínios contínuos de doador para os buracos e domínios contínuos de aceitadores para os eletrões) em conjunto com a acessibilidade da interface D/A à escala nanométrica sugere assim uma morfologia ideal para otimizar a eficiência das etapas 2 e 4. Esta morfologia tem sido identificada como sendo “colunar”, como se esquematiza na Figura 2.5.

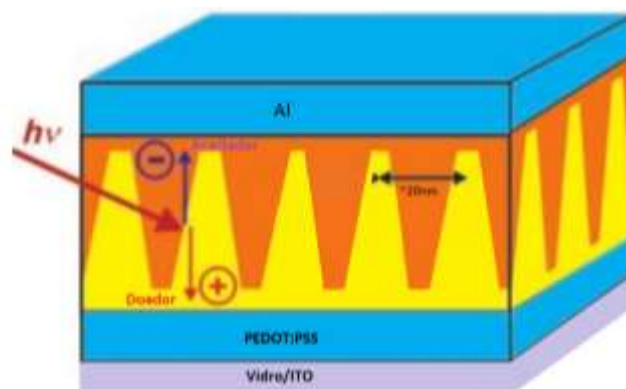


Figura 2.5 - Esquema da morfologia “ideal” da camada ativa orgânica no dispositivo fotovoltaico mostrando “caminhos de percolação” (colunas verticais em relação aos eléctrodos) para as cargas.

Neste tipo de morfologia, ambos os componentes, doador e aceitador, estão segregados em domínios perpendiculares (colunas) ao plano dos eléctrodos e com diâmetros da ordem do comprimento da difusão médio do excitão (10 nm), de modo a permitir que os excitões gerados no “interior” das colunas atinjam a interface sem sofrer extinção. Este tipo de morfologia tem sido identificada como um marco a atingir com vista à obtenção de células muito eficientes. Para além da morfologia colunar é também favorável que exista uma camada de cada componente (doador e aceitador) adjacente aos eléctrodos a suportar a estrutura colunar. Estas camadas funcionam como barreira à passagem de cargas de sinal oposto ao do eléctrodo.

O quinto passo corresponde à transferência de carga na interface com o eléctrodo (onde são recolhidas para o circuito externo); neste passo, as diferenças de potencial

geradas na interface camada orgânica/eléctrodo são determinantes e, como tal, as funções de trabalho dos materiais dos eléctrodos são determinantes.

2.5 Caracterização eléctrica das OPVs

As células solares são caracterizadas principalmente através da medição da curva de corrente em função da tensão aplicada entre os eléctrodos. Esta curva é ilustrada na Figura 2.6, medida sob iluminação e no escuro.

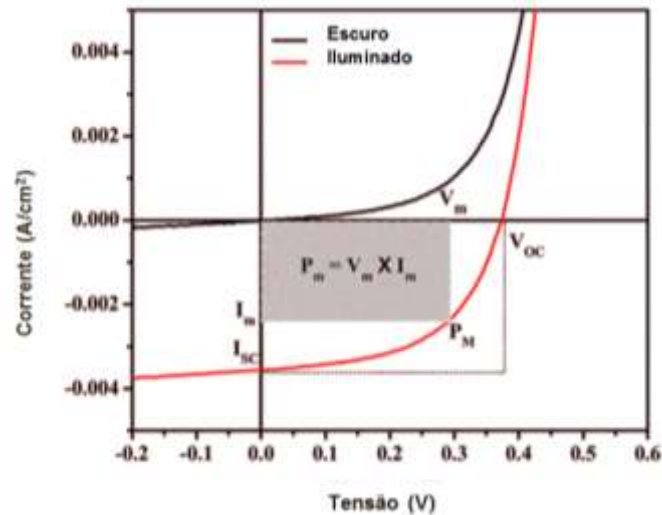


Figura 2.6 - Resposta de corrente na célula em função de tensão aplicada aos eléctrodos típica de uma célula solar. (Adaptado da ref. 8)

O terceiro quadrante do gráfico, representa a corrente a tensão geradas pela célula e, por isso, é utilizado para determinar os parâmetros que avaliam o desempenho de células. Estes são: a tensão de circuito aberto (V_{OC} do inglês *open-circuit voltage*), a corrente de curto-circuito (I_{SC} do inglês *short-circuit current*), o fator de preenchimento (FF do inglês *Fill Factor*) e eficiência de conversão energética (η). Esta eficiência é numericamente equivalente ao rendimento quântico externo e pode ser calculada como a razão entre a potência máxima gerada pela célula ($P_{m\acute{a}x}$) e a potência da radiação incidente (P_{in}).

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{(I \cdot V)_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}}$$

A corrente de curto-circuito é definida como a corrente produzida pela célula sob iluminação, sem aplicação de qualquer potencial exterior ($V = 0$). A tensão de circuito aberto é a diferença de potencial entre os dois terminais/eléctrodos da célula sob iluminação quando não existe fluxo de corrente através dos eléctrodos ($I = 0$). Por fim o

fator de preenchimento é definido pelo quociente de potência máxima ($P_{\text{máx}}$) gerada pela célula solar e o produto da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito e está relacionado com a idealidade do circuito elétrico, podendo ser no máximo, 1 (situação ideal e hipotética em que a curva de I-V no terceiro quadrante coincide com a linha a tracejado na Figura 2.6).^{8, 24} A substituição da expressão de FF no cálculo de η resulta na relação final.

$$FF = \frac{P_{\text{máx}}}{V_{\text{OC}} \cdot I_{\text{SC}}}$$

A Tabela 2.1 apresenta exemplos de parâmetros de desempenho de um conjunto de OPVs publicadas em jornais científicos, em que a camada ativa é formada por um polímero conjugado doador de elétrons e um derivado solúvel do fulereno C_{61} (PCBM, do inglês *[6,6]-phenyl-C(61)butyric acid methyl ester*) como aceitador de elétrons. De facto, este tipo de combinação (D-polímero conjugado; A – fulereno) tem sido a mais estudada em OPVs.

Tabela 2.1 - Parâmetros de desempenho das OPVs reportados para OPVs com base em polímeros conjugados e PCBM (derivado solúvel do C_{61})

| Polímero doador | Polímero/PCBM (razão mássica) | I_{sc} (mA cm ⁻²) | V_{oc} (V) | FF (%) | η (%) | Refs |
|--------------------------|-------------------------------|--|---------------------|--------|------------|-------|
| 3D-PT | 1:1 | 10,3 | 0,72 | 43,0 | 3,18 | 25 |
| POT- α -DOT | 1:1 | 0,22 | 0,60 | 41,2 | 0,054 | 26 |
| P(PPV-EDOT) | 1:1 | 0,73 | 0,28 | 28,0 | - | 27 |
| P(VT) | 1:2 | 3,50 | 0,30 | 50,0 | 0,60 | 28 |
| PDSBTF | 1:26 | 0,77 | 0,34 | 28,0 | 0,09 | 29 |
| PTVF | 1:26 | 2,97 | 0,5 | 58,0 | 1,10 | 30 |
| PProDOT(HX) ₂ | 1:4 | 1,05 | 0,29 | 38,0 | 0,10 | 30 |
| PCPDTBT | - | 9,00 | 0,65-0,70 | 47,0 | 2,67 | 31,32 |

2.6 Relação entre Eficiência e a Morfologia da Camada Ativa em OPVs

Considerando as três configurações para a camada ativa descritas no capítulo 2.3, a que potencia maior eficiência do dispositivo, é a correspondente à mistura de um componente doador de elétrons com um aceitador (de elétrons), isto é; a heterojunção no "bulk". Tal, deve-se, principalmente, a que a área interfacial doador-aceitador neste arranjo é superior e desta forma a probabilidade de perdas de excitações (por não chegarem à interface) é menor.

A otimização da camada ativa do dispositivo deve envolver assim não apenas o ajuste das propriedades elétricas dos componentes orgânicos, mas também o modo como se dispõem entre si, isto é; a otimização da morfologia da camada ativa. A morfologia ótima, tal como foi referido em §2.4, deverá possibilitar elevada eficiência nos processos de geração de cargas livres a partir dos excitações (etapas de difusão e dissociação dos excitações), e no transporte de cargas para os respectivos elétrodos (com um mínimo de perdas de cargas por recombinação).

Os fulerenos são atualmente considerados os aceitadores mais eficientes para células fotovoltaicas orgânicas, pois têm uma afinidade eletrônica elevada, o que lhes confere caráter aceitador de elétrons em relação à maioria dos polímeros conjugados. Desta forma, a eficiência no passo de dissociação do excitação na interface doador/aceitador utilizando fulerenos com o componente aceitador é bastante elevada, tendo-se demonstrado ser próxima de 100 % em alguns sistemas.³³

O reconhecimento da importância dos detalhes morfológicos da camada ativa no desempenho das OPVs foi o fator que permitiu que os valores das eficiências fossem elevados até cerca de 5-6 %. Estes valores foram demonstrados primeiramente para células com base nos componentes P3HT (*poli*-(3-hexiltiofeno)) e PCBM (derivado solúvel do fulereno C₆₁) já mencionado), esquematizados na Figura 2.7.³⁴

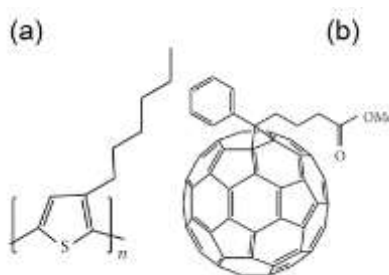


Figura 2.7 - Estrutura molecular de (a) P3HT (b) PC₆₁BM.³⁴

Contudo, tal ajuste da morfologia da camada ativa é difícil e de difícil reprodutibilidade, pois a camada ativa é tipicamente depositada a partir da mistura dos componentes em solução pela técnica de *spin coating*, que dá origem a morfologias finais que não correspondem às de equilíbrio, termodinamicamente mais estáveis. Segundo a técnica de *spin coating*, são obtidos filmes finos e uniformes sobre grandes áreas (os substratos podem ter até 30 cm de diâmetro), com espessura controlada, mas a morfologia final do filme não corresponde à de equilíbrio uma vez que foi formada durante o processo de formação do filme que é muito rápido (alguns segundos).¹⁶

Esta técnica é, porém, muito vantajosa, uma vez que não recorre a instrumentos ou procedimentos complicados que consomem muito tempo e são caros. A técnica consiste na deposição de um fluido (ex: solução de um polímero) sobre a superfície de um substrato colocado na horizontal, que pode estar parado ou em rotação (baixa velocidade de rotação) e o qual é rapidamente acelerado em torno do seu eixo vertical, até uma velocidade angular elevada (entre os 1000 rpm e os 5000 rpm). É provocado assim um fluxo radial, que resulta das forças de adesão na interface líquido/substrato e da atuação das forças centrífugas sobre o líquido em rotação, que projeta, para fora do substrato, um quantidade de fluido. De seguida, ocorre a evaporação do solvente (substrato ainda em rotação) levando à formação de um filme fino e de espessura razoavelmente uniforme em toda a área do substrato, Figura 2.8.

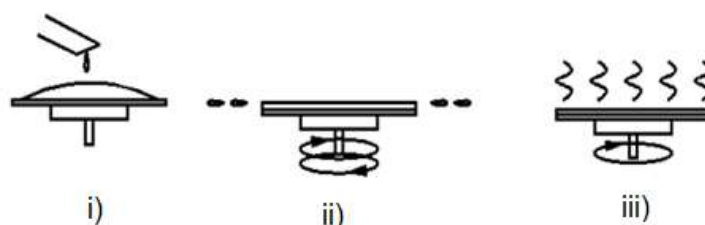


Figura 2.8 – Técnica de *spin coating*. i) deposição de um fluido sobre o substrato; ii) rotação do substrato e formação do filme; iii) evaporação do solvente (secagem do filme).

Outro fator relevante que possibilitou o aumento do valor de eficiência das células até aos mais elevados conhecidos atualmente foi o *design* molecular criterioso dos compostos orgânicos. Relativamente aos polímeros conjugados, como já referido, estes materiais apresentam, tipicamente hiatos óticos relativamente elevados (diferença energética da HOMO e da LUMO) o que limita a gama de fotões do espectro solar absorvida. Veja-se por exemplo o caso do P3HT, cujo hiato ótico é cerca de 1,9 eV (Figura 2.7). Na Figura 2.9 a área sombreada mais escura representa a que é absorvida pelo P3HT e a mais clara a que poderia ser potencialmente absorvida através da extensão da banda de absorção até regiões de menor c.d.o..³⁵

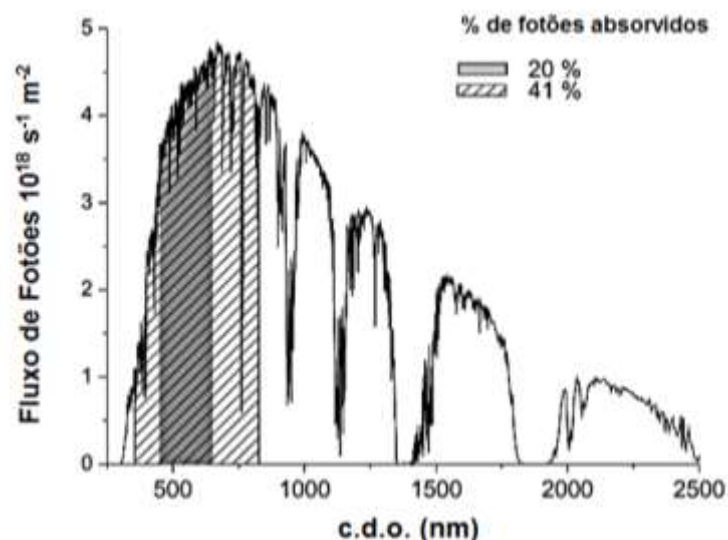


Figura 2.9 - Espectro solar (AM1.5) do P3HT:PCBM, adaptado da ref. 35.

O desfasamento entre o espectro de absorção do material e o espectro solar (o fluxo de fótons dos picos de espectros solar situa-se em torno dos 700 nm (1,8 eV), tem como consequência que apenas uma fração do espectro solar seja absorvida.³⁵

Através do *design* molecular criterioso dos componentes ativos é possível reduzir o hiato ótico para que a absorção abranja o mais possível o espectro de emissão de luz do sol, ou seja, a absorção ocorra numa região mais extensa em termos de comprimentos de onda. Por outro lado, o *design* molecular também deverá considerar modificar de modo conveniente o posicionamento relativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos componentes, uma vez que estas energias se relacionam com a eficiência da dissociação dos excitões na interface D/A. Por outro lado, estes valores também afetam o desempenho da célula, em particular, a diferença energética entre a HOMO do doador e a LUMO do aceitador é proporcional à diferença de potencial gerada pelas células (V_{oc}) e por isso deve ser maximizada, para maximizar a eficiência do dispositivo.^{35,36} Além do mais, uma vez que o nível de energia da HOMO corresponde à energia de ionização do material ($E_i = -\text{HOMO}$), o posicionamento energético da HOMO também deve ser baixo para que o material seja estável à oxidação (pelo oxigénio do ar) e possa ser processado em atmosfera de ar (a oxidação por oxigénio do ar ocorre para potenciais de -5,2 eV ~ -5,3 eV contra o nível de vácuo).³⁶

Neste contexto, têm sido desenhadas (e sintetizadas) várias estruturas moleculares, com hiatos óticos relativamente baixos e níveis de HOMO e LUMO convenientes, que resultaram em incrementos de valores de eficiências de dispositivo. Na Figura 2.10

são apresentados alguns dos polímeros mais eficientes em OPVs. Nos exemplos apresentados, a mobilidade de carga e o hiato ótico foram otimizados através do *design* molecular. Estes polímeros apresentam estruturas moleculares em que existe uma diferença de afinidade eletrônica significativa entre duas unidades conjugadas ligadas de modo alternado, comportando-se uma como doadora de elétrons em relação à outra (as unidades substituídas com átomos ou grupos de elevada electronegatividade ficam com o seu sistema eletrónico π deficiente em elétrons e são por isso aceitadoras de elétrons). Este tipo de *design* molecular conduz a uma redução do hiato ótico e consequentemente a uma otimização das características espectrais do polímero, que se refletem numa maior eficiência do dispositivo. Por outro lado, os mesmos polímeros possuem unidades conjugadas compostas por anéis condensados formando blocos relativamente planos, em que a mobilidade de carga é favorecida.

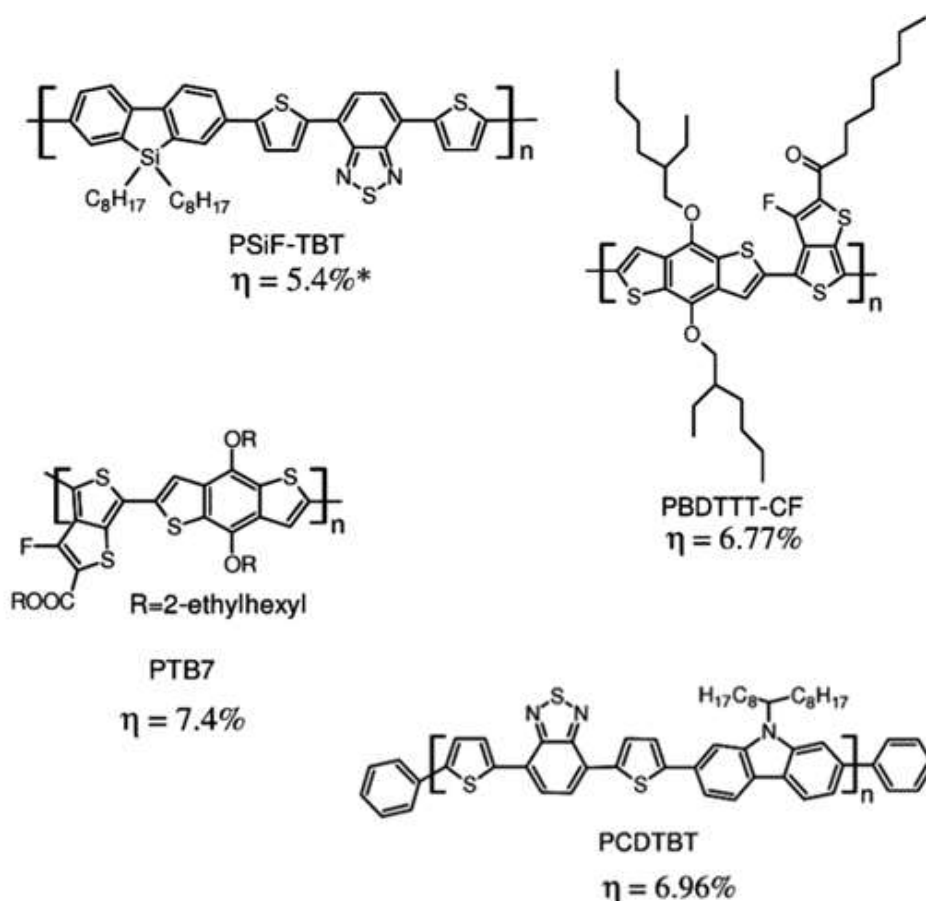


Figura 2.10 - Estrutura dos polímeros com maior eficiência em OPVs reportados até à data, adaptado da ref. 35.

2.7 Os polímeros conjugados reticuláveis no universo das OPVs

Recentemente, têm sido muito investigados polímeros conjugados reticuláveis como o componente doador de elétrons em OPVs. A introdução da capacidade de reticulação na estrutura molecular tem em vista otimizar a estabilidade morfológica da camada ativa; isto é, aumentar a estabilidade da camada ativa de misturas D/A face a eventuais modificações morfológicas (separação de fases) provocadas por variações de temperatura (quando os dispositivos são expostos ao ambiente exterior) e pelo tempo. Tais modificações morfológicas podem afetar negativamente a eficiência das células, pois como referido em §2.4, características morfológicas da camada ativa à escala nanométrica são determinantes para o desempenho do dispositivo. Desta forma, a possibilidade de “fixar” as características morfológicas da camada D/A através da formação de ligações cruzadas entre o polímero (formando assim uma rede mais rígida e tridimensional) contribui para a sua manutenção e maior estabilidade. Neste sentido, uma estratégia para melhorar o desempenho de células BHJ, em termos da sua estabilidade, é incluir, na concepção molecular dos componentes ativos grupos reativos que permitam formar ligações cruzadas e estabelecer uma rede mais estável morfológicamente. De preferência, os grupos reticuláveis devem ser introduzidos separadamente do sistema conjugado de forma a que as propriedades óticas (espectro de absorção) e elétricas (mobilidade de carga) sejam pouco afetadas. A “rigidez” das redes reticuladas formadas é comprovada pela sua insolubilidade; característica que pode ser “aproveitada” para depositar consecutivas camadas a partir de soluções, uma vez que a camada de material reticulado não se dissolve por ação do solvente da camada superior.

Neste sentido, têm sido desenvolvidas várias estratégias baseadas na reticulação dos componentes orgânicos que compõem as células de heterojunção, mostrando a possibilidade de reticular a) o doador (com doador, D-D), b) o doador com o aceitador (D-A), e c) o aceitador (com o aceitador, A-A), Figura 2.11.³⁷

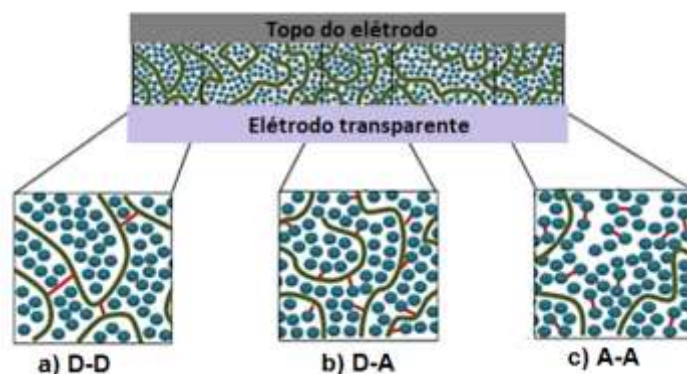


Figura 2.11 - Estratégias de reticulação da camada ativa numa célula de heterojunção (*bulk*).

a) o doador com doador (D-D), b) o doador com o aceitador (D-A), e c) o aceitador com o aceitador (A-A), adaptado da ref. 37.

2.8 Polímeros Conjugados Reticuláveis em OPVs

Uma das classes de polímeros conjugados reticuláveis mais estudadas é representada pelos polímeros da família do poli(3-alkiltiofeno) com grupos azida. A reticulação de tais politiofenos foi demonstrada pela primeira vez por Murray e os seus colaboradores, em 1996.³⁴ Em particular, demonstrou-se que os grupos azidas (N_3) podem formar ligações cruzadas após irradiação com luz UV e, na presença do fulereno PCBM e com aquecimento a 150°C , reagir através de uma reação de cicloadição com PCBM (Figura 2.12).³⁷

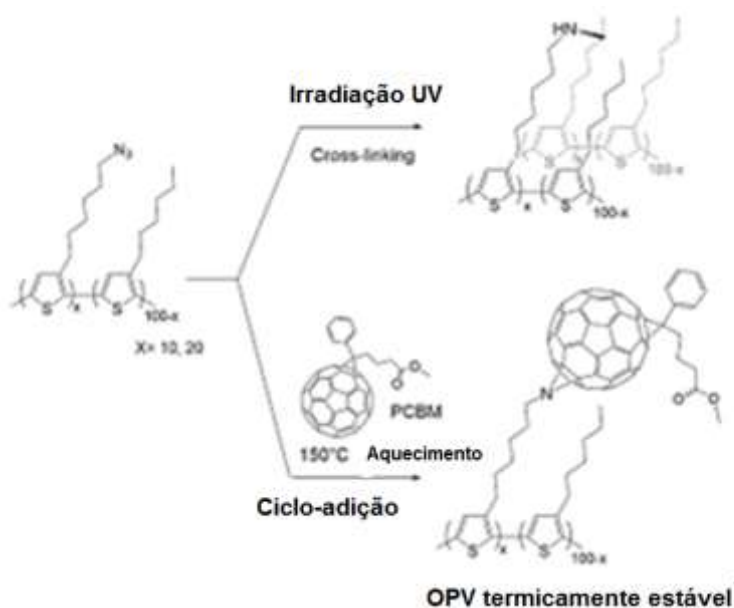


Figura 2.12 - Possibilidade de reticulação, topo: ligações cruzadas entre as cadeias laterais do polímero (doador de elétrons), base: reação de cicloadição com PCBM, adaptado da ref. 37.

Recentemente, têm sido publicados vários trabalhos sobre OPVs com base em polímeros reticuláveis derivados de P3HT e de polifluoreno e com PCBM como componente aceitador. Um trabalho de particular interesse por objetivar obter a morfologia “ideal” através da estruturação da camada de polímero, foi o trabalho desenvolvido por J. Farinhas e colaboradores³⁸ em 2009. O processo utilizado envolveu o fabrico de filmes de polímero reticulado com uma morfologia do tipo colunar. Uma vez que os filmes eram insolúveis, o aceitador (PCBM) foi depositado em solução sobre a camada de polímero pela técnica de *spin coating*. A estruturação da camada do polímero conjugado foi realizada utilizando um método desenvolvido pelos mesmos investigadores. Este método envolve a técnica de *spin coating* para depositar filmes a partir de soluções contendo o polímero conjugado reticulável e poliestireno. Durante a secagem do filme, no processo de *spin coating*, ocorre separação de fases entre os dois polímeros, uma vez que são imiscíveis. Esta separação de fases é “fixa” reticulando o polímero conjugado (por acção de UV e aquecimento do filme). O poliestireno é posteriormente removido por dissolução com um solvente orgânico (ex. THF) (Figura 2.13). O processo exige também a presença de um foto-ácido em quantidade catalítica para facilitar a reticulação (Figura 2.13).



Figura 2.13 - Esquema das etapas envolvidas no processo para estruturar filmes de polímeros conjugados pela técnica de *spin coating*. 1) deposição por *spin coating*, da solução composta pelo polímero reticulável (ex: F8T2Ox2), poliestireno e um foto-iniciador para a reticulação; 2) reticulação selectiva que envolve a ativação do foto-ácido por irradiação UV e aquecimento do filme; 3) remoção do poliestireno através da lavagem do filme com um bom solvente.

Este modo de estruturação apresenta vantagens práticas, uma vez que utiliza técnicas de solução (*spin coating*) de fácil utilização e de baixo custo e a rede de polímero resultante é insolúvel, permitindo assim a deposição posterior do aceitador de eletrões também a partir de soluções. Os autores demonstraram o controlo das dimensões da camada nanoestruturada através do controlo do processo de separação de fases entre o polímero conjugado reticulável e o poliestireno durante o passo de *spin coating*. Este processo foi desenvolvido para polímeros reticuláveis derivados do F8T2 (do inglês poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-bithiophene)), contendo cadeias laterais com grupos oxetano (Figura 2.14), como por exemplo, o F8T2Ox1 (Figura 2.15). Estes grupos

(oxetano) reagem segundo um mecanismo que se inicia com a abertura do anel catalisada por H^+ (CROM, *Cationic Ring Opening Mechanism*)³⁸. Em geral, os grupos H^+ são libertados por um foto-ácido (PAG, do inglês, *photo-acid generator*), isto é, uma substância que, quando irradiada por luz UV se decompõe e dá origem a espécies H^+ (entre outros produtos)³⁸. (Figura 2.14).

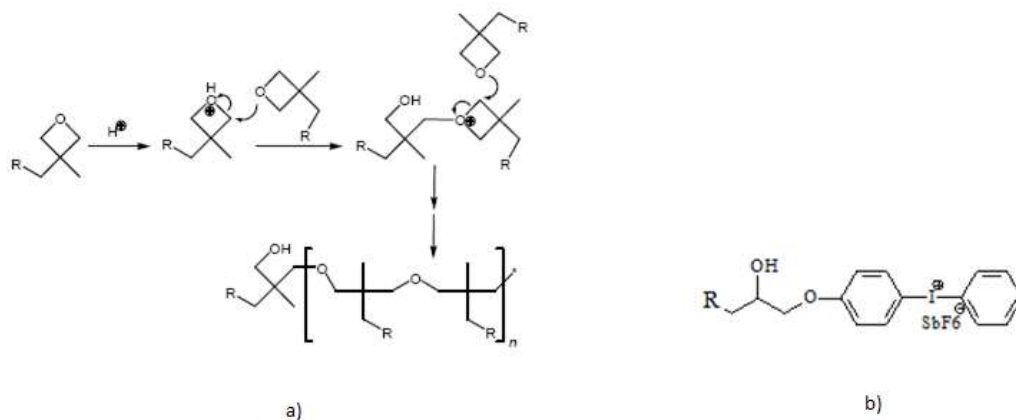


Figura 2.14 – a) Mecanismo de reticulação de um material com grupos oxetano e b) estrutura do foto-ácido utilizado para a libertação de H^+ (PAG).

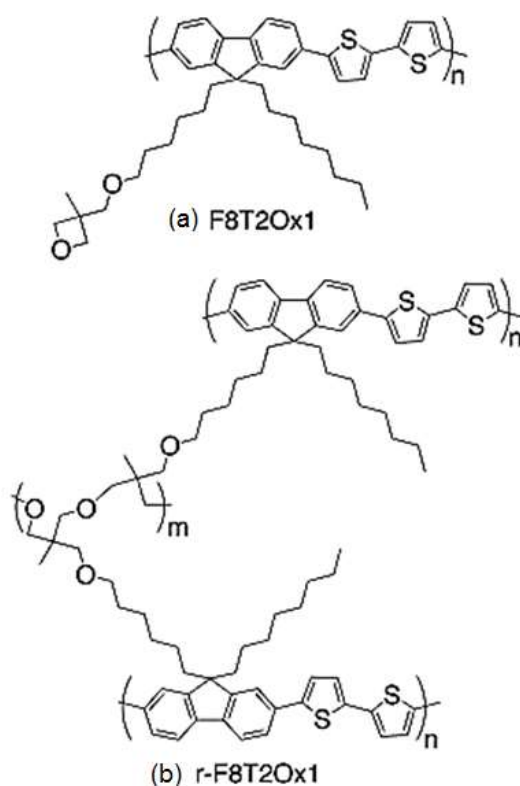


Figura 2.15 – Fórmulas de estrutura do F8T2Ox1 (a) não reticulado e (b) reticulado, adaptada da ref. 38.

A preparação de filmes estruturados de polímeros conjugados reticuláveis permitiu a J. Farinhas e colaboradores³⁸ dispor de camadas estruturadas de polímeros com dimensões na escala submicrométrica. No seguimento deste trabalho, os autores sintetizaram novos polímeros reticuláveis com grupos oxetano, nomeadamente da família do poli(3-hexiltiofeno), tendo demonstrado filmes com morfologia colunar cujas dimensões foram de aproximadamente 140 nm, aproximando-se assim mais das que são consideradas “ideais”.³⁸

2.9 Células fotovoltaicas com base em “moléculas pequenas” conjugadas como componente doador de eletrões

Apesar do grande desenvolvimento demonstrado para OPVs com base em polímeros conjugados como doadores de eletrões e dos progressos associados em termos de valores de eficiência, os polímeros são materiais com algumas desvantagens, como por exemplo, a dispersividade de peso molecular (e de difícil reprodutibilidade de preparação para preparação; isto é, o peso molecular pode variar entre diferentes “batches”). Esta desvantagem traduz-se em relações estrutura-propriedade de difícil compreensão e ainda numa baixa reprodutibilidade de resultados quando se utilizam “batches” diferentes (do mesmo polímero). Por outro lado, moléculas (ou macromoléculas) de massa bem definida (não preparadas por métodos de polimerização) não apresentam estes inconvenientes, constituindo assim uma classe de materiais mais “pura”. Neste contexto, a utilização de “moléculas pequenas” (designação estabelecida na literatura da especialidade para distinguir dos polímeros), no campo de investigação de OPVs, tem sido explorada, não só para estudo destes materiais como modelos (para estudos sobre as relações estrutura-propriedade), mas também como materiais ativos, em especial como o componente doador de eletrões do dispositivo. Em alguns casos, demonstrou-se que as células fotovoltaicas baseadas em pequenas moléculas doadoras (de eletrões) apresentam tensão de circuito aberto (V_{oc}) muito elevada e eficiências muito competitivas com as dos polímeros^{12, 39-41}

Os primeiros esforços para fabricar dispositivos fotovoltaicos orgânicos com “moléculas pequenas” foram publicados em 1975, para células com base em apenas um componente orgânico, que demonstraram eficiência bastante baixa, de 0,001 %. Todavia, esta foi elevada em cem vezes, por Tang e colaboradores, em 1986¹⁶, (para 1%) para células que combinavam um doador e um aceitador (células de heterojunção) utilizando uma ftalocianina de cobre (CuPc) (Figura 2.16), como doador

de elétrons e um derivado de perileno, o 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico bis-benzimidazole (conhecido com PTCBI, PV ou PBI), com aceitador de elétrons, depositados numa estrutura de bicamada.¹⁵

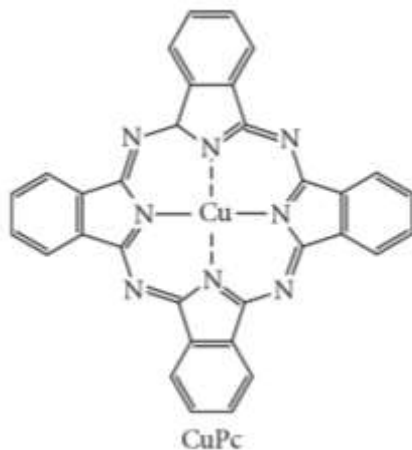


Figura 2.16 - Estrutura química do CuPc, adaptada de ref. 15.

Durante os últimos 20 anos, o composto CuPc foi muito usado como doador, devido à sua elevada estabilidade, elevada mobilidade de carga e fácil disponibilidade (composto comercial). A Tabela 2.2 apresenta as características elétricas de exemplos de células fabricadas com CuPc ou outros compostos ftalocianina como o componente doador de elétrons.

Tabela 2.2 - Eficiência de OPVs usando “moléculas pequenas” como doador de elétrons, adaptada da ref. 15.

| Doador | Aceitador | η (%) | Voc (V) | FF (%) | Refs |
|--------------|---------------|------------|---------|--------|--------|
| CuPc | C61 | 5,7 | 1 | 59 | 42 |
| CuPc | C61 | 5 | 0,5 | 46 | 43 |
| CuPc | PTCBI | 27 | 0,5 | 58 | 45, 46 |
| SubPc | 1:26 eq molar | 2,1 | 1 | 57 | 47 |
| ZnPC | C61 | 2,1 | 0,5 | 37 | 48 |
| SnPc | C61 | 1 | 0,4 | 50 | 50 |

Até à data, a eficiência máxima demonstrada para OPVs com base em “moléculas pequenas” como o componente doador é cerca de 7,5 %.¹¹ Embora as eficiências das células com “moléculas pequenas” doadoras tenham atingido já esta gama de valores,

considerada alta, ainda são superadas pelas das células que utilizam polímeros (como doador). Tal, poderá dever-se à maior dificuldade em obter filmes adequados a partir de “moléculas pequenas”, dada a sua característica tendência para formar agregados de grandes dimensões (em que a dissociação dos excitões em cargas é dificultada, pois os excitões gerados no seio dos agregados não alcançam a interface D/A). Assim, tem-se assistido à implementação de várias tentativas de sintetizar “moléculas pequenas” de estrutura molecular otimizada, de forma a obter células de maior eficiência. À semelhança da otimização da estrutura molecular no caso dos polímeros, as propriedades mais importantes a considerar para otimizar o desempenho da célula são: (a) absorção ótica numa região ampla do espectro do visível e com baixo hiato com vista a maximizar a absorção de fotões (b) o nível de energia da HOMO suficientemente baixo (-5 - -5,5 eV) para maximizar a tensão de circuito aberto (V_{oc}) (maximizando a diferença HOMO(D)-LUMO(A)), (c) possuírem unidades com alguma planaridade para favorecer a mobilidade de cargas, e (d) solubilidade suficiente para permitir a sua deposição através de soluções.

Neste âmbito, têm sido publicadas vários materiais cujo *design* molecular visa preencher aqueles requisitos. Em particular, aqueles que resultam em aplicações em OPVs de eficiências mais elevadas correspondem a sistemas π -conjugados que combinam unidades doador (rico em eletrões) com unidades aceitador (deficientes em eletrões)^{12,39-41} num arranjo alternado e onde algumas unidades são substituídas com cadeias alquilo flexíveis para proporcionar solubilidade. Neste tipo de sistema conjugado, a separação HOMO-LUMO é pequena (hiato ótico pequeno) devido à hibridação dos níveis de energia das unidades doadora e do aceitador (particularmente a HOMO da unidade doador e a LUMO da unidade aceitadora), demonstrada teoricamente.^{51, 52}

A Figura 2.17 apresenta exemplos de “moléculas pequenas” desenhadas e sintetizadas objetivando a sua aplicação em células fotovoltaicas como o componente doador, que combinam: arranjo D-A; unidades “planas”; e cadeias laterais flexíveis. Nestas moléculas, a unidade doadora (D) é composta por anéis tiofénicos enquanto que as unidades aceitadoras (A) consistem em anéis piridina substituídos com tiadiazole, [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina, (o grupo tiadiazole “puxa” eletrões do anel piridina tornando-o eletronicamente deficiente e bom aceitador de eletrões)

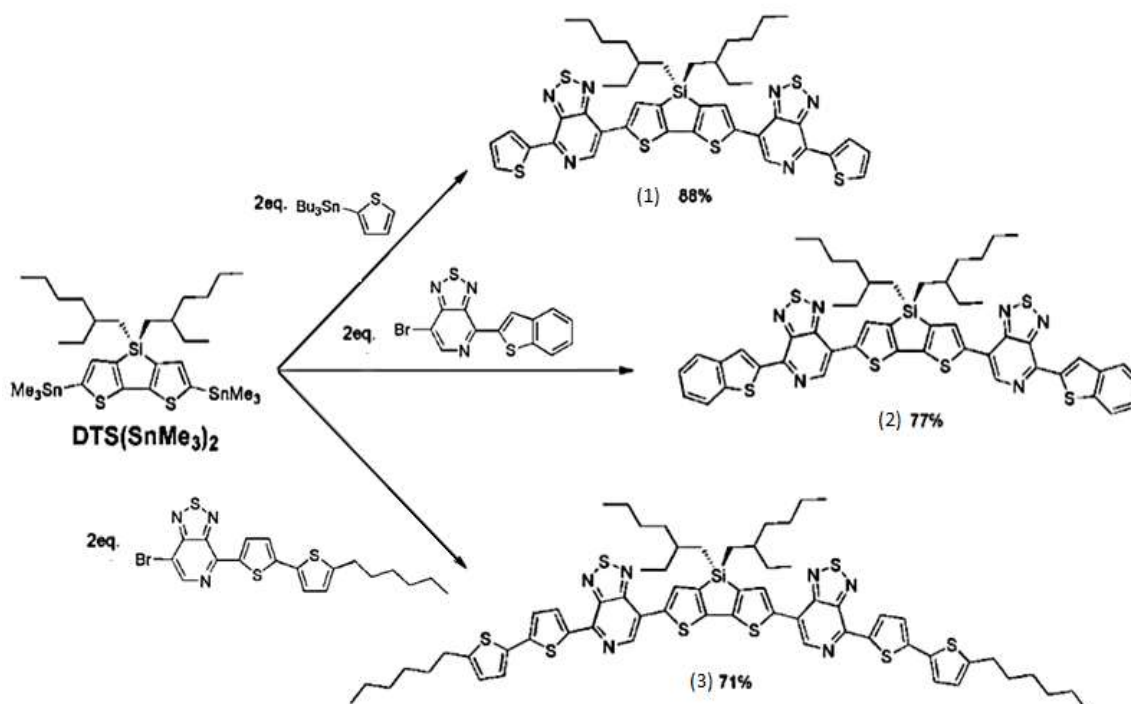


Figura 2.17 - “Moléculas pequenas” doadoras de cadeia conjugada doador/aceitador/doador/aceitador/doador, adaptado da ref. 53.

A quantidade e comprimento das cadeias laterais (não conjugadas) é bastante importante, embora não afete as propriedades optoeletrônicas da molécula significativamente, pois condiciona fortemente a solubilidade das moléculas e a possibilidade de serem utilizadas para preparar soluções concentradas. Por exemplo, na Figura 2.17, a molécula 2 é menos solúvel em comparação com 1 e 3, devido a um menor número cadeias laterais alquilo.

Nestas moléculas, as duas unidades aceitadoras piridina estão ligadas através de uma unidade de ditieno(3,2-b; 20,30-d)silole (DTS), que é mais rico em elétrons, o que conduz a características de transferência de carga intramolecular e transições óticas de baixa energia.⁵³

Devido a apresentar hiato ótico de menor energia, o composto 3 foi testado em células fotovoltaicas do tipo BHJ como doador e utilizando um derivado solúvel do fulereno C₇₁ como aceitador. A Tabela 2.3 reúne os parâmetros de desempenho medidos para as células assim preparadas.

Tabela 2.3 - Eficiências obtidas para o composto 3 (Adaptada da ref. 53).

| 3: Aceitador (m:m)^a | V_{oc} (V) | J_{sc} (mA cm ⁻²) | FF (%) | η (%) |
|---------------------------------------|------------------------------|---|---------------|-------------------|
| 30:70^b | 0,68 | -6,6 | 30 | 1,3 |
| 40:60^b | 0,70 | -7,4 | 29 | 1,5 |
| 50:50^b | 0,70 | -0,4 | 28 | 1,3 |
| 60:40^b | 0,74 | -3,7 | 27 | 0,7 |
| 70:30^b | 0,80 | -2,1 | 27 | 0,5 |
| 30:70^{b,c} | 0,64 | -5,6 | 31 | 1,1 |
| 40:60^{b,c} | 0,68 | -6,0 | 33 | 1,4 |
| 50:50^{b,c} | 0,70 | -8,9 | 39 | 2,4 |
| 60:40^{b,c} | 0,70 | -10,9 | 42 | 3,2 |
| 70:30^{b,c} | 0,72 | -9,7 | 42 | 2,9 |
| 70:30^d | 0,78 | 14,4 | 59 | 6,7 ³⁹ |

a) Espessura da camada ativa; b) aceitador: PC₇₁BM; c) annealing durante 2 minutos a 110 °C em N₂; d) Aceitador: PC₇₁BM e 1,8-diiodooctano, 0.25 %.

Esta Tabela pretende ilustrar o modo como a composição (razão mássica doador:fulereno) da camada ativa e tratamentos térmicos à mesma podem influenciar o desempenho dos dispositivos. De facto, observa-se para o mesmo sistema de doador e aceitador, eficiências tão diferentes como 0,7 e 6,7 %, o que indica que, além da estrutura molecular dos componentes ativos, vários detalhes relacionados com o fabrico do dispositivo condicionam fortemente o seu desempenho.

No sentido de obter melhores eficiências, Y. Sun e os seus colaboradores atingiram um recorde de 6,7% em AM 1.5G irradiação (100 mWcm²) para a molécula 3.³⁹ De notar que a eficiência máxima obtida para os dispositivos com camada ativa (razão D:A = 70:30) foi atingido após um trabalho de otimização da estrutura dos dispositivos em que se modificou o aceitador de PC₆₁BM para PC₇₁M e se utilizou um co-solvente (aditivo) numa determinada concentração (1,8-diiodooctano, em 0,25 % v/v).

Bibliografia

- 1 - H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Comm.*, **1977**, 578, 1978.
- 2 - http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/popular.html, consultado a 10 de maio de 2014.
- 3 - M. J. de Almeida, "Propriedades Físicas do Poliacetileno", IST, Lisboa, **1983**.
- 4 - W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys.*, **1980**, 22, 2099.
- 5 - W. P. Su, "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 2, Cap. 22, 757, Ed. T. A. Skotheim, N. York and Basel, **1986**.
- 6 - M. Lögdlund, W. R. Salaneck, "Electronic Structure of Surfaces and Interfaces in conjugated Polymer", *Semiconducting Polymers*, Ed. Wiley-vch, Hadioannou, P. F. Hutten, **2000**, 115.
- 7 - J. H. Burroughes, D. D. C Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- 8 - O. A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A. S. Biris, *An International Journal*, **2013**, 31(5), 427.
- 9 - R. H. Friend, N. C. Greenham, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker: New York, **1998**.
- 10 - <http://www.nano.org.uk/news/may2008/latest1402.htm>, consultado a 9 de Setembro de **2014**.
- 11 - Q. L. Huang, L.I. HongXiang, *Chin. Sci. Bull.*, **2013**, 58, 22.
- 12 - C. Yongsheng, W. Xiangjian, L. Guankui, *Acc. Chem Res.*, **2013**, 30, 20.
- 13 - <http://thinkprogress.org/climate/2013/04/09/1822961/toward-perpetuity-global-solar-is-skyrocketing-will-soon-be-net-positive-energy-source/>, consultado a 10 de setembro de 2014.
- 14 - A.J. Ferguson, J. L.Blackburn, N. Kopidakis, *Mater. Let.*, **2013**, 90, 115.
- 15 - T. Kietzke, *Adv. in OptoElect*, **2007**, 2007, 15.

- 16 - C. W. Tang, *Appl. Phys.*, **1986**, 48 (2), 183.
- 17 - G. Chidichimo, L. Filippelli, *Int. J. Photoenergy*, **2010**, 2010, 11.
- 18 - W. R. Sclaneck, S. Stafström, J-L. Brédas, *Conjugated Polymer Surface and Interface*, Cambridge University Press, New York, **1996**.
- 19- P. K. Nayak, G. G-Belmonte, A. Kahn, J. Bisquert, D. Cahen, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6022–6039.
- 20 - G.Dennler, N. Sariciftci, *Proceedings of the IEEE*, **2005**, 93, 1429.
- 21 - C. R. McNeill, N. C. Greencham, *Adv Mater.*, **2009**, 21, 1.
- 22 - N. Koch, *ChemPhysChem.*, **2007**, 8, 1438.
- 23 - B. Kippelen, J. Brédas, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 251.
- 24 - N. Kaur, M. Singh, D. Pathak, T. Wagner, J. Nunzi, *Synt. Met.*, **2014**, 190, 21.
- 25 - J. Hou, Z. Fan, Y. Yan, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4911.
- 26 - C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8980.
- 27 - K. Colladet, M. Nicolas, L. Goris, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Thin Solid Films*, **2004**, 451–452, 7.
- 28 - L.H. Nguyen, S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, F. Banishoeib, A. Henckens, T.Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, 90, 2815.
- 29 - R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, P. Rannou, A. Pron, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1547.
- 30 - L.M. Campos, A.J. Mozer, S. Günes, C. Winder, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, B.C. Thompson, B.D. Reeves, C.R.G. Grenier, J.R. Reynolds, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, 90, 3531.
- 31 - D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 2284.
- 32 - D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2284 (correção).

- 33 - J. M. J. Fréchet, B. C. Thompson, *Angew. Chem. Int.* **2008**, 47, 58.
- 34 - W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1617.
- 35 - P. G. Nicholson, F. A. Castro, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 492001.
- 36 - Qun Ye and Chunyan Chi, *Solar Cells - New Aspects and Solutions*, publicação online, **2011**.
- 37 - G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme, C. Dagron-Lartigau, *Polym. Int.*, **2014**, 63, 1346.
- 38 - G. Brotas, J. Farinhas, Q. Ferreira, J. Morgado, A. Charas, *Synt. Met.*, **2012**, 162, 2052.
- 39 - Y. Sun, G. C. Welch, W. Lin Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nature Mater.*, **2012**, 11, 44.
- 40 - J. Zhou, Y. Zuo, X. Wan, G. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. Liu, Z. Li, G. He, C. Li, B. Kan, M. Li, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 8484.
- 41 - G. L. Schulz, M. Urdanpilleta, R. Fitzner, E. Brier, E. M.-Osteritz, E. Reinold, P. Bäuerle, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2013**, 4, 680.
- 42 - J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5757.
- 43 - S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4218.
- 44 - K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, et al., *Adv. Mat.*, **2006**, 18, 2872.
- 45 - F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, *J. of Appl. Phys.*, **2005**, 98, 10.
- 46 - F. Yang, M. Shtein, and S. R. Forrest, *Nature Mat.*, **2005**, 4, 37.
- 47 - K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8108.
- 48 - J. Drechsel, B. M^onnig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 3.
- 49 - A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, S. Roquet, and J. Ron-Cali, *Adv. Mat.*, **2006**, 18, 3033.

50 - B. P. Rand, J. Xue, F. Yang, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Let.*, **2005**, 87, 3.

51 - G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliago, T. W. Holcam, be, S. Turri, J. M. J. L. Fréchet, J. L. Mynar, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1660.

52 - E. Scheler, P. Strohriegl, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 1410.

53 - G. C. Welch, L. A. Perez, C. V. Hoven, Y. Zhang, X. Dang, A. Sharenko, M. F. Toney, E. J. Kramer, T. Nguyen, G. C. Bazan, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 12700.

3. Síntese e caracterização de novos compostos reticuláveis para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas

Neste capítulo, apresentam-se as sínteses das “moléculas pequenas” e dos compostos intermediários preparados. Os resultados da caracterização estrutural e da análise térmica dos compostos preparados são também aqui apresentados. Os procedimentos detalhados de síntese, bem como a descrição completa da caracterização estrutural realizada para cada um dos compostos preparados, intermediários ou produtos finais, são apresentados no Apêndice 1.

3.1 Design de “moléculas pequenas” conjugadas reticuláveis para aplicação em OPVs

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar novas “moléculas pequenas” conjugadas e reticuláveis para aplicações em OPVs como o componente doador de elétrons. A estrutura molecular “desenhada” para os novos compostos teve como base outros anteriormente preparados pelo grupo de investigação “OE/IT” e procurou introduzir otimizações, com vista a obter materiais mais promissores, em relação a futuras aplicações em OPVs.

Desta forma, consideraram-se os dois materiais preparados por G. Brotas, apresentados na Figura 3.1¹ que consistem em compostos conjugados e reticuláveis, um apresentando um sistema π electronicamente rico composto por unidades de afinidade eletrónica semelhante (a) e outro com arranjo do tipo doador-aceitador-doador (DAD), em que a unidade aceitadora é um grupo benzotiadiazole (b). Ambos os materiais possuem duas cadeias laterais com grupos terminais reticuláveis do tipo oxetano.

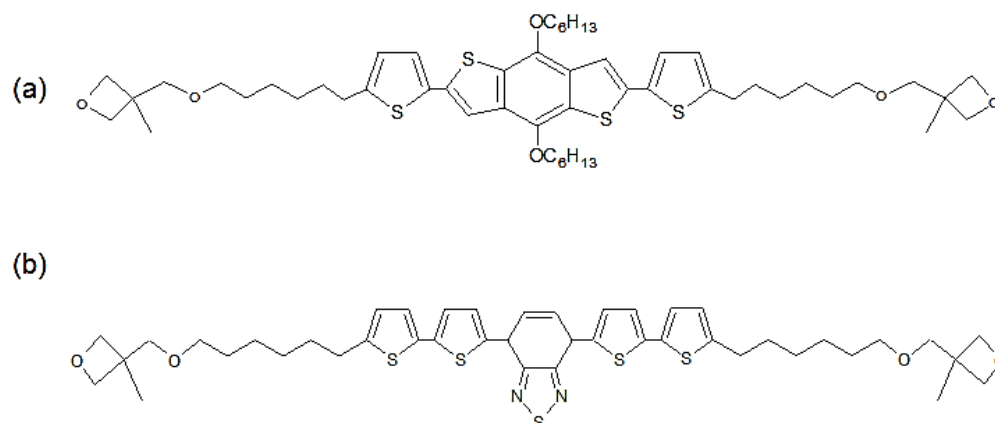


Figura 3.1 – Estrutura molecular dos compostos de referência utilizados para o *design* dos novos compostos sintetizados neste trabalho. (a) SM1_ref. contém (bis-hexoxi-benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiofeno (BDT) e (b) SM2_ref. contém bis(tiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazole (DBT).

O *design* molecular dos novos compostos perspetivou principalmente obter materiais com hiato ótico reduzido (em relação às estruturas iniciais) com vista ao aumento da eficiência da etapa de absorção fotónica nas células em que os materiais poderão vir a ser utilizados. Como se pode observar na Figura 3.2, os materiais já disponibilizados apresentam bandas de absorção na gama do UV-visível de baixa ou nenhuma intensidade na região de menores energias (maior c.d.o.).

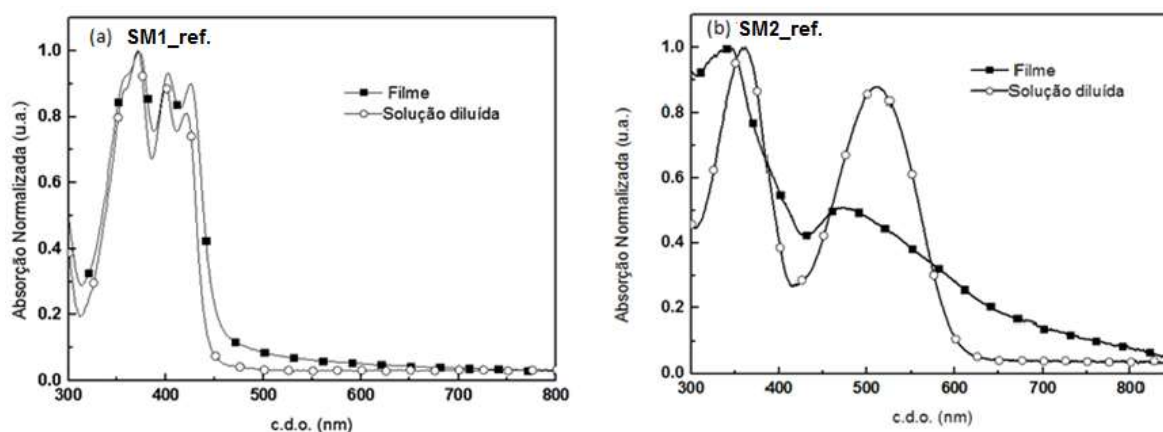


Figura 3.2 - Espectros de absorção UV-vis em solução diluída de tolueno e em filme das moléculas (a) SM1_ref. e (b) SM2_ref..

Assim, foi “desenhada” uma molécula derivada da SM1_ref. que inclui dois anéis tiofeno adicionais, um em cada extremidade do sistema conjugado, aumentando assim a sua extensão. É expetável, que o incremento da extensão do sistema conjugado π conduza à diminuição do hiato ótico, devido ao preenchimento de mais níveis energéticos (o nível de

energia da HOMO deverá conseqüentemente elevar-se, isto é, aproximar-se mais do nível da LUMO) e ainda a um aumento de mobilidade de carga no sistema (intramolecular) (Figura 3.3).

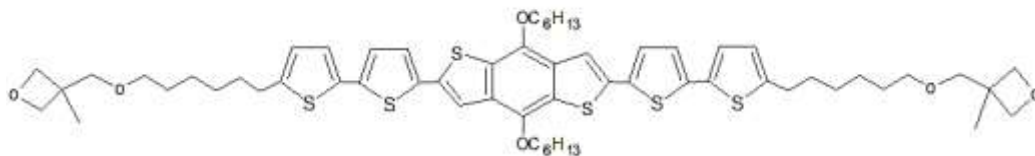


Figura 3.3 - Estrutura da “molécula pequena” SM1, que mostra a introdução de duas unidades tiofeno em relação a SM1_ref..

Em relação ao composto (b) procurou-se acentuar o caráter aceitador da unidade central através da introdução de grupos fortemente eletroatratores na unidade 2,1,3-benzotiadiazole (Figura 3.4) (grupos nitro, -NO₂) e, em alternativa, substituindo a mesma unidade por tiofeno-S,S-dióxido (Figura 3.5). Desta forma, os novos materiais deverão exibir hiatos óticos mais reduzidos.

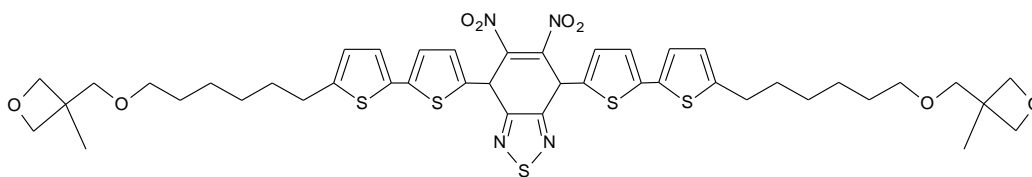


Figura 3.4 – Estrutura da “molécula pequena” SM2 que mostra a introdução da unidade 5,6-Dinitrobenzotiadiazole, em relação a SM2_ref..

Em relação à substituição da unidade central por um grupo sulfona, esta escolha justifica-se pelo facto desta unidade ter sido já bastante explorada em oligotiofenos por G. Barbarella^{2,3} e por A. Charas⁴ e colaboradores, em copolímeros de fluoreno, para obter materiais luminescentes de elevada afinidade eletrónica. O grupo tiofeno-S,S-dióxido, também designado por sulfona, corresponde a uma forma não aromática oxidada do anel tiofeno que, em relação ao anel tiofénico, produz um abaixamento dos níveis de energia da HOMO e LUMO da molécula onde se integra. Contudo, o abaixamento da energia da LUMO é tipicamente superior, o que resulta na redução do hiato ótico. Com esta modificação pretende-se assim aumentar quer a estabilidade à oxidação do material resultante quer o V_{oc} das células em que este material poderá ser aplicado (HOMO mais negativa) e ainda diminuir o hiato ótico.

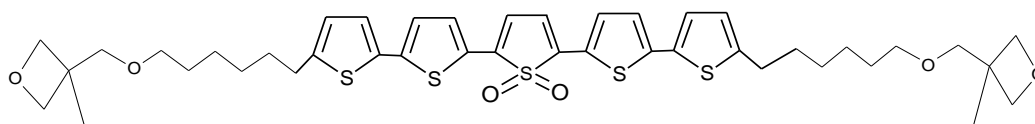
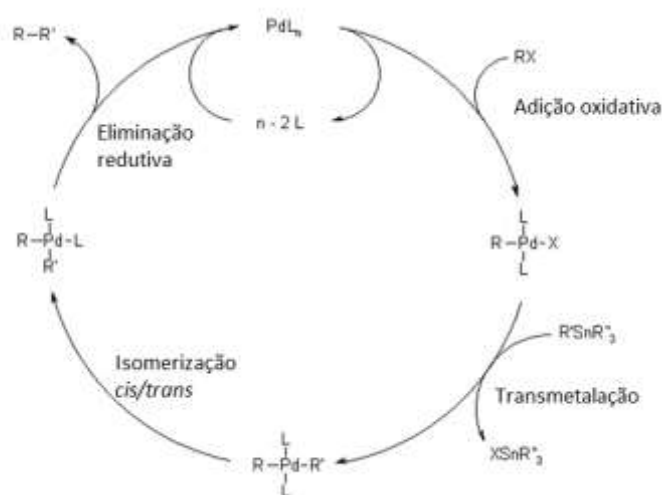


Figura 3.5 - Estrutura da “molécula pequena” SM3 que mostra a introdução da unidade central tiofeno-S,S-dióxido (sulfona) em relação a SM2_ref..

3.2. Vias de síntese

3.2.1 Síntese de SM1

A reação para a obtenção de SM1, consistiu num acoplamento de *Stille* entre intermediários aromáticos previamente sintetizados, com grupos funcionais organoestanho ($C(Ar)-SnBu_3$) e halogenados ($C(Ar)-Br$), mediado por um catalisador de Pd(II), (Esquema 3.2). O esquema 3.1 é elucidativo do ciclo catalítico que envolve a reação de acoplamento de *Stille* mediada por Pd(II).

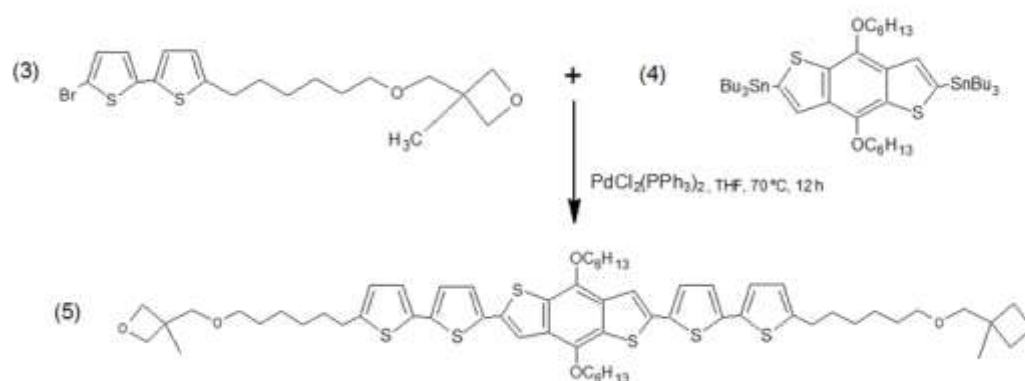


Esquema 3.1 - Ciclo catalítico para o acoplamento de *Stille*, adaptada da ref. 5.

Uma vez que o ciclo catalítico envolve as espécies de Pd(0) - PdL_n (gerado *in situ* a partir do precursor de Pd(II) introduzido) e PdL₂RR' - que são instáveis ao ar, a reação de acoplamento tem de ser realizada na completa ausência de oxigénio.

A síntese dos intermediários é aqui também descrita; de salientar, que o intermediário (3) é um composto novo; não antes descrito na literatura.

Os detalhes experimentais da síntese são descritos no apêndice §A1.4.1.



Esquema 3.2 - Síntese utilizada para a obtenção de SM1 (5).

Para a reação de acoplamento de *Stille* utilizou-se um excesso (2.5 equivalentes) de 3-((6-(5-bromothiophen-2-yl)hexil)oxi)metil)-3-metiloxetano (3) em relação ao composto 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiopheno (4) e a reação decorreu em atmosfera inerte, num meio de THF (previamente seco e destilado), durante um período de 12 horas e a 70 °C.

Utilizou-se como catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, em 2 % (mol/mol), em relação a (4). Atendendo à instabilidade do catalisador ao ar, este foi pesado num *Schlenk* em caixa de luvas, enquanto os restantes reagentes foram dissolvidos no solvente e as respetivas soluções desarejadas através do método de ciclos de congelamento-vácuo (três ciclos). A transferência das soluções de reagente para o *Schlenk* foi realizada sob atmosfera inerte.

Método de purificação de SM1

A mistura reacional foi purificada por cromatografia em sílica gel, através de colunas com enchimento de sílica e através de placas de eluição com camada fina de sílica (“placas preparativas”). O isolamento do produto revelou-se muitíssimo difícil, pois verificaram-se muitas bandas, algumas especialmente pouco distintas. Realizaram-se por isso várias “placas preparativas” e colunas até isolar a fração correspondente ao produto (comprovada pelo espectro de RMN-¹H). A Figura 3.6 ilustra as várias fases do processo de purificação da mistura reacional.

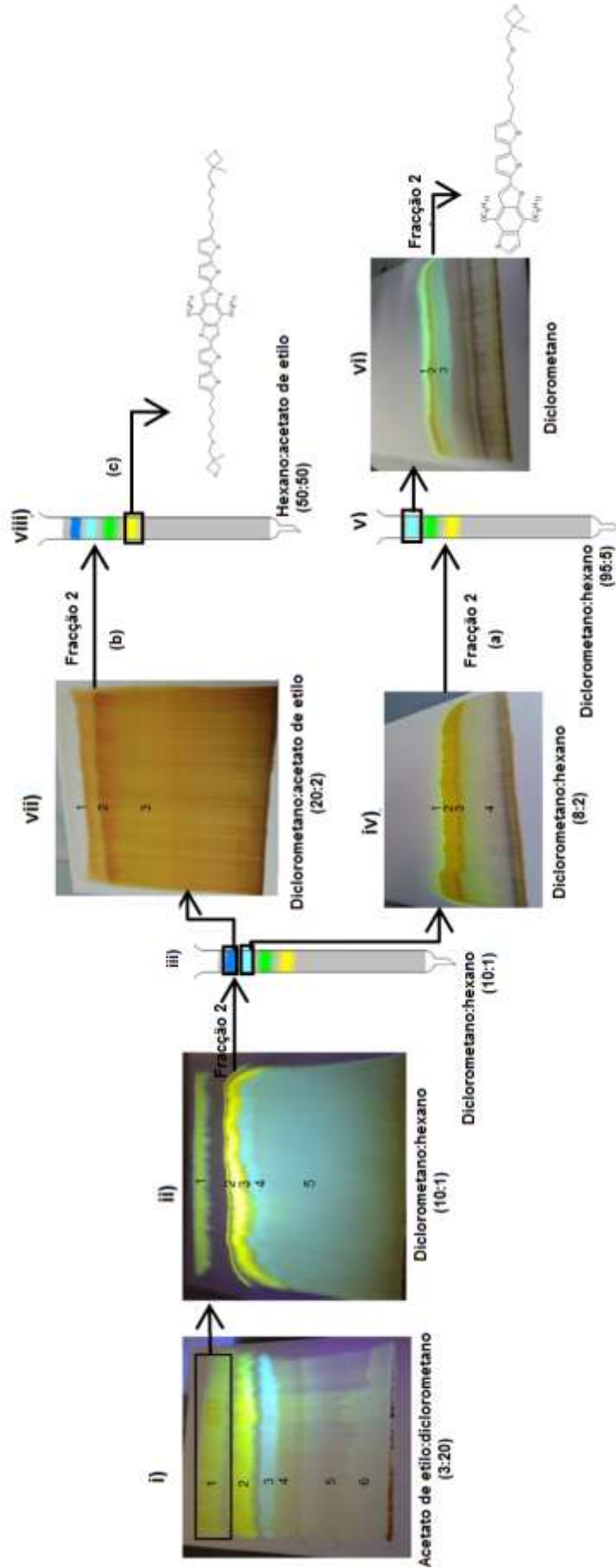
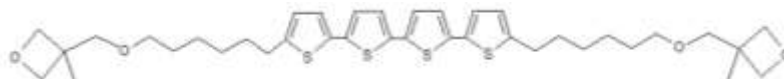
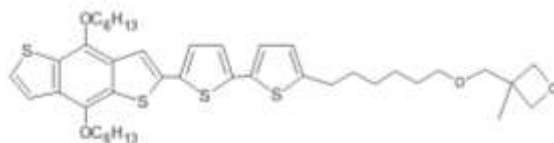


Figura 3.6 – Esquematização do processo de purificação realizado para obter SM1 (5): SM1 foi obtido por fracionamento em coluna de uma fração previamente separada através de uma coluna e placas preparativas eluídas com misturas de diclorometano:hexano e diclorometano e acetato de etilo. Isolou-se também em diferentes placas e numa coluna distinta o composto secundário resultante de reação incompleta.

O primeiro tipo de placas (Figura 3.6 i) (para cada caso foram sempre realizadas várias placas de forma a eluir toda a mistura) apresentou 6 frações distintas e foi eluída com acetato de etilo:diclorometano (3:20). Através da análise dos espectros de RMN-¹H para as várias frações, concluiu-se que a fração 3 correspondia ao produto secundário apresentado abaixo, resultante de homo-acoplamento.



A fração 1 foi separada em novas placas utilizando um eluente de menor polaridade (diclorometano:hexano numa razão de 10:1) tendo-se observado a sua separação em várias bandas que foram posteriormente separadas (Figura 3.6 ii). Através dos espectros de RMN-¹H concluiu-se que o produto poderia estar na fração 2. Esta fração foi posteriormente purificada por coluna (Figura 3.6 iii) com eluente diclorometano:hexano e modificando a força do eluente ao longo da extracção do produto. Para a segunda fração da coluna teve de se proceder a uma coluna adicional e a mais placas preparativas para purificar a fração extraída que continha o produto. A Figura 3.6 iv) mostra o aspecto destas placas eluídas e como se vê, ainda apresentam várias bandas. Pela análise dos espectros de RMN-¹H, o produto estaria na segunda fração, no entanto também impura. A purificação da fração que continha o produto ainda mostrou várias bandas em novas placas com outros eluentes, antes de ser purificada novamente por coluna (Figura 3.6 v). A terceira fração da coluna foi purificada por placas de eluição como está representada na Figura 3.6 vi). Neste conjunto de frações foi identificado por RMN o composto resultante do acoplamento em uma só posição (e após perda do grupo estano):



A terceira fração da coluna iii) da Figura 3.6 foi purificada em placas preparativas com eluente diclorometano:acetato de etilo (20:2), tendo-se verificado que o produto estava na segunda fração, mas ainda impuro. Foi então purificada por novas placas com o mesmo eluente e em coluna (Figura 3.6 viii)). Mais uma vez, verificou-se que o produto estava presente nas primeiras frações da coluna, no entanto ainda com contaminantes. Estas frações foram purificadas em placas preparativas em diclorometano:acetato de etilo (95:5), tendo-se obtido o produto com razoável pureza na fração 2. Este foi lavado com metanol arrefecido a ca. 5 °C, tendo-se obtido um sólido amarelo acastanhado. O rendimento (calculado após o processo de purificação) foi de 2,4 %. Os espectros de

RMN-¹H (300 MHz) e a atribuição de sinais para o produto final estão apresentados na Figura 3.7 e a síntese detalhada pode ser consultada em §A1.4.1 (Apêndice 1). Pelo espectro de RMN-¹H verifica-se a presença dos contaminantes residuais diclorometano (DCM) (5,30 ppm) e silicone (0,07 ppm) (*grease*).

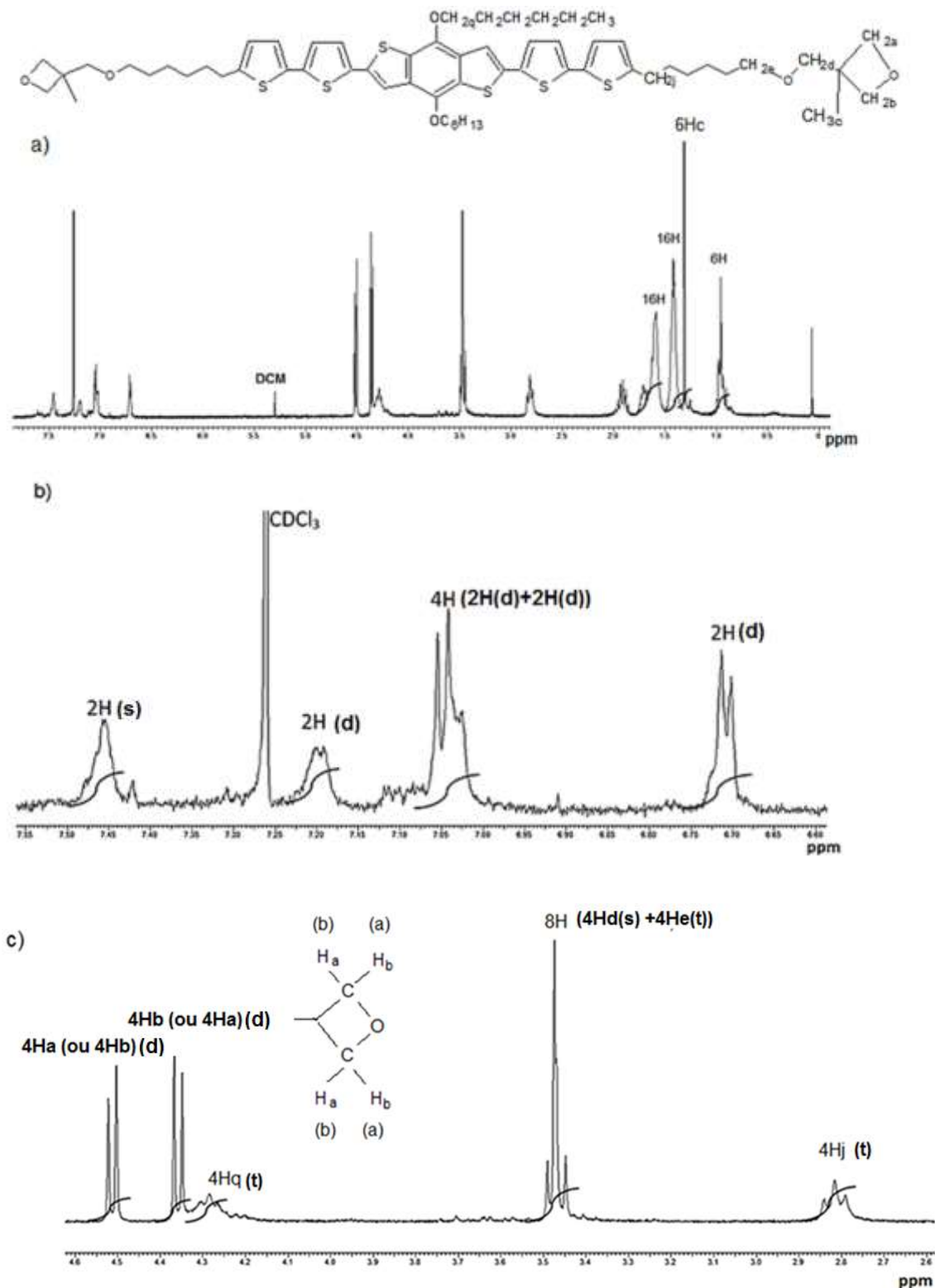
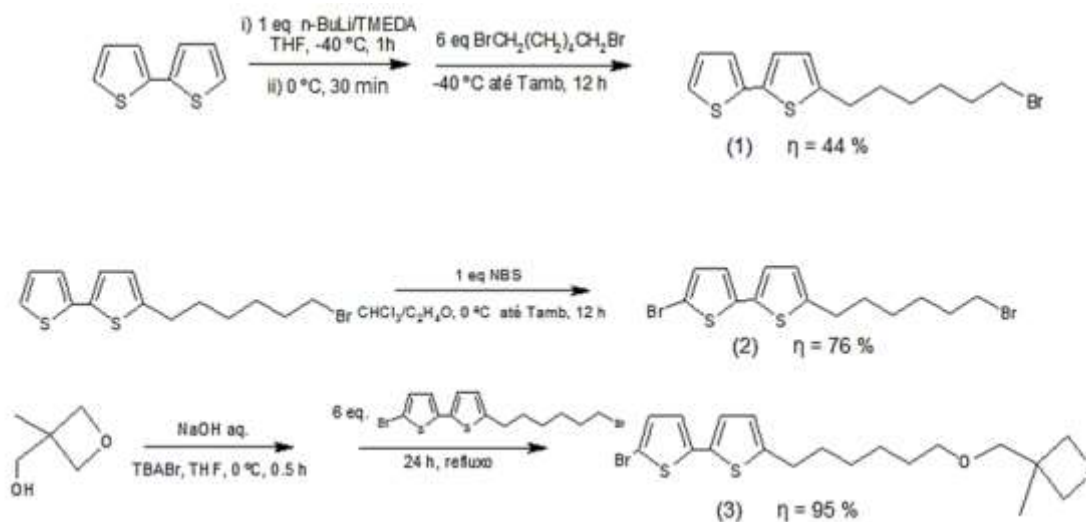


Figura 3.7 - Espectros para SM1, em CDCl₃ a) RMN-¹H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN-¹H – 7,55-6,60 ppm; c) RMN-¹H – 4,60-2,60 ppm.

3.2.1.1 Síntese do intermediário 3-([6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano

O esquema 3.3 apresenta a via de síntese realizada para a obtenção do composto intermediário 3-([6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano a partir do composto comercial 2,2'-bitiofeno.



Esquema 3.3 - Síntese utilizada para a obtenção de 3-([6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano.

A síntese envolveu primeiramente a formação de um sal de lítio do 2,2'-bitiofeno pela adição equimolar de butilato de lítio que, após a adição de 6 equivalentes de 1,6-dibromohexano, dá origem ao intermediário 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1). Este composto foi bromado com *N*-bromosuccinimida obtendo-se 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2). Por fim, através de uma reação ácido-base no 3-metiloxetan-3-ol (comercial) e substituição nucleófila na cadeia halogenada de (2) (eterificação de *Williamson*), obtém-se o produto desejado 3-([6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (3), com elevado rendimento. Os vários intermediários e o produto (3) foram isolados por cromatografia em coluna e o excesso de 1,6-dibromohexano utilizado na obtenção de (1) foi removido por destilação sob pressão reduzida.

O rendimento global de síntese para o 3-([6-(5-bromobitiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano foi 32%. Os espectros de RMN- ^1H (300 MHz), RMN- ^{13}C e DEPT (75 MHz) e respectiva atribuição de sinais, obtidos para o produto final, estão apresentados na Figura 3.8. O espectro de RMN- ^{13}C (75 MHz) para este composto exibe oito sinais distintos na região aromática (entre 146,07 e 110,05 ppm), três sinais entre 80,58 e 71,85 ppm atribuídos a núcleos de carbono em ligações C-O (região dos éteres), seis sinais entre

40,27 e 26,24 ppm atribuídos aos seis carbonos secundários distintos das cadeias alquila e a 21,73 ppm, um sinal correspondente ao carbono primário terminal da cadeia lateral (-CH₃). Esta atribuição está de acordo com o espectro de RMN-¹³C DEPT-135. Neste espectro, desapareceram quatro sinais entre 146,07 e 110,50 ppm (relativos aos carbonos quaternários da região aromática) e os restantes quatro sinais apresentam fase invertida, indicando que correspondem a carbonos terciários (no espectro de DEPT-135, os sinais dos núcleos de carbonos primário e terciário apresentam-se com a mesma fase, os núcleos de carbono secundário apresentam fase invertida de 180 °, enquanto que os núcleos quaternários não são visíveis). Saliente-se que o sinal do clorofórmio não é visível no espectro de DEPT. Entre 40,27 e 21,73 ppm desapareceu o sinal do carbono quaternário do anel oxetano. Os produtos intermediários e final foram isolados com elevada pureza, comprovada pelos resultados das análises elementar que estão apresentados em conjunto com os detalhes de síntese em §A1.4.1 (Apêndice 1). Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C (300 MHz) dos produtos intermediários estão apresentados em Apêndice 2 (Figura A2.1 e A2.2).

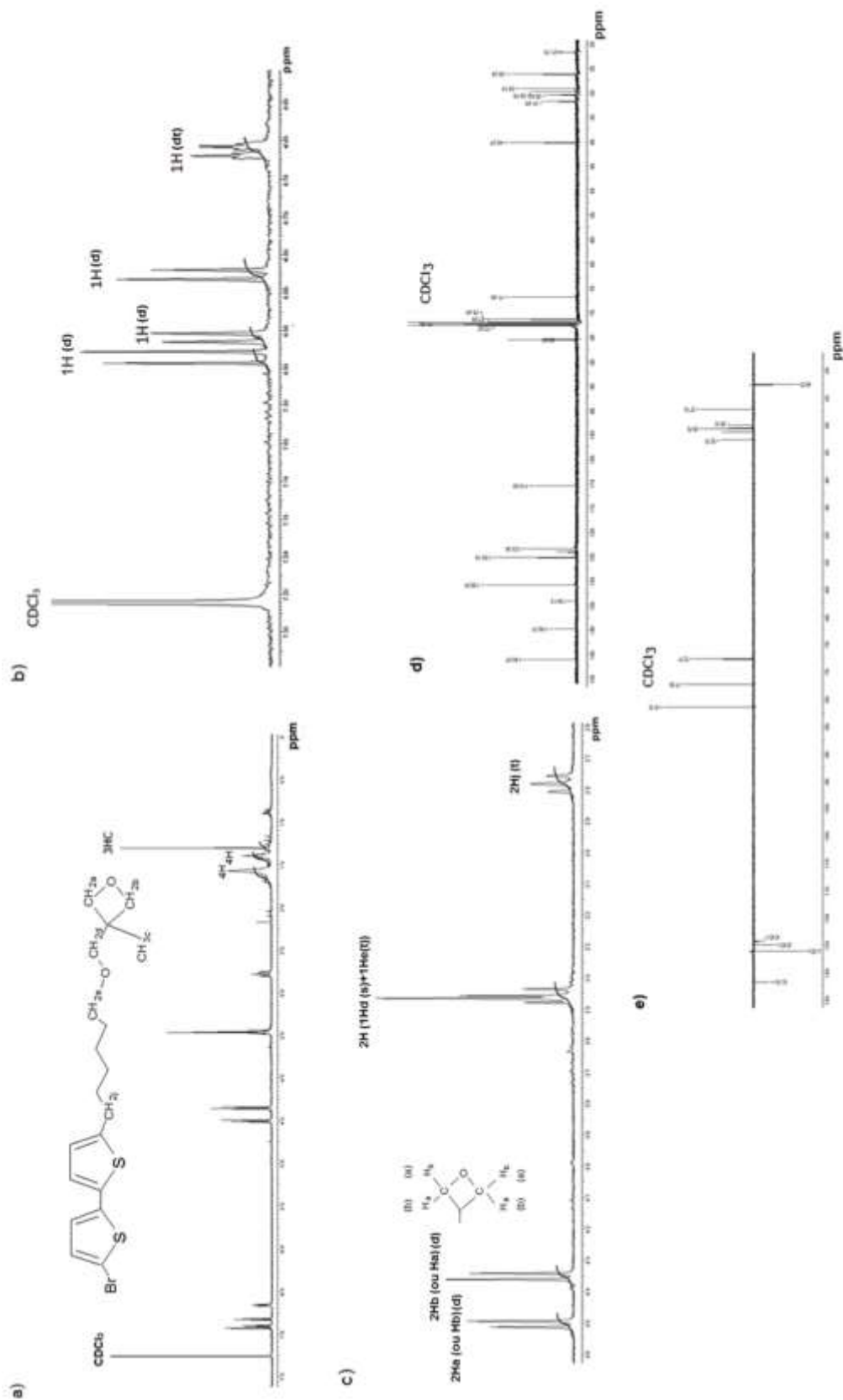
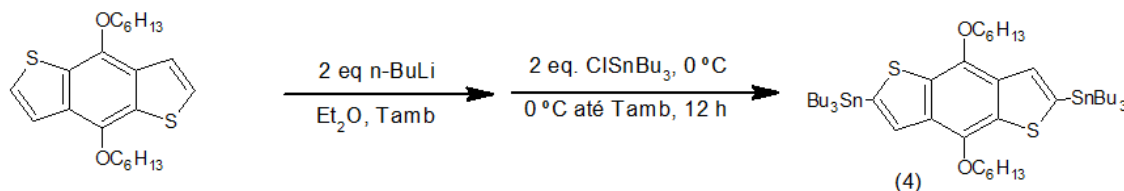


Figura 3.8 - Espectros obtidos para o composto 3-((6-(5-bromotiofeno-2-il)hexil)oxi)metil)-3-metiloxetano (3), em CDCl_3 a) $\text{RMN-}^1\text{H}$ (300 MHz) - espectro integral; b) $\text{RMN-}^1\text{H}$ - 7,30-6,60 ppm; c) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (75 MHz) e e) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ DEPT-135 (75 MHz).

3.2.1.2 Síntese do intermediário 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno

O composto 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno (4) foi obtido através da litiação de 4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno seguida de uma adição de cloreto de tributil-estanho usando como solvente éter dietílico (Esquema 3.4).



Esquema 3.4 - Síntese utilizada para a obtenção de 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno (4).

A mistura permaneceu em agitação durante 12 h, após este período adicionou-se água e separaram-se as fases. A fase orgânica que continha o produto foi seca com sulfato de magnésio; após filtração do exsiccante e remoção do solvente por destilação, foi realizado o espectro de RMN-¹H. No espectro, verificaram-se ainda sinais atribuídos ao reagente (reação incompleta) mas de baixa intensidade (área). Contudo, devido à decomposição do produto em sílica e ao facto de ser um óleo (não se pode recrystalizar), o produto foi usado sem purificação adicional. Confirma-se pelo espectro de RMN-¹H, Figura 3.9, que ocorreu formação do produto devido à existência de um singlete a 7,49 ppm. Os detalhes de síntese podem ser consultados em §A1.4.1.

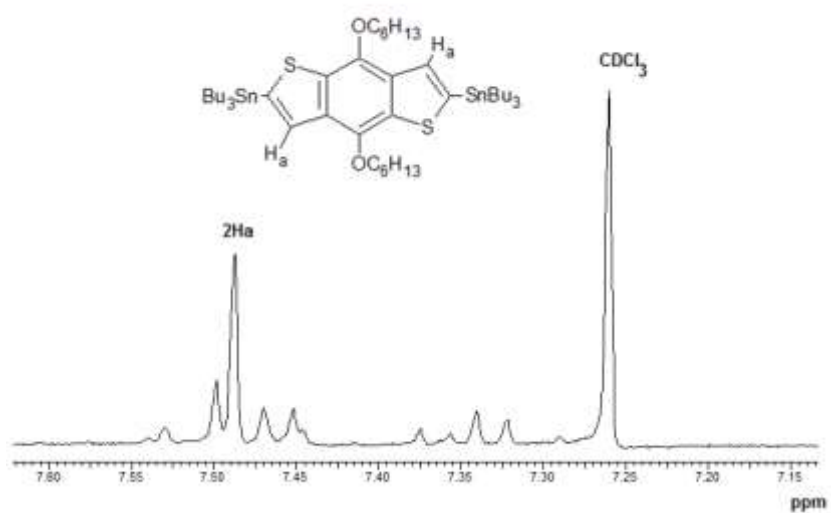
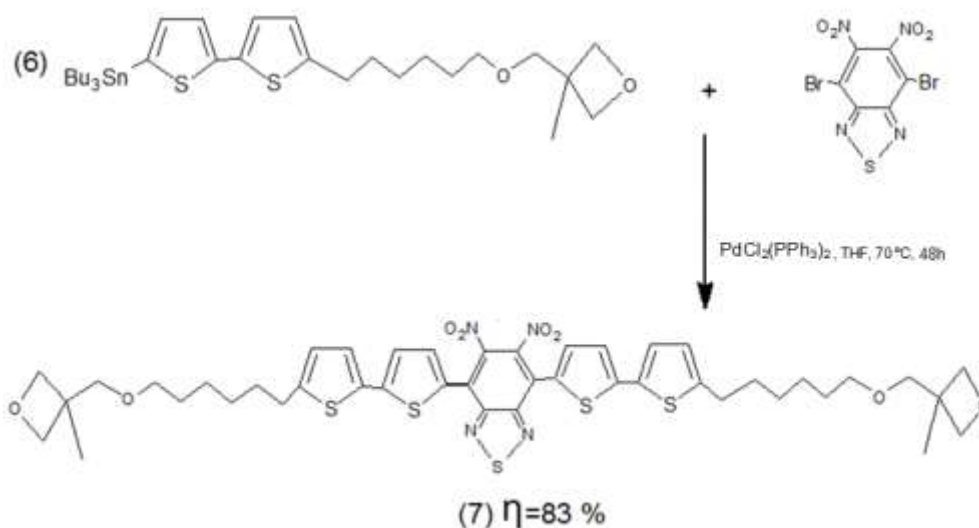


Figura 3.9 - Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) para o composto 2,6-bis(trimetilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno em CDCl_3 .

3.2.2 Síntese de SM2

A reação para a obtenção da molécula SM2, consistiu também numa reação de acoplamento de *Stille*, já descrita em § 3.2.1., mas partindo de diferentes reagentes (Esquema 3.5).



Esquema 3.5 - Reação de acoplamento de *Stille* utilizada para a obtenção de SM2 (7).

Condições da reação de acoplamento de *Stille*

A reação decorreu a partir de um excesso (2.5 eq.) de 3-([6-(5-tributylestaniltiofen-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (6) em relação ao composto 4,7-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzotiadiazole em atmosfera inerte, num meio de THF (previamente seco e destilado) sob agitação, durante um período de 48 horas e a 70 °C.

O catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ foi usado em 1 % (mol/mol) em relação a (6). Atendendo à instabilidade do catalisador quando exposto ao ar, foram utilizados procedimentos idênticos aos usados para a síntese de SM1; o catalisador foi pesado num *Schlenk* em caixa de luvas, enquanto os restantes reagentes foram diluídos no solvente e as respetivas soluções desarejadas utilizando ciclos de congelamento-vácuo (três ciclos). A transferência das soluções de reagente para o *Schlenk* foi realizada sob atmosfera inerte, através de seringa.

Método de purificação

O produto foi obtido por precipitação, adicionando a mistura reacional a um excesso de *n*-hexano em agitação. O sólido foi filtrado e lavado com *n*-hexano e MeOH frios (a cerca de 5 °C), alternadamente. Voltou-se a dissolver o sólido na quantidade mínima necessária de THF e precipitou-se novamente em *n*-hexano.

O rendimento da reação de acoplamento de *Stille* foi de 83 %. Os espectros de RMN-¹H (300 MHz), RMN-¹³C e DEPT (100 MHz) e a atribuição de sinais para o produto final estão apresentados na Figura 3.10. No espectro de ¹H verifica-se um sinal adicional a 5,2 ppm, que é característico do solvente diclorometano (DCM) (contaminante provavelmente presente no tubo de RMN). Os resultados das análises elementar são apresentadas em conjunto com os detalhes de síntese em §A1.4.2 (Apêndice 1). O espectro de RMN-¹³C (100 MHz) para este composto exibe onze sinais na região aromática (entre 152,22 e 120,46 ppm), três entre 80,56 e 71,84 ppm atribuídos a núcleos de carbono em ligação C-O, seis sinais entre 40,26 e 26,23 ppm atribuídos a carbonos secundários distintos dos grupo alquilo e a 21,73 ppm, um sinal correspondente ao grupo alquilo –CH₃ terminal da cadeia lateral (carbono primário). No caso do espectro de RMN-¹³C DEPT desapareceram seis sinais relativos aos carbonos quaternários entre 152,22 e 120,46 ppm e os restantes seis sinais ficaram invertidos nessa região por serem carbonos terciários. Entre 40,26 e 21,73 ppm desapareceu o sinal do carbono quaternário do anel oxetano.

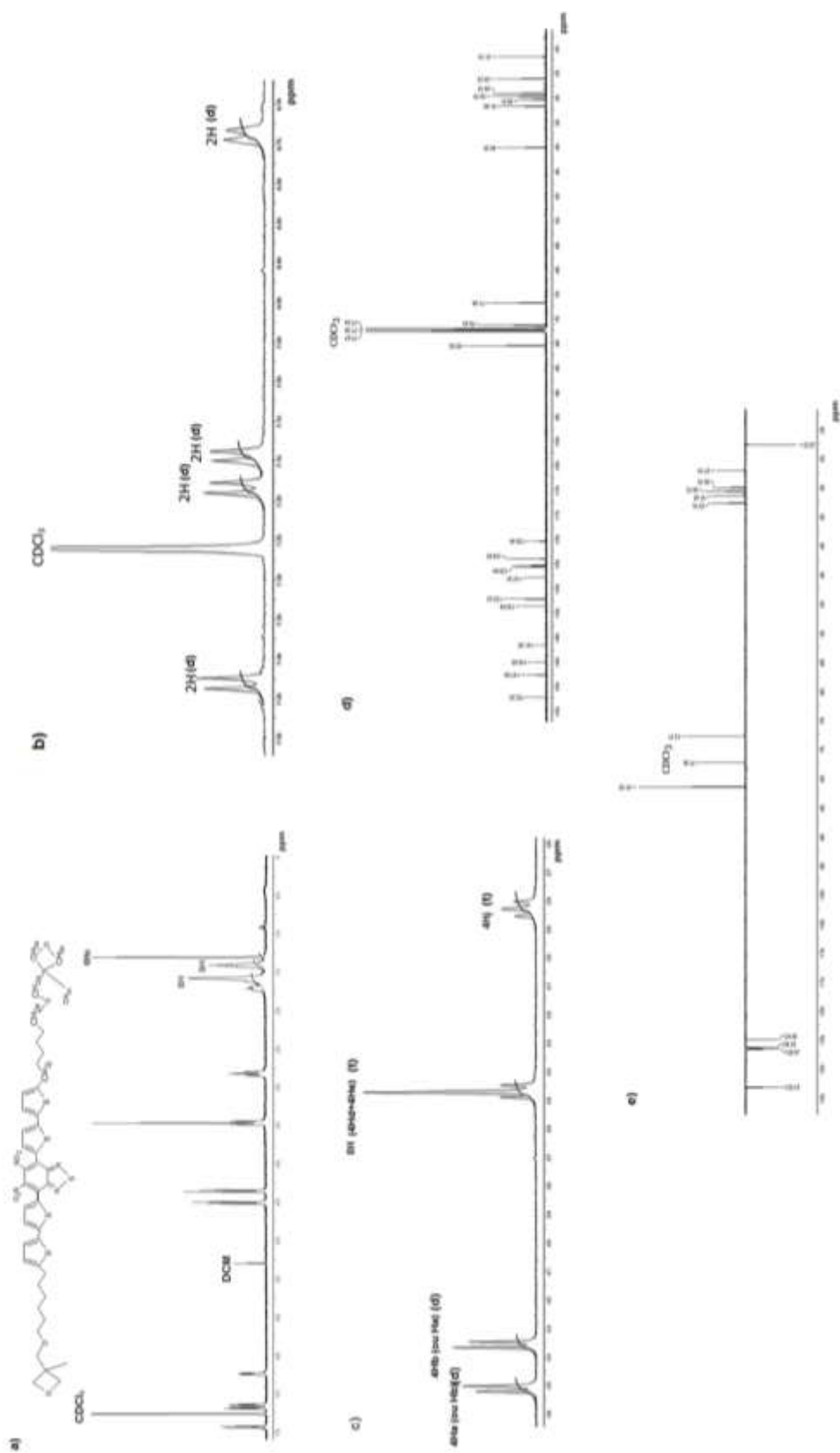
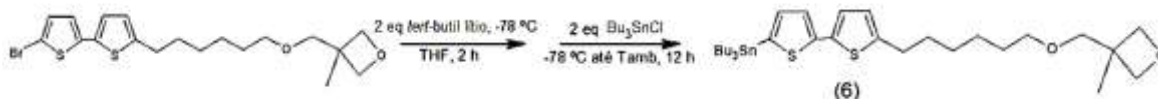


Figura 3.10 - Espetros para o composto SM2, em CDCl_3 . a) $\text{RMN-}^1\text{H}$ (300 MHz) - espectro integral; b) $\text{RMN-}^1\text{H}$ - 7,50-6,70 ppm; c) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ - 4,60-2,60 ppm c) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (100 MHz) e d) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ DEPT-135 (100 MHz).

3.2.2.1 Síntese do intermediário 3-([6-(5-tributilestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano

A reação realizada para a obtenção de 3-([6-(5-tributilestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (6) está representada no Esquema 3.6.

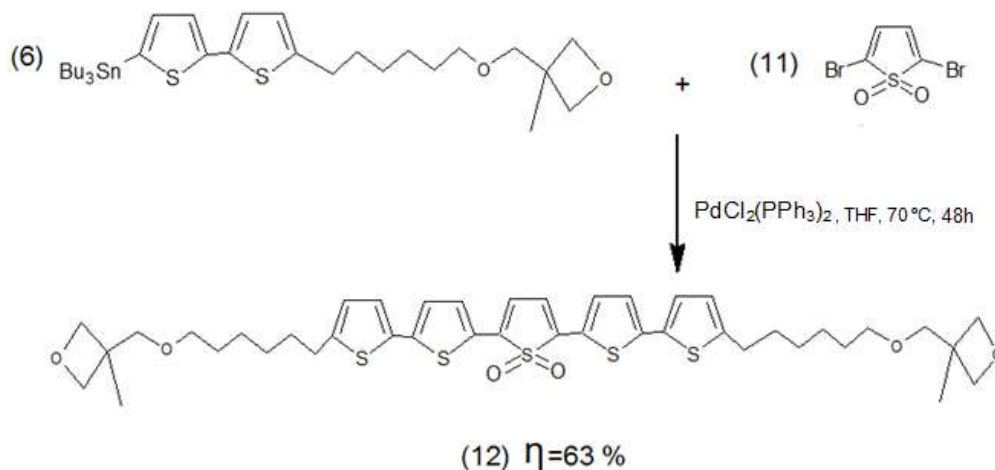


Esquema 3.6 - Reação realizada para a obtenção de 3-([6-(5-tributilestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano.

O composto (6) foi obtido através da reação de permuta lítio-bromo de 3-([6-(5-bromotiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano previamente preparado, seguida da adição de cloreto de tributilestanho, usando como solvente THF previamente seco. A mistura permaneceu em agitação durante 12 h à temperatura ambiente, período após o qual se adicionou água e se separaram as fases. A fase orgânica (que continha o produto) foi seca com sulfato de magnésio; após filtração do exsicante e remoção do solvente por destilação, foi realizado o espectro de RMN-¹H e o produto foi usado sem purificação adicional, devido à sua instabilidade (decomposição) em sílica (e uma vez que se apresentou como óleo, também não poderia ser purificado por recristalização). Os resultados de RMN-¹H em conjunto com os detalhes de síntese podem ser consultados em §A1.4.2. Quanto ao espectro de RMN-¹H pode ser consultado em §A2.2 (Apêndice 2), na Figura A2.4.

3.2.3 Síntese de SM3

A reação realizada para a obtenção de SM3, consistiu também no acoplamento de *Stille* (descrito em § 3.2.1) segundo o esquema 3.7:



Esquema 3.7 – Reação de acoplamento de Stille realizada para a obtenção de SM3.

Condições da reação de acoplamento de Stille

A reação decorreu a partir de um excesso (2.5 eq.) de 3-((6-(5-tributylestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano (6) em relação ao composto 5-dibromotiofeno-S,S-dióxido (11) (também sintetizado), em atmosfera inerte, num meio de THF (previamente seco e destilado) sob forte agitação, durante um período de 48 horas e a 70 °C.

O catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ foi usado em 1 % (mol/mol). Atendendo à instabilidade do catalisador quando exposto ao ar, este foi pesado num *Schlenk* em caixa de luvas, enquanto os restantes reagentes foram diluídos no solvente e as respetivas soluções desarejadas. A transferência das soluções de reagente para o *Schlenk* foi realizada sob atmosfera inerte.

Método de purificação

O produto foi obtido por precipitação, adicionando a mistura reacional a um excesso de *n*-hexano em agitação. O sólido foi filtrado e lavado com *n*-hexano e MeOH frios,

alternadamente. Voltou-se a dissolver o sólido em THF e precipitou-se novamente em *n*-hexano.

O rendimento da reação de acoplamento foi de 63 %. Os espectros de RMN-¹H (300 MHz), RMN-¹³C e DEPT (100 MHz) e a atribuição de sinais para o produto final estão apresentados na Figura 3.11. O resultado da análise elementar é apresentado em conjunto com os detalhes de síntese em §A1.4.3 (Apêndice 1). O espectro de RMN-¹³C (100 MHz) para este composto exibe dez sinais na região aromática (entre 147,54 e 118,05 ppm), três sinais entre 80,60 e 71,86 ppm atribuídos aos núcleos de carbono em ligações C-O, seis sinais entre 40,29 e 26,25 ppm atribuídos a seis carbonos secundários dos grupo alquilo e um sinal a 21,74 ppm correspondente ao grupo -CH₃ terminal da cadeia lateral (carbono primário). No caso do espectro de RMN-¹³C DEPT desapareceram cinco sinais relativos aos carbonos quaternários da região aromática e os restantes cinco sinais ficaram invertidos nessa região por serem carbonos terciários. Entre 40,29 e 21,74 ppm desapareceu o sinal do carbono quaternário do anel oxetano.

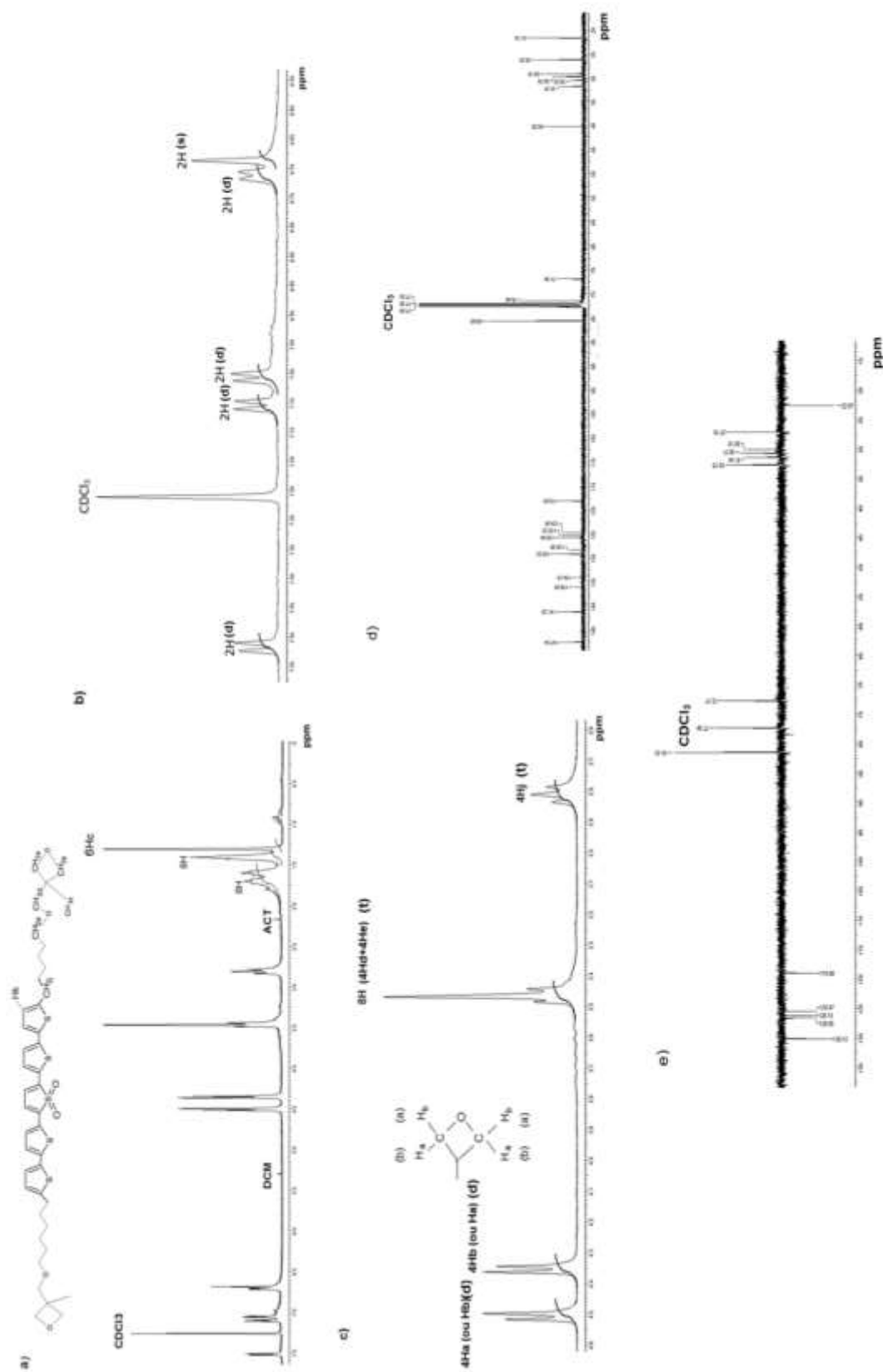
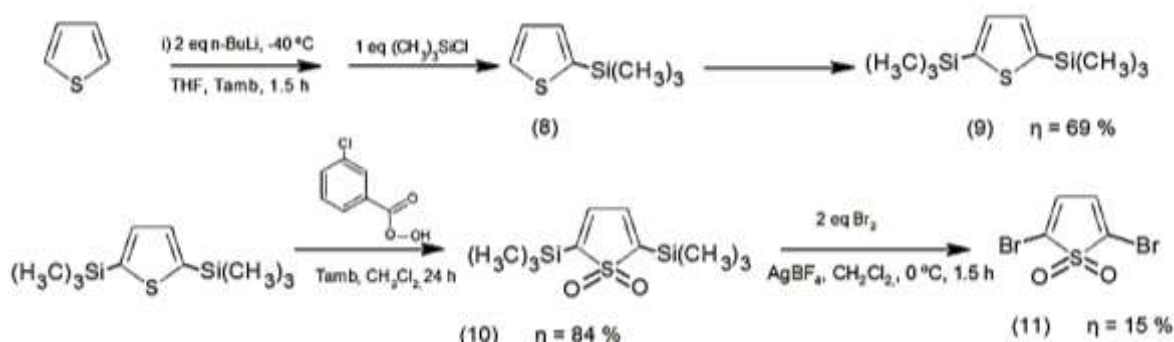


Figura 3.11 - Espetros obtidos para o composto SM3, em CDCl_3 . a) $\text{RMN-}^1\text{H}$ (300 MHz) - espectro integral; b) $\text{RMN-}^1\text{H}$ - 7,55-6,55 ppm; c) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (100 MHz) e e) $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ DEPT-135 (100 MHz).

3.2.3.1 Síntese do intermediário 2,5-dibromotiofeno-S,S-dióxido (11)

A síntese realizada para obter (11) seguiu os procedimentos descritos na referência 6 é esquematizada no Esquema 3.8. Envolveu primeiramente a litiação e silição das posições 2 e 2' do anel tiofeno, em dois passos, para a formação do intermediário 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9); seguidamente procedeu-se à oxidação com ácido metacloroperbenzóico, obtendo-se a sulfona correspondente; por fim procedeu-se à bromação nas posições siliçadas com Br₂, obtendo-se assim o produto final.



Esquema 3.8 - Esquema da síntese realizada para a obtenção de 5-dibromotiofeno-S,S-dióxido.

O produto foi obtido com elevada pureza, comprovada pelos resultados de análise elementar e espectros de RMN cuja descrição é apresentada no Apêndice 1, §A1.4.3. Os vários compostos intermediários foram isolados e purificados de acordo com os procedimentos descritos no Apêndice 1. Os espectros de RMN-¹H podem ser consultados no Apêndice 2, nas Figuras A2.5 e A2.6. Os espectros de RMN-¹H (300 MHz) e a atribuição de sinais para o produto final estão apresentados na Figura 3.12, onde se pode verificar que na região aromática existe um só sinal (singleto) a 6,88 ppm, que identifica o composto.

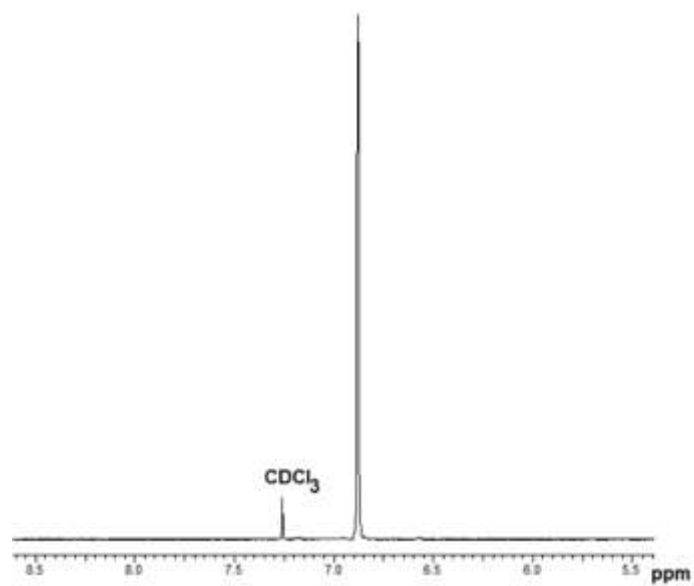


Figura 3.12 – Espetro de RMN-¹H (300 MHz) obtido para o composto 5-dibromotiofeno-S,S-dióxido, em CDCl₃.

3.3 Análise térmica de SM1, SM2 e SM3

3.3.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento – princípio de medida

I. Descrição do método

O princípio de medida de um calorímetro diferencial baseia-se em igualar a temperatura de duas cápsulas semelhantes que contêm, respetivamente, a amostra e uma referência, no interior de uma câmara de aquecimento (forno).⁷ Esta câmara é sujeita a um programa de temperaturas, com velocidades de aquecimento e/ou arrefecimento constantes. Se, por exemplo, num programa de aquecimento, a amostra sofre uma transformação endotérmica, é-lhe fornecida uma quantidade de calor suplementar, de modo a mantê-la à mesma temperatura que a referência. Inversamente, se a amostra sofre uma transformação exotérmica, é fornecido uma quantidade de calor à referência. No termograma é representado o fluxo de calor resultado da diferença entre a quantidade de calor cedido à amostra e à referência, em função da variação de temperatura. Esta grandeza tem um sinal que pode ser negativo (por convenção) quando a amostra sofre um processo endotérmico, pois é fornecido uma maior quantidade de calor à amostra em relação à referência e tem sinal contrário quando a amostra sofre um processo exotérmico.

II. Equipamento

A análise térmica das moléculas foi realizada por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”) num calorímetro 200 F3 MAIA *Netzsch*. As amostras, no estado sólido, foram pesadas e analisadas em cápsulas de alumínio (*Perkin Elmer*) e seladas. Perfurou-se a tampa superior da cápsula (pequeno furo) para permitir a libertação eventual de gases formados durante o aquecimento e para permitir que o gás circundante (azoto) fluísse na amostra. As medidas foram realizadas em atmosfera de azoto.

3.3.2 Resultados experimentais e discussão

As Figuras seguintes apresentam os termogramas obtidos para as amostras, sem qualquer tratamento térmico prévio, numa gama de temperaturas que variou entre -20 ou -10 e 340 °C, a uma velocidade de aquecimento constante, de 10 °C/min. Em ordenadas representa-se o fluxo de calor envolvido nas transformações (Q) em mW/mg.

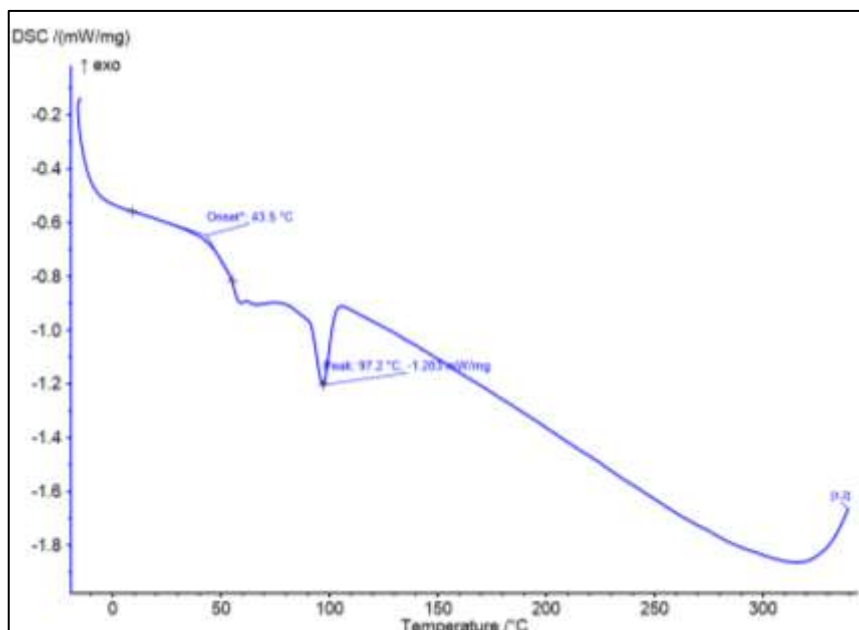


Figura 3.13 - Termograma obtido para SM1 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min).

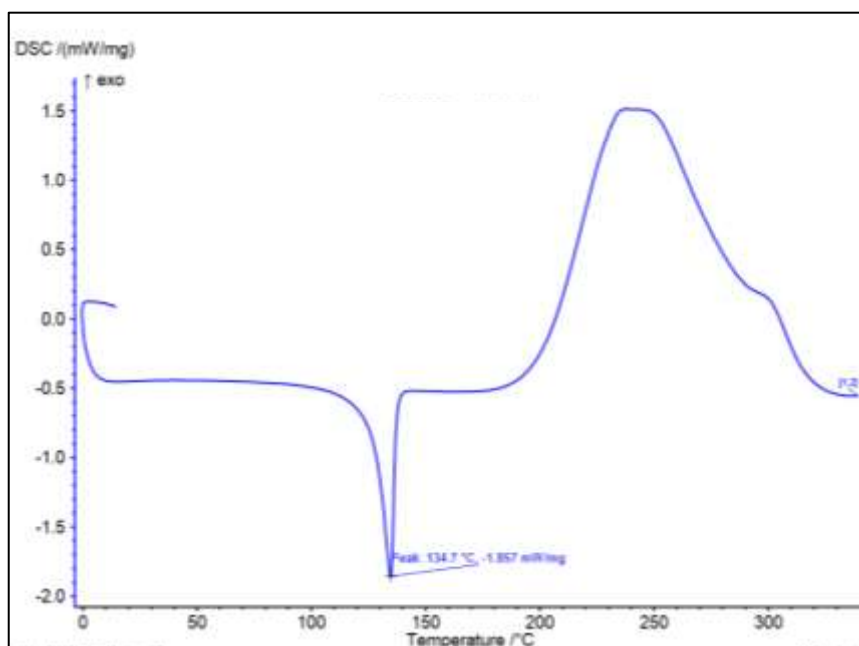


Figura 3.14 - Termograma obtido para SM2 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min).

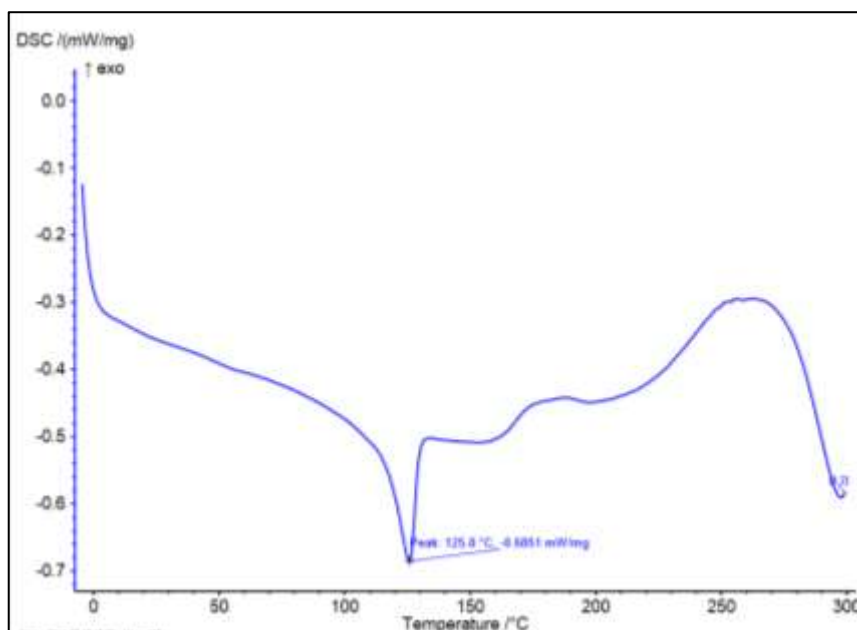


Figura 3.15 - Termograma obtido para SM3 (velocidade de aquecimento: 10 °C/min).

O termograma correspondente à Figura 3.21 identifica uma transição endotérmica (T_1), reconhecida por um “degrau” na curva Q vs T, que poderá estar associada a uma transição vítrea (T_g) e identifica claramente uma fusão (T_f). Quanto aos termogramas de SM2 e SM3, apenas se verifica fusão das moléculas como transições endotérmicas. Contudo o comportamento das curvas a partir de 180 °C e 160 °C aproximadamente para SM2 e SM3, respetivamente, indica transformações exotérmicas, que podem estar associadas a cristalização no aquecimento ou a decomposição das amostras a partir destas temperaturas. Na Tabela seguinte estão representadas as temperaturas de fusão bem como as transformações endotérmicas das moléculas SM1, SM2 e SM3. As temperaturas de fusão mais elevadas encontradas para SM2 e SM3 em comparação com a de SM1 podem ser devidas ao menor teor de cadeias laterais (flexibilizantes) em SM2 e SM3. O carácter mais “rígido” destes compostos deverá provocar um melhor empacotamento/ordenação no estado sólido e elevar a temperatura de fusão.

Tabela 3.1 - Temperatura das transições endotérmicas observadas para SM1, SM2 e SM3, por DSC (10 °C/min).

| | T_g (°C) | T_f (°C) |
|------------|------------|------------|
| SM1 | 43,5 | 97,2 |
| SM2 | - | 134,7 |
| SM3 | - | 125,8 |

Conclusão

O presente trabalho permitiu obter novos compostos conjugados e reticuláveis. Dois dos compostos apresentam o *design* molecular DAD para o sistema conjugado e foram obtidos com bom rendimento. A síntese envolveu a preparação de vários intermediários, um dos quais é um composto novo.

Quanto ao modo de purificação dos novos compostos, a molécula SM1 foi de difícil purificação uma vez que se formaram compostos secundários em quantidades significativas, o que levou à redução do rendimento no produto desejado. Alguns dos produtos secundários foram identificados por RMN como correspondendo a compostos resultantes de reações secundárias não esperadas. Daqui, conclui-se que possivelmente as condições utilizadas para o acoplamento de *Stille* (por exemplo, catalisador, solvente, temperatura) não serão as mais adequadas para obter bons rendimentos no caso de SM1. Por outro lado, no caso das moléculas SM2 e SM3, estas foram obtidas com bons rendimentos e em condições reacionais semelhantes. Estas foram facilmente isoladas por precipitação e posteriormente lavagem com solventes a frio, tendo-se obtido rendimentos elevados após a purificação.

Todos os compostos apresentaram boa solubilidade (em solventes orgânicos comuns, como o clorofórmio, THF, etc.), o que antevê a sua aplicação fácil a partir de soluções, requisito necessário à formação de camadas com espessura adequada utilizando técnicas de solução, como por exemplo, *spin coating*.

Das análises térmicas realizadas por DSC conclui-se que SM2 é a mais estável termicamente, apresentando uma temperatura de fusão superior, de 134 °C. SM1, pelo contrário apresenta uma transição endotérmica perto da temperatura ambiente, a cerca de 43 °C.

Bibliografia

1 - G. Brotas; J. Farinhas; J. Morgado; A. Charas; "New Cross-linkable Small Molecules as Electron-donors for Organic Photovoltaic Cells", *Challenges in Chemical Renewable Energy - ISACS12*, Cambridge, United Kingdom, apresentação em painel, 3-6 Setembro, **2013**.

2 - G. Barbarella, L. Favaretto, M. Zambianchi, O. Pudova, C. Arbizzani, A. Bongini, M. Mastragostino, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 551.

3 - L. Antolini, E. Tadesco, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, D. Casarini, G. Gigli, R. Cingolani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9006.

4 - A. Charas, J. Morgado, J. M. G. Martinho, L. Alcacer, F. Cacialli, *Chem. Commun.*, **2001**, 1216.

5 - <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/Stille-coupling.shtml>, consultado a 14 de junho de **2014**.

6 - Ana M. M. Charas, Tese de doutoramento, IST, **2002**.

7 - J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, "Diferential Scanning Calorimetry", *International Review of Science*, Series two, Volume 10, H. A. Skinner, Butterworths (Ed.), London , **1975**.

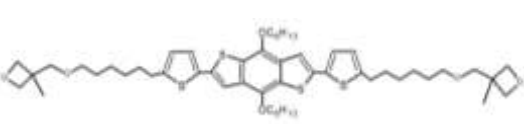
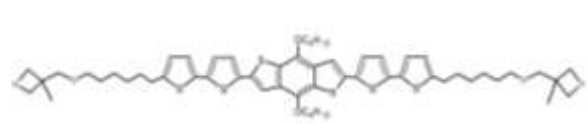
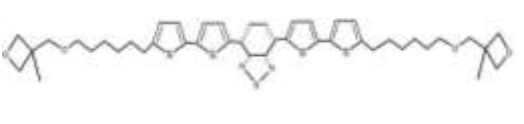
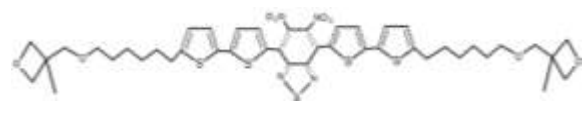

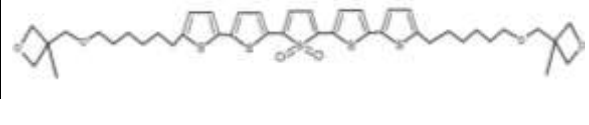
4. Propriedades Óticas e Eletroquímicas de SM1, SM2 e SM3

Neste capítulo, apresentam-se as propriedades óticas e eletroquímicas dos três compostos sintetizados e é discutido o modo como estas podem ser aplicadas como componente doador de elétrons em células fotovoltaicas. Foram determinados os espectros de absorção dos compostos quer na forma não reticulada, quer reticulada e foram determinados os hiatos óticos. Quanto às medidas eletroquímicas foram realizadas para estimar os níveis de energia HOMO e LUMO. Tais propriedades são relevantes na escolha do componente aceitador em células fotovoltaicas.

4.1 Introdução

As propriedades óticas e eletroquímicas dos novos compostos sintetizados foram investigadas com o objetivo principal de identificar o efeito das modificações estruturais realizadas em relação aos compostos de referência e perspetivar a aplicação destes materiais como camada ativa em células fotovoltaicas orgânicas. A Tabela 4.1 apresenta a fórmula estrutural dos materiais estudados (SM1, SM2 e SM3) bem como a dos materiais de referência usados no estudo das propriedades óticas (SM1_ref., SM2_ref. e SM3_ref.).

Tabela 4.1 - Fórmula estrutural dos materiais de referência e sintetizados estudados quanto às propriedades óticas e eletroquímicas.

| | Referência (SM_ref.) | Sintetizada neste trabalho (SM) |
|---|---|--|
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |

A caracterização ótica compreendeu a realização dos espectros de absorção UV-visível, à temperatura ambiente, em solução diluída ($\sim 10^{-6}$ M, em tolueno) e em filme sólido, obtidos para os compostos antes e após sofrerem reticulação (*cross-linking*). Através dos espectros obtidos para os filmes, foram estimados os valores dos respectivos hiatos óticos. A caracterização para os filmes após reticulação é apresentada no capítulo 5, dedicado à investigação das condições de reticulação dos novos materiais.

As propriedades “Afinidade Eletrônica” (AE) e “Energia de Ionização” (EI) dos materiais em filme sólido foram determinadas a partir do seu comportamento redox, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

4.2 Propriedades óticas

4.2.1 Espectrofotometria de absorção no UV-visível

I. Descrição da técnica

Utilizou-se um espectrofotômetro de absorção UV-vis de duplo feixe. Neste tipo de aparelho, o feixe de excitação é dividido por um espelho em dois feixes. Um dos feixes atravessa a amostra enquanto o outro atravessa a referência; os dois feixes são posteriormente detetados em dois fotodetetores e comparados. A Figura 4.1¹ ilustra esquematicamente o princípio de medida dos espectros de absorção.

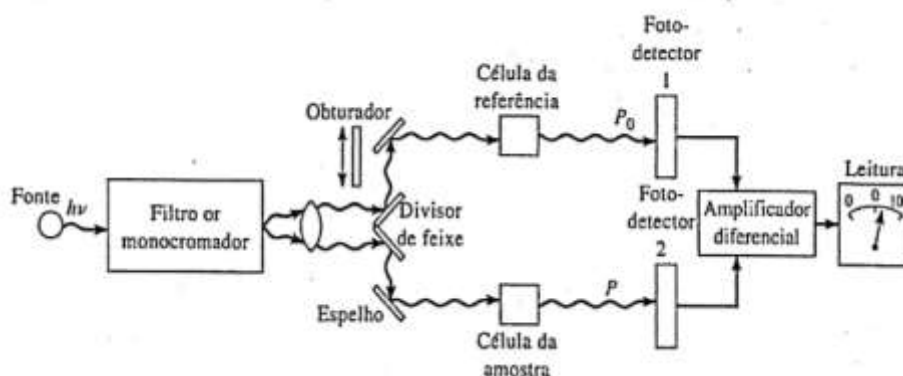


Figura 4.1 - Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe duplo, adaptado da ref.1.

Os feixes obtidos, para cada comprimento de onda, corresponde à luz transmitida pela amostra, que é então relacionada com a luz absorvida através da relação entre a transmitância e a absorvância, $T = \frac{I}{I_0}$, em que I e I_0 representam a intensidade de feixe

transmitida e incidente, respetivamente, e T a transmitância. A transmitância relaciona-se com a absorvância (A) através da expressão $A = -\log T$.

II. Determinação do hiato ótico

O hiato ótico, $\Delta E_{\text{ótico}}$, foi determinado a partir do espectro de absorção para os compostos depositados na forma de filme, como correspondendo à energia mínima a que se observa o início da banda de absorção, calculada a partir do ponto de interseção de uma reta tangente ao pico de absorção (obtida por regressão linear) com o eixo das abcissas. Nos casos em que se verifica uma contribuição significativa da dispersão e reflexão de luz (que se traduz em sinal de absorção no espectro), o ponto de interseção foi estimado tendo em conta aquelas componentes como linha de base, conforme é exemplificado na Figura 4.2.

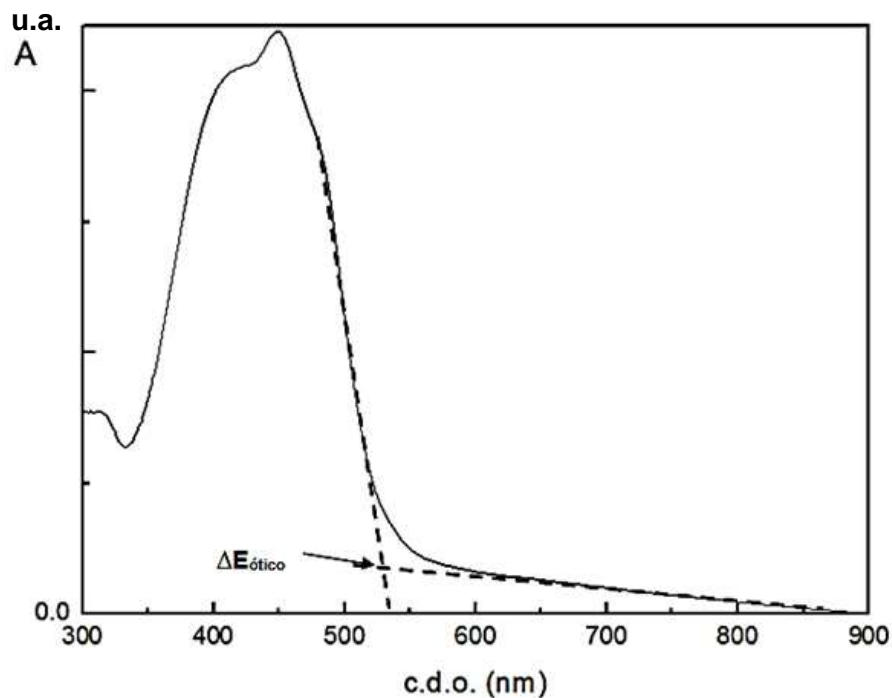


Figura 4.2 - Determinação do hiato ótico, $\Delta E_{\text{ótico}}$ a partir do espectro de absorção obtido para filmes.

III. Equipamento

Os espectros de absorção foram obtidos num espectrofotómetro de feixe duplo *Cecil 7200*, na gama de comprimentos de onda entre 300 a 900 nm. As medidas foram feitas contra um substrato de quartzo (no caso de filmes) limpo ou contra uma cuvete de quartzo com o mesmo solvente utilizado para a amostra (caso de solução), como referências.

4.2.2 Procedimento experimental

I. Preparação de amostras em solução

As amostras em solução consistiram em soluções diluídas ($\sim 10^{-6}$ M) dos compostos em tolueno (grau de pureza para HPLC, ALDRICH) para as quais se usaram células (cuvetes) de quartzo com um percurso ótico de 1 cm.

II. Preparação de amostras em camada fina

Prepararam-se soluções dos compostos com concentração de 30 mg/mL em tolueno (grau de pureza para HPLC, ALDRICH). Utilizaram-se frascos tarados de vidro escurecido como recipiente, de modo a proteger os compostos de possível fotodegradação. Os recipientes permaneceram num agitador de rolos durante 4 horas.

Os substratos para os filmes consistiram em discos de quartzo com aproximadamente 1 cm de diâmetro e 1 mm de espessura. Estes foram previamente lavados por imersão numa mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (aq) (7%) durante 12 horas e seguidamente por sucessivas lavagens com água destilada. Por fim, os mesmos foram secos com fluxo de azoto. A deposição das soluções sobre a superfície dos discos foi realizada através da técnica de *spin coating*. Utilizou-se para tal um *spin coater* da marca *spinner Chemat Technology KW-4A*. Utilizou-se uma velocidade de rotação de ~ 1500 rotações/minuto durante 45 segundos.

4.3 Propriedades eletroquímicas

4.3.1 Voltametria cíclica: princípio de medida

I. Descrição da técnica

Numa experiência de voltametria cíclica são usados três elétrodos: um eléctrodo de trabalho ou indicador, um eléctrodo de referência e um contra-eléctrodo ou eléctrodo auxiliar, que estão mergulhados numa solução condutora (eletrólito de suporte), que contém a amostra (a analisar) susceptível de se reduzir ou oxidar.² Mediante a aplicação de um varrimento linear do potencial ao eléctrodo de trabalho, em relação ao eléctrodo de referência, é medida a corrente entre o eléctrodo de trabalho e o auxiliar. O voltamograma representa a corrente “i” em função do “potencial aplicado”, E. Na voltametria cíclica, aplica-se um potencial em ciclo, e o potencial final é idêntico ao inicial. No ciclo redox, no

decorrer, por exemplo, do varrimento anódico do potencial, a forma oxidada da espécie é produzida na vizinhança do elétrodo. Produz-se assim um voltamograma com forma de dois picos, se o sistema for reversível, em que a corrente é máxima quando a velocidade da transferência eletrônica é limitada pela difusão da espécie desde o interior da solução para junto do elétrodo, Figura 4.3.

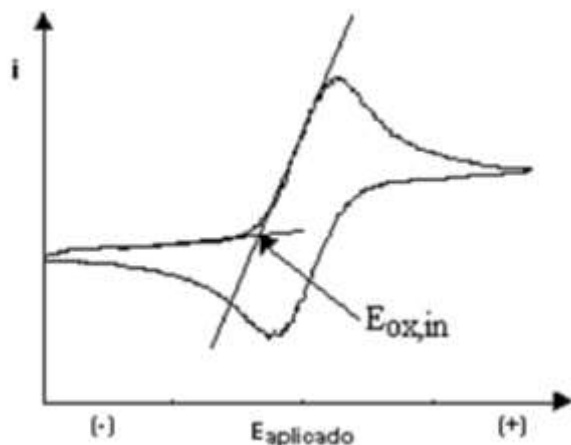


Figura 4.3 - Voltamograma típico para um processo de transferência monoelétrica reversível, em que se exemplifica a determinação do potencial de início de oxidação ($E_{ox,in}$).

A forma do voltamograma depende da temperatura, dos parâmetros experimentais (potencial inicial, potencial de inversão e velocidade de varrimento), dos parâmetros que caracterizam o processo de transferência eletrônica, dos coeficientes de difusão da amostra, da sua concentração e da geometria do elétrodo. Para sistemas em que a transferência eletrônica não é acompanhada por reações químicas nem eletroquímicas adicionais, as alturas dos picos catódico e anódico são aproximadamente iguais (condição de reversibilidade).

II. Estimativa da Afinidade Eletrônica e da Energia de Ionização

Os potenciais de início de oxidação, $E_{ox,in}$, e de início de redução, $E_{red,in}$, foram determinados a partir da interseção de duas retas (obtidas por regressão linear), uma correspondente à corrente de oxidação (ou de redução) e outra correspondente à corrente residual, nos voltamogramas. Para determinar as energias de ionização e afinidade eletrônica é necessário referenciar os valores de potencial obtidos ao nível do vácuo. Para tal, utilizou-se como referência externa o sistema Ferroceno/ ião Ferricínio (Fc/Fc^+). Uma vez que o nível de energia do sistema é estimado a 4,8 eV abaixo do nível do vácuo³ e o potencial de meia onda ($E^{1/2}$) medido para este sistema foi de 0,40 V em

relação ao elétrico saturado de calomelanos, concluiu-se que os potenciais determinados nas condições experimentais são inferiores aos valores definidos em relação ao nível do vácuo em 4,40 eV. Estas relações são esquematizadas na Figura 4.4.

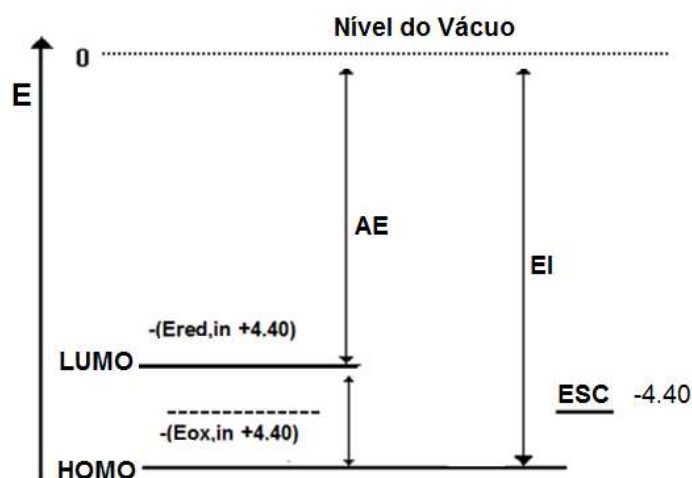


Figura 4.4 - Relação entre os potenciais de início de redução, $E_{red,in}$ e de início de oxidação, $E_{ox,in}$, referidos ao elétrico saturado de calomelanos (ESC) e a energia de ionização, afinidade eletrônica e a energia da LUMO.

Assim, a energia de ionização (EI), que corresponde à energia da HOMO (com sinal contrário) e a afinidade eletrônica (AE) que pode ser aproximada à energia da LUMO (com sinal contrário) foram determinadas de acordo com as equações: ²

$$EI = E_{ox,in} + 4,40 \quad (1)$$

$$E(\text{HOMO}) = -EI \quad (2)$$

$$AE = E_{red,in} + 4,40 \quad (3)$$

$$E(\text{LUMO}) = -AE \quad (4)$$

III. Equipamento e condições de medida

Os voltamogramas foram obtidos com um Potenciostato *Solatron 1285*, a uma velocidade de varrimento constante de 50 mV/s.

Para as medidas utilizou-se uma célula com três eletrodos: de trabalho, auxiliar e de referência. O eletrodo de trabalho consistiu num disco de platina (área ativa = 0,2 cm²), o

eléctrodo de referência foi um eléctrodo saturado de calomelanos e o eléctrodo auxiliar consistiu num fio de platina. O electrólito de suporte consistiu numa solução 0,1 M de tetrafluorborato de tetra-*n*-butilamónio (Bu₄NBF₄) em acetonitrilo (grau de pureza para HPLC, ALDRICH). Os compostos em estudo foram colocados sobre o disco de platina do eléctrodo de trabalho depositando algumas gotas das respectivas soluções em THF (30 mg/mL), de modo a obter-se uma camada fina por evaporação do solvente. O electrólito foi previamente desarejado com um fluxo de azoto e as medidas foram realizadas em atmosfera de azoto.

4.4 Resultados experimentais e discussão

4.4.1 Espectros de absorção UV-vis

I. Espectros de absorção em solução diluída de tolueno

Os espectros de absorção normalizados de UV-vis obtidos para SM1, SM2 e SM3 em solução diluída de tolueno estão apresentados na Figura 4.5. Para maior clareza considere-se o esquema global da fórmula de estrutura de SM1-SM3:

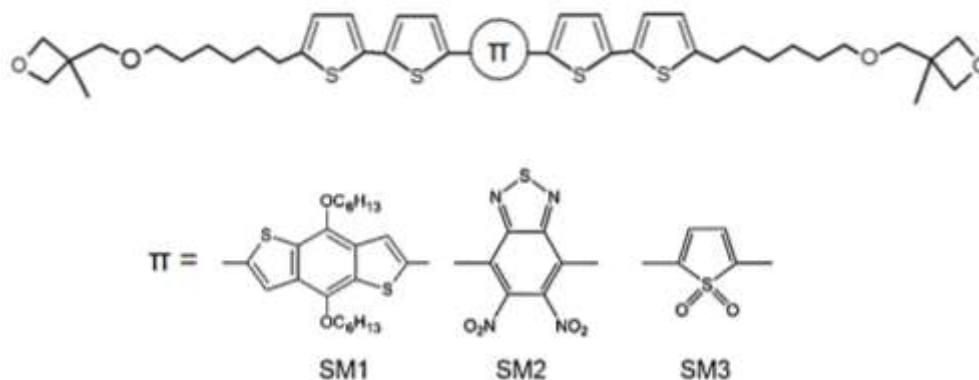


Figura 4.5 – Fórmula de estrutura dos compostos sintetizados SM1, SM2 e SM3.

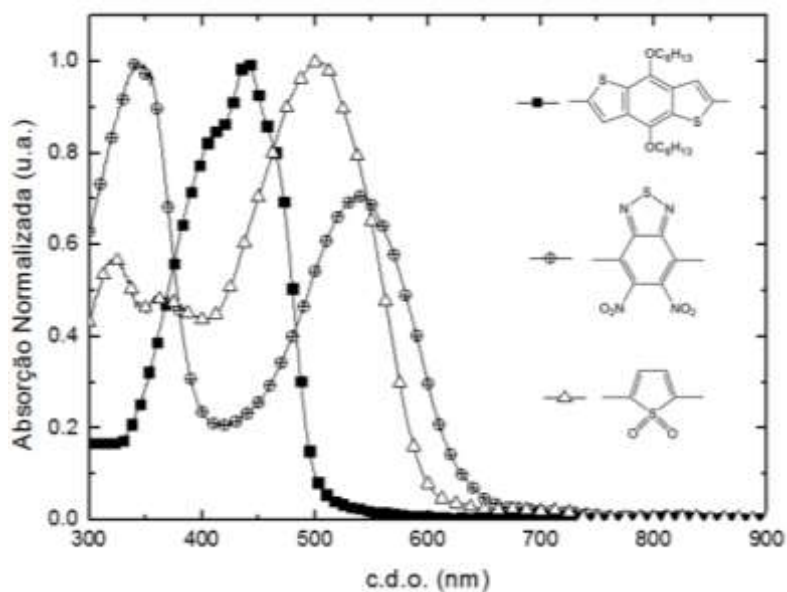


Figura 4.6 - Espectros de absorção obtidos para SM1, SM2 e SM3 em solução (tolueno).

Comparando os três espectros, observa-se que as modificações realizadas na unidade central para unidades aceitadoras (SM2 e SM3) dão origem a duas bandas de absorção, sendo uma deslocada para o azul e outra para o vermelho em relação à banda de SM1 (embora para SM3 a banda de maior energia não seja bem definida).

Em sistemas conjugados com base em unidades de doadores ligadas covalentemente com unidades aceitadoras, a banda de energia mais elevada é atribuída usualmente à transição $\pi-\pi^*$ dos segmentos π conjugados enquanto que a banda de menor energia é associada à transferência intramolecular de carga entre a unidade de doador e a unidade de aceitador.⁴ Desta forma, compreende-se a ausência de duas bandas no caso de SM1 e a presença de duas nos casos de SM2 e SM3.

Os espectros de absorção de UV-vis obtidos para as moléculas SM1, SM2 e SM3 em solução diluída de tolueno em comparação com os obtidos para as moléculas de referência estão apresentados nas Figuras seguintes.

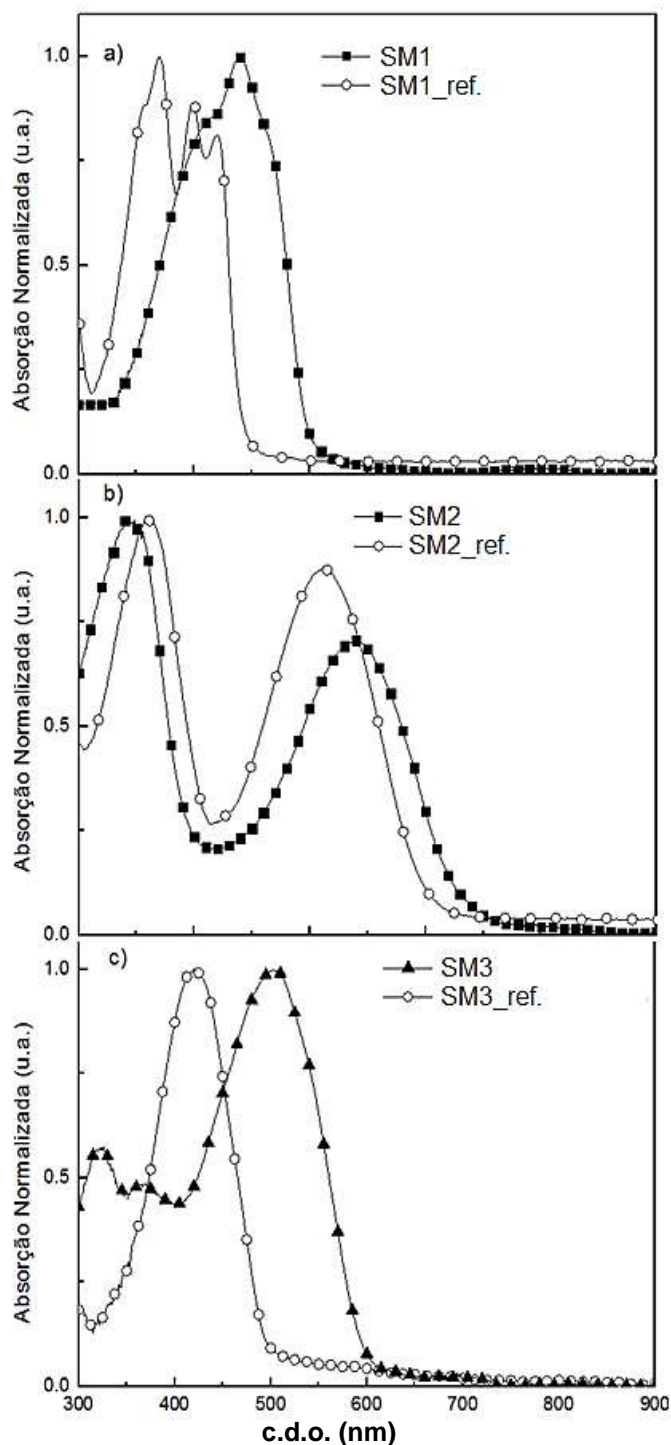


Figura 4.7 - Espectros de absorção UV-vis em tolueno. a) SM1 e SM1_ref.; b) SM2 e SM2_ref. e c) SM3 e SM3_ref..

Em relação aos espectros de SM1 e de SM1_ref., verifica-se um desvio da banda para o vermelho (menores energias) no espectro de SM1. Tal deverá ser devido à introdução dos dois anéis tiofeno. No caso de SM2 e SM2_ref. verifica-se que a banda de menor energia associada à transferência intramolecular de carga entre a unidade de doador e a unidade de aceitador sofre também um desvio para o vermelho. Esta diferença deverá estar

associada à introdução dos grupos nitro (-NO₂) que removem elétrons do sistema eletrônico conjugado π e, conseqüentemente, provocam a diminuição da energia da orbital LUMO (acentuando assim o caráter aceitador de elétrons do sistema conjugado). A introdução destas unidades provocou um desvio do máximo de absorção de 512 nm (SM2_ref.) para 538 nm (SM2). Verifica-se também que a banda a maior energia sofreu um desvio para o azul, em relação ao espectro do SM2_ref., que pode estar associada a uma estrutura mais “torcida” da cadeia conjugada (com menor comprimento de conjugação efetiva), em relação à cadeia de SM2_ref., mais “plana”. Quanto ao espectro de SM3, este é comparado com o do composto de referência constituído apenas por anéis tiofeno no sistema conjugado (SM3_ref.); isto é, sem unidades aceitadoras. Verifica-se assim o surgimento de 2 bandas, uma com desvio para menores energias e outra para maiores energias, que poderão estar associadas à transição π - π^* dos segmentos π -conjugados (banda de maior energia) e à transferência intramolecular de carga entre a unidade de doador e a unidade de aceitador (banda de menor energia). A introdução da unidade aceitadora sulfona provocou um desvio do máximo de absorção da banda a menor energia de 422.5 nm (SM3_ref.) para 503 nm (SM3).

II. Comparação entre espectros de absorção em solução diluída e em camada fina

A comparação entre os espectros de absorção obtidos para SM1, SM2 e SM3 em solução diluída de tolueno e em camada fina (filme sólido) são apresentados nas Figuras de 4.8. Os valores de comprimento de onda aos máximos de absorção, quer em solução, quer em filme sólido, bem como os valores estimados para os hiatos óticos ($\Delta E_{\text{ótico}}$), são apresentados na Tabela 4.2.

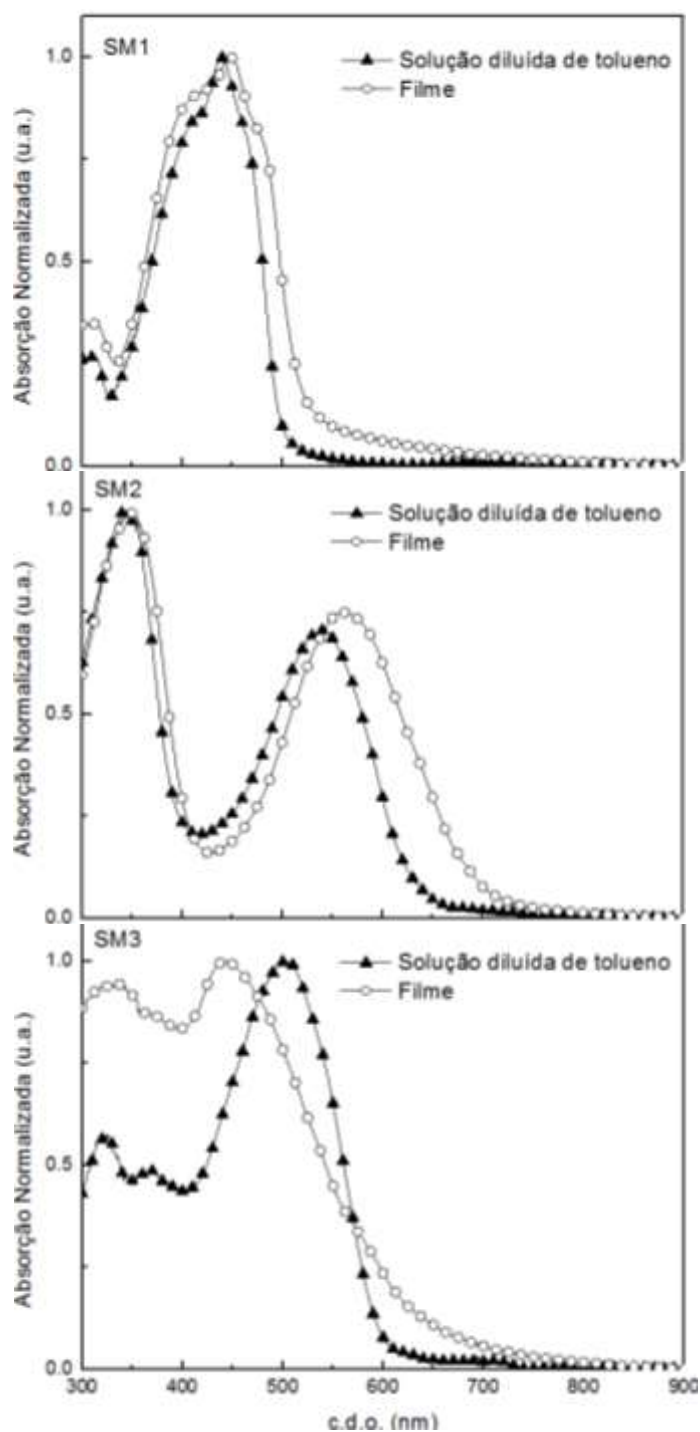


Figura 4.8 - Espectros de absorção UV-vis de SM1, SM2 e SM3 em solução diluída de tolueno ($\sim 10^{-6}$ M) e em filme.

No caso de SM1 e SM2, verifica-se que os espectros em filme apresentam bandas de absorção mais largas em relação aos espectros em solução diluída. Esta alteração espectral poderá estar associada à deslocalização dos elétrons π às orbitais HOMO e LUMO das moléculas vizinhas (no filme), com conseqüente maior dispersão de valores de energia associados às transições eletrônicas nesta gama espectral. Já no caso de SM3, ocorre um desvio do máximo de absorção para maiores energias (para o azul) e por

outro lado, o início da absorção (hiato ótico) ocorre a menores energias. Estas modificações poderão ser devidas ao efeito de empacotamento das moléculas no filme sólido que modificam as geometrias moleculares e conseqüentemente a energia das transições eletrônicas. Em relação aos hiatos óticos, no caso de SM1, a absorção tem início a cerca de 535 nm, correspondendo a um $\Delta E_{\text{ótico}}$ de 2,32 eV. Em comparação, os espectros de SM2 e SM3, os hiatos correspondentes são inferiores ao do composto SM1 sendo 1,70 e 1,77 eV, respetivamente (Tabela 4.2), o que deverá estar associado a um abaixamento do nível da LUMO (aumento do caráter aceitador do sistema conjugado) devido à presença de unidades de elevada afinidade eletrónica (aceitadoras de eletrões) nas cadeias conjugadas de SM2 e SM3.

Tabela 4.2 - Comprimentos de onda ao máximo de absorção para SM1, SM2 e SM3, em solução diluída de tolueno e em camada fina e hiato ótico.

| | Solução diluída (tol.) | Filme | |
|------------|---|---|-----------------------------------|
| | $\lambda_{\text{máx}}$ absorção (nm) | $\lambda_{\text{máx}}$ absorção (nm) | $\Delta E_{\text{ótico}}$ (eV) |
| SM1 | 439 | 313; 449 | 2,32 |
| SM2 | 344; 538 | 352; 560 | 1,70 |
| SM3 | 326; 503 | 336; 442 | 1,77 |

Como se observa na Tabela 4.2, a maior redução do hiato ótico e de energias das bandas de absorção ocorre quando a unidade central da molécula é dinitrobenzotiadiazole (SM2).

Em conclusão, pode-se considerar que a introdução das unidades aceitadoras e o aumento da extensão do sistema conjugado provocaram uma redução da energia das bandas de absorção no UV-vis, o que resulta numa redução dos hiatos óticos.

4.4.2 Voltametria cíclica: resultados experimentais

Na Figura 4.9 está representado o voltamograma obtido para o sistema Fc/Fc^+ , utilizado para referenciar o sistema ao nível do vácuo. O potencial de meia onda ($E^{1/2}$) determinado a partir do voltamograma foi de 0,40 V em relação ao eletrodo saturado de calomelanos e efetuando a medida nas mesmas condições (eletrodos, eletrólito e velocidade de varrimento de potencial) aplicadas para as amostras.

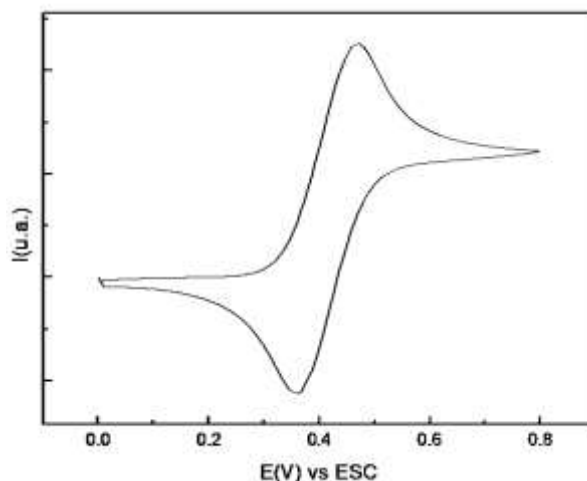


Figura 4.9 - Voltamograma obtido para o sistema Ferroceno/ião ferricínio (Fc/Fc^+) em relação ao eletrodo saturado de calomelanos. Velocidade de varrimento: 50 mV/s.

A Figura 4.10 reúne os voltamogramas obtidos para os três compostos SM1, SM2 e SM3 depositadas em filme sobre o eletrodo de trabalho, à velocidade de 50 mV/s. Os ciclos anódicos (potenciais positivos, correspondendo à oxidação da amostra) e catódicos (potenciais negativos, correspondendo à redução da amostra) foram realizados separadamente, em filmes “frescos”, partindo de potencial nulo (em relação ao eletrodo de referência), uma vez que se verificou que os processos redox não eram completamente reversíveis e, por isso, as espécies neutras não são recuperadas após cada varrimento (anódico ou catódico). Esta situação é particularmente importante no caso das medidas realizadas em filme depositado sobre o eletrodo de trabalho, como é o caso, pois uma parte significativa da amostra (ou mesmo a totalidade) é sujeita à aplicação do campo elétrico, ao contrário do caso das medidas realizadas em solução.

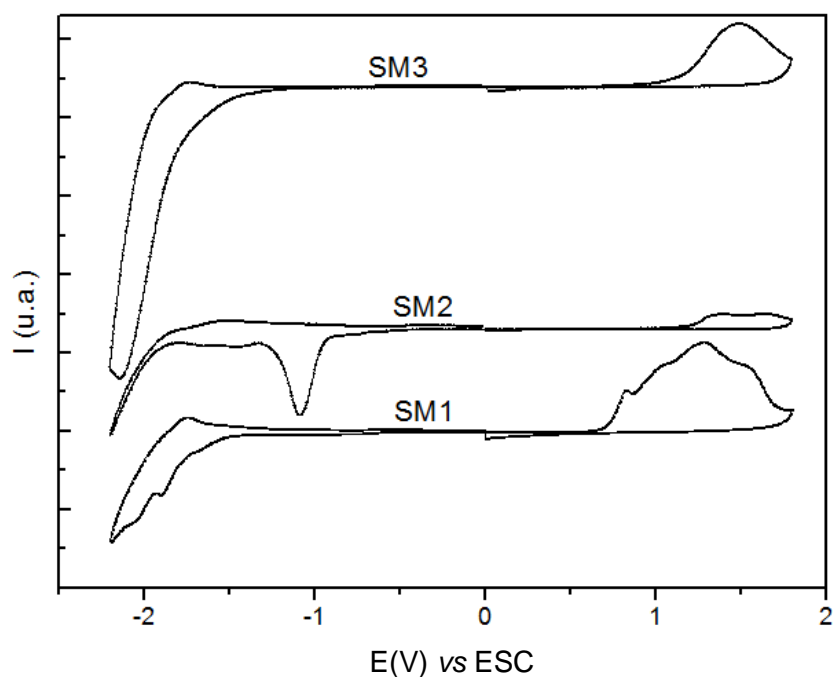


Figura 4.10 - Voltamogramas obtidos para SM1, SM2 e SM3 depositadas em filme sobre o elétrodo de trabalho, à velocidade de 50 mV/s.

Os voltamogramas obtidos indicam que todas as moléculas exibem electroatividade na gama de potenciais aplicados, não se verificando reversibilidade completa nos processos de redução ou oxidação. A Tabela 4.3 reúne os valores de potenciais de início de oxidação $E_{ox,in}$ e de redução $E_{red,in}$ determinados a partir dos voltamogramas, e os valores de energia da HOMO e da LUMO, estimados a partir das equações apresentadas em §4.3.1. Para comparação, apresentam-se os mesmos parâmetros para os compostos de referência de SM1 e SM2 (não existem resultados para SM3_ref., pois não foi possível preparar soluções concentradas a partir deste composto, devido à sua baixa solubilidade).

Tabela 4.3 - Potenciais de início de oxidação $E_{ox,in}$ e de redução $E_{red,in}$ em relação ao elétrodo saturado de calomelanos e valores de energias da HOMO e da LUMO.

| Composto | $E_{ox,in}$ (eV) | $E_{red,in}$ (eV) | E(HOMO). (-EI) (eV) | E(LUMO) (-EA) (eV) |
|----------|---------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| SM1_ref. | 0,72 | -1,72 | -5,10 | -2,64 |
| SM2_ref. | 0,80 | -1,22 | -5,18 | -3,16 |
| SM1 | 0,64 | -1,57 | -5,04 | -2,83 |
| SM2 | 1,19 | -0,92 | -5,59 | -3,48 |
| SM3 | 1,14 | -1,69 | -5,54 | -2,71 |

Conclui-se que SM2 sofre redução a potenciais inferiores (em valor absoluto) em relação aos restantes compostos, apresentando assim a maior afinidade eletrónica. O potencial de oxidação é mais elevado para SM2 (1,19 V) correspondendo a uma maior estabilização da orbital HOMO. Comparando os novos compostos sintetizados com os de referência, verifica-se que para SM1 a energia da HOMO aumentou de -5,10 eV (SM1_ref.) para -5,04 eV, de acordo com o esperado, mas que a LUMO diminuiu de -2,64 eV (SM1_ref.) para -2,83 eV. No que diz respeito ao composto SM2, tanto a energia da HOMO como da LUMO tem valores inferiores em relação a SM2_ref.

Conclusão

A caracterização ótica e eletroquímica dos novos compostos sintetizados permitiu demonstrar que a introdução na estrutura molecular (em particular na cadeia conjugada) de duas unidades de tiofeno e de grupos com elevada afinidade eletrônica (que removem elétrons do sistema conjugado) ($-\text{NO}_2$ e $-\text{SO}_2$) modifica as propriedades óticas das moléculas, ao nível dos seus espectros de absorção na região do UV-visível, permitindo obter materiais que absorvem numa gama espectral de menor energia (mais na zona do vermelho).

Mais precisamente, verificou-se que a introdução dos dois grupos tiofeno em SM1 provocou um desvio do máximo de absorção de 422 nm para 439 nm em relação ao composto de referência SM1_ref. No caso de SM2 observou-se um desvio do máximo de absorção de 512 nm para 538 nm em relação a SM2_ref., devido à introdução de dois grupos nitro na unidade central. Quanto a SM3, verificou-se um desvio devido à substituição do anel tiofeno central pela unidade aceitadora sulfona, de 422 nm para 503 nm, em relação a SM3_ref. Comparando os espectros dos compostos, observou-se que as modificações realizadas na unidade central para unidades mais aceitadoras (SM2 e SM3) deram origem a duas bandas de absorção, sendo uma banda deslocada para o azul e outra para o vermelho.

Relativamente aos espectros de absorção obtidos em filme e em solução diluída de tolueno, observou-se para o caso dos espectros em filme de SM1 e SM2, que as bandas apresentam um alargamento em relação aos espectros em solução diluída. Já no caso de SM3, ocorre um desvio da banda para maiores energias e, por outro lado, o início da absorção ocorre a menores energias em filme. No caso do SM1, a absorção máxima ocorre a 449 nm, correspondendo a um hiato ótico mais elevado ($\Delta E_{\text{ótico}}$ de 2,32).

Em relação às propriedades eletroquímicas, foram estimados os níveis de energia das orbitais HOMO e LUMO a partir dos potenciais redox determinados pela técnica de voltametria cíclica. Conclui-se que as modificações estruturais que os novos compostos apresentam em relação aos de referência provocaram alterações nos níveis de energia HOMO e LUMO. Em particular, no composto em que a unidade central da molécula foi dinitrobenzotiadiazole (SM2), verificou-se uma acentuada redução dos níveis de energia da HOMO e LUMO (-5,59 eV e -3,48 eV, respetivamente), o que permite considerar este composto como potencial aceitador de elétrons em células fotovoltaicas utilizando uma vasta gama de polímeros conjugados como doadores de elétrons. Verificou-se também

que a introdução da unidade tiofeno-S,S-dióxido provocou um aumento da energia da LUMO em relação a SM2.

Bibliografia

- 1 – D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “*Princípios de Análise instrumental*”, **2002**, 5ª Edição.
- 2 - M. L. S. S. Gonçalves, “*Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*”, 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian (Ed.), Lisboa.
- 3- J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bäessler, M. Porsh, J. Daub, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 55.
- 4 - K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Andersson, T. Pullerits, V. Sundström, *J. Chem Phys*, **2004**, 24, 12613.
- 5 - M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789.
- 6 - Z. G. Soos, M. H. Hennessy, D. Mukhopadhyay, “*Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*”, Cap. 1, N. S. Sariciftci (Ed.) World Scientific, Singapore, **1997**.

5. Filmes de SM1, SM2 e SM3 reticulados

Neste capítulo, são exploradas as condições de reticulação para os três compostos sintetizados, recorrendo a três catalisadores diferentes - dois foto-ácidos e o ácido poli(3,4-etileno-dioxitiofeno):poli(estireno sulfônico) - e aquecimento.

5.1 Condições de reticulação

A reticulação dos novos compostos preparados foi investigada utilizando três diferentes catalisadores, que atuam como iniciadores da reação de polimerização dos grupos oxetano: o hexafluorantimonato de {4-[(2-hidroxitetradecil)-oxil]-fenil}-feniliodonium (OPP), o triflato de *N*-Hidroxi-naftalimida (HNT) e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS) (Figura 5.1).

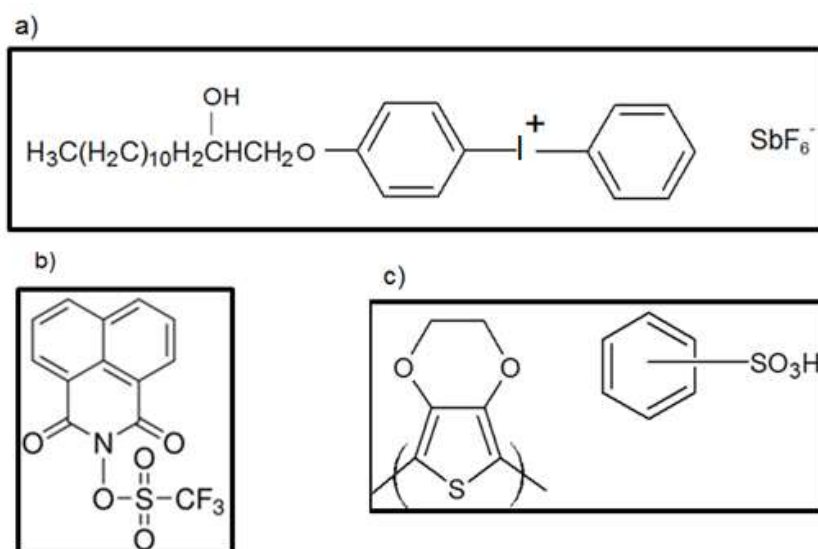
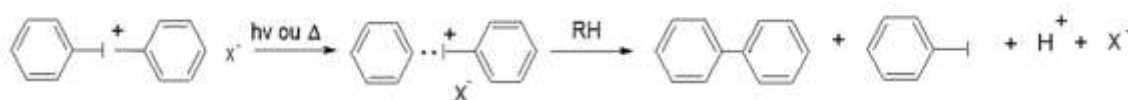


Figura 5.1 – Fórmula estrutural de a) OPP, b) HNT e c) PEDOT:PSS.

Os grupos terminais oxetano presentes como grupos terminais das cadeias laterais de SM1, SM2 e SM3, na presença de ácidos próticos, podem polimerizar formando cadeias acíclicas com grupos éter que ligam os blocos conjugados, como se esquematizou em §2.8.¹⁻⁴ No caso do OPP e do HNT (Figura 5.1 a) e b)), estes são “geradores” de H^+ , após irradiação com luz UV (254 nm, 4 W), designando-se assim por foto-ácidos. O Esquema 5.1 mostra o mecanismo de “geração” de H^+ para o caso do OPP por ação térmica ou de irradiação UV e um adjuvante, RX, que pode ser inclusivamente o solvente.



Esquema 5.1 - Reação química que o foto-ácido sofre por ação de calor ou por irradiação com luz UV.

O OPP tem sido amplamente utilizado na reticulação de uma vasta gama de polímeros e oligómeros conjugados com grupos oxetano, com o objetivo de fabricar dispositivos de camadas múltiplas, através de técnicas de deposição de solução, tais como estruturas de OLED de multicamada.^{5,6} A utilização do OPP também foi demonstrada por A. Charas⁷ e J. Farinhas⁸ e colaboradores na obtenção de filmes reticulados e nanoestruturados de polifluorenos e de derivados de P3HT⁹ com grupos terminais oxetano. Contudo, uma vez que o OPP é um foto-ácido iónico (sal) e a presença de iões pode afetar processos de transferência elétrica na camada orgânica, além do estudo de reticulação com OPP, utilizou-se também um foto-ácido não iónico, o HNT para tentar contornar possíveis efeitos negativos do uso de sais.

O catalisador PEDOT:PSS é o agente de reticulação ideal para a camada ativa em células fotovoltaicas, pois este ácido faz parte, em geral, da estrutura dos dispositivos fotovoltaicos de camada ativa orgânica. Deste modo, a introdução de um catalisador adicional na camada ativa é evitada. Pelo facto do PEDOT:PSS ser um ácido, não é necessária uma fonte de iluminação e, portanto, apenas é geralmente necessário um tratamento térmico para aumentar o rendimento da reação de reticulação. Na verdade, o método de reticulação usando o PEDOT:PSS já foi utilizado para fabricar dispositivos de multicamadas OLED com polímeros luminescentes com grupos reticuláveis oxetano.¹⁰

Neste trabalho, o PEDOT:PSS foi utilizado como superfície para a deposição dos filmes dos compostos reticuláveis, mesmo nos casos em que se testaram os catalisadores OPP e HNT, com o propósito de simular as condições do dispositivo fotovoltaico (na célula OPV, a camada ativa orgânica é em geral depositada sobre um substrato coberto com PEDOT:PSS). Pretende-se assim encontrar as condições de reticulação para os novos compostos que mais facilmente possam ser transpostas para o fabrico de células.

I. Substratos

Para investigar as condições de reticulação dos novos compostos com vista à obtenção de filmes insolúveis (indicação de reticulação), procedeu-se segundo um protocolo que incluiu quatro passos, descritos de seguida. Neste estudo, procuraram-se as condições mais “suaves”, em termos de concentração de foto-ácido, tempo de iluminação, tempo de reticulação e temperatura, de modo a se obterem filmes insolúveis em solventes orgânicos comuns (tolueno, THF, diclorometano, etc.).

- I. Preparação de substratos;
- II. Preparação de soluções de cada um dos compostos com e sem PAG (OPP e HNT);
- III. Deposição de soluções pela técnica de *spin coating* sobre os substratos;
- IV. Submissão dos filmes a condições de reticulação e análise por espectrofotometria de absorção UV-vis.

Em detalhe, cada um dos passos consistiu em:

I. Preparação das superfícies: As superfícies consistiram em discos de quartzo com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Foram lavados por imersão numa mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (aq) (7%) durante 12 horas, aproximadamente, e depois por sucessivas lavagens com água destilada. Posteriormente, os substratos foram secos com fluxo de azoto e submetidos a plasma de oxigénio durante cinco minutos. Este tratamento tem como objetivo remover impurezas adsorvidas à superfície dos discos e tornar a superfície do quartzo mais hidrofílica facilitando deste modo a deposição posterior da dispersão aquosa de PEDOT:PSS (com vista a obter um filme homogéneo). Imediatamente a seguir ao tratamento com plasma de oxigénio, foi depositada uma camada de PEDOT:PSS pela técnica de *spin coating* mantendo uma velocidade angular de 1800 rpm durante 45 segundos. A secagem do filme assim obtido foi realizada colocando os substratos, com a superfície de PEDOT:PSS exposta ao ar, sobre uma placa de aquecimento a 125 °C, durante 10 minutos.

II. Preparação de soluções: Prepararam-se soluções dos vários compostos, SM1, SM2 e SM3, isoladamente em tolueno, com concentração de 30 mg/mL. As soluções foram preparadas em frascos de vidro escurecido de modo a proteger os compostos de possível fotodegradação. As soluções ficaram em agitação a 75 °C numa placa de agitação até dissolução dos sólidos. A solução de HNT foi preparada em tolueno com concentração 6 mg/mL, enquanto a solução de OPP foi preparada em THF com

concentração 6 mg/mL (uma vez que o OPP não se dissolve em tolueno). Estas soluções foram também guardadas na ausência de luz.

As misturas com foto-ácido foram feitas em frascos recorrendo a uma micro-seringa. Para a mistura de SM1 e foto-ácido (OPP ou HNT), a percentagem deste na mistura foi de 4 % (v/v), enquanto que nas misturas de SM2 e de SM3, a percentagem de foto-ácido (OPP ou HNT) presente foi de 2% (v/v). As misturas foram agitadas durante 4 horas num agitador de rolos.

III. Deposição de soluções pela técnica de *spin coating*: Usou-se um *spin coater* de marca *Chemat Technology KW-4A* que permite depositar com dois intervalos de tempo sucessivos com velocidade de rotação (velocidade angulares) distintas. Para a deposição, cobriu-se primeiro o substrato com solução e depois este foi acelerado a 1800 rpm, durante 15 segundos, e esta velocidade foi mantida nos restantes 30 segundos.

IV. Reticulação e espectroscopia de absorção UV-vis: No caso dos filmes preparados com soluções com foto-ácido, procedeu-se à iluminação dos substratos com uma lâmpada de UV (254 nm, 4 W) durante 1 minuto e, em simultâneo, aquecimento a cerca de 150 °C, ao ar (filmes colocados sobre uma placa de aquecimento enquanto iluminados). Seguidamente, desligou-se a lâmpada UV permanecendo os filmes por 30 minutos adicionais a 150 °C e no escuro. No caso dos filmes preparados a partir de soluções sem foto-ácido (reticulação apenas com PEDOT:PSS) os filmes foram sujeitos a aquecimento a cerca de 150 °C durante 2 horas, no escuro. Em seguida, os filmes foram lavados com THF.

Os filmes foram analisados por absorção de UV-vis, após cada passo envolvido no protocolo de reticulação: (a) Preparação do filme, b) Filme reticulado, c) Filme lavado.

5.2 Reticulação com OPP e HNT

Nas Figuras 5.3 e 5.5 são apresentados os espectros de absorção UV-vis (não normalizados) obtidos para os filmes de SM1, SM2 e SM3 nas seguintes condições: filmes obtidos após *spin coating* da solução contendo o composto e o foto-ácido (OPP ou HNT), filme após irradiação e aquecimento (reticulado) e filme após lavagem com THF.

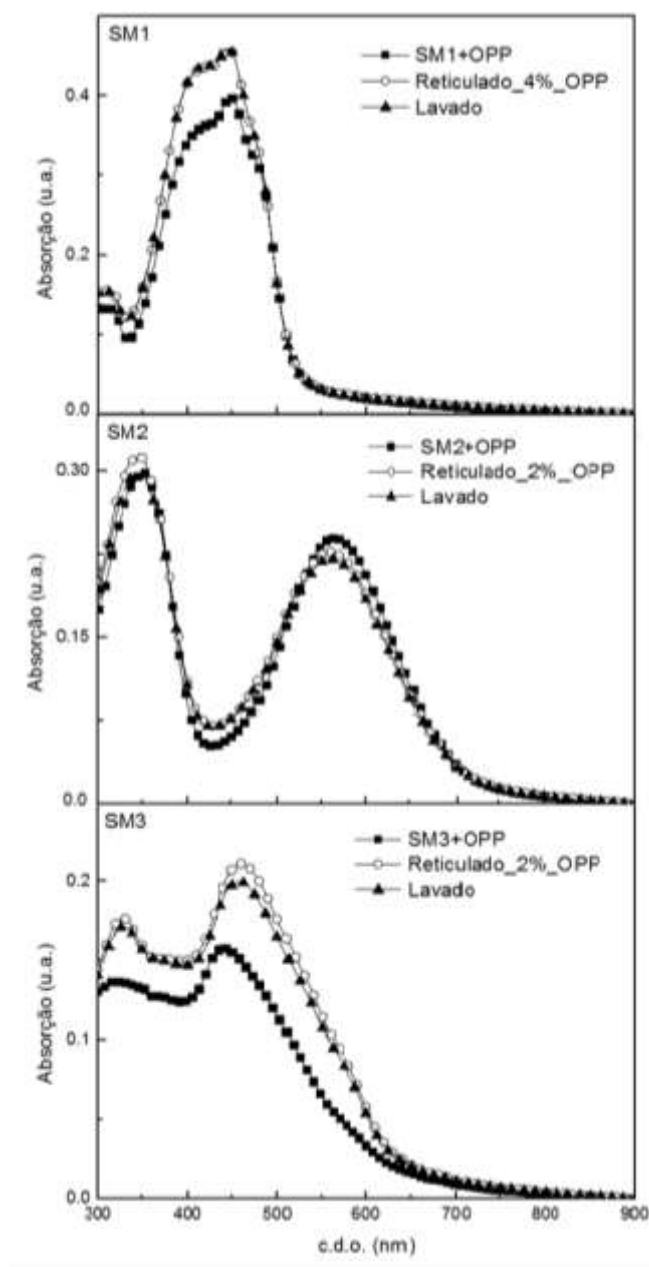


Figura 5.2 - Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filme obtidos nos vários passos envolvidos no protocolo de reticulação utilizando o foto-ácido OPP.

Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS.

Através da Figura 5.2 verifica-se que os espectros de SM1 e SM3 sofrem um aumento de intensidade após serem sujeitos a iluminação e ao aquecimento (filmes designados por “reticulados”), ou seja, a rede de ligações cruzadas formada na reação de reticulação é mais absorvente na gama espectral do UV-visível. Esta alteração ótica pode estar associada a diferentes geometrias moleculares presentes nas redes reticuladas. Contudo, é de salientar que o aumento no coeficiente de absorção é favorável para a aplicação das camadas reticuladas em dispositivos optoeletrónicos. Verifica-se ainda nos espectros de SM3 que após os processos de reticulação e lavagem houve um alargamento da banda de menor energia até uma gama de menor energia. A Figura 5.3 é exemplificativa do processo de lavagem de um filme reticulado, ilustrando a sua insolubilidade (em THF).



Figura 5.3 - Lavagem do filme de SM2+OPP após reticulação com THF evidenciando a insolubilidade do filme.

Seguidamente são apresentados os espectros de absorção UV-vis referentes à reticulação com o catalisador HNT.

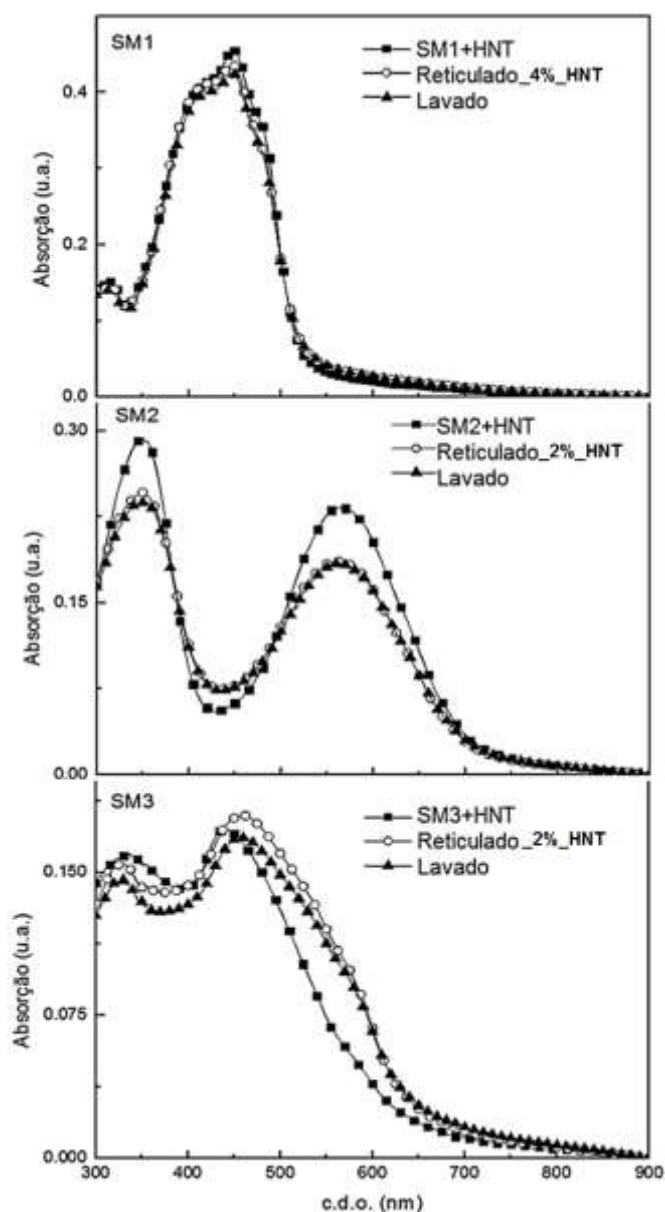


Figura 5.4 - Comparação entre os espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filme obtidos nos vários passos envolvidos no protocolo de reticulação utilizando o foto-ácido HNT.

Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS.

Quanto à Figura 5.4, observa-se que nos filmes de SM1 os espectros não sofrem alterações significativas após irradiação e aquecimento (filmes designados por “reticulados”) e lavados. No caso de SM2 verifica-se que os espectros designados por reticulado e lavado sofreram diminuição da intensidade do espectro. No que diz respeito a SM3, observa-se que a banda de absorção sofre um pequeno aumento de intensidade alargamento quando o filme é reticulado. Estas modificações espectrais deverão estar associadas a diferentes geometrias moleculares presentes nas redes reticuladas, tal como apontado para os filmes reticulados de SM1 e SM3 com OPP.

5.3 Reticulação com PEDOT:PSS

A Figura 5.5 mostra espectros de absorção UV-vis obtidos para cada passo envolvido no protocolo de reticulação no caso de se ter usado apenas o PEDOT:PSS como catalisador. As condições foram as seguintes: filmes obtidos após *spin coating* da solução de composto, filme após aquecimento (reticulado) e filme após lavagem com THF.

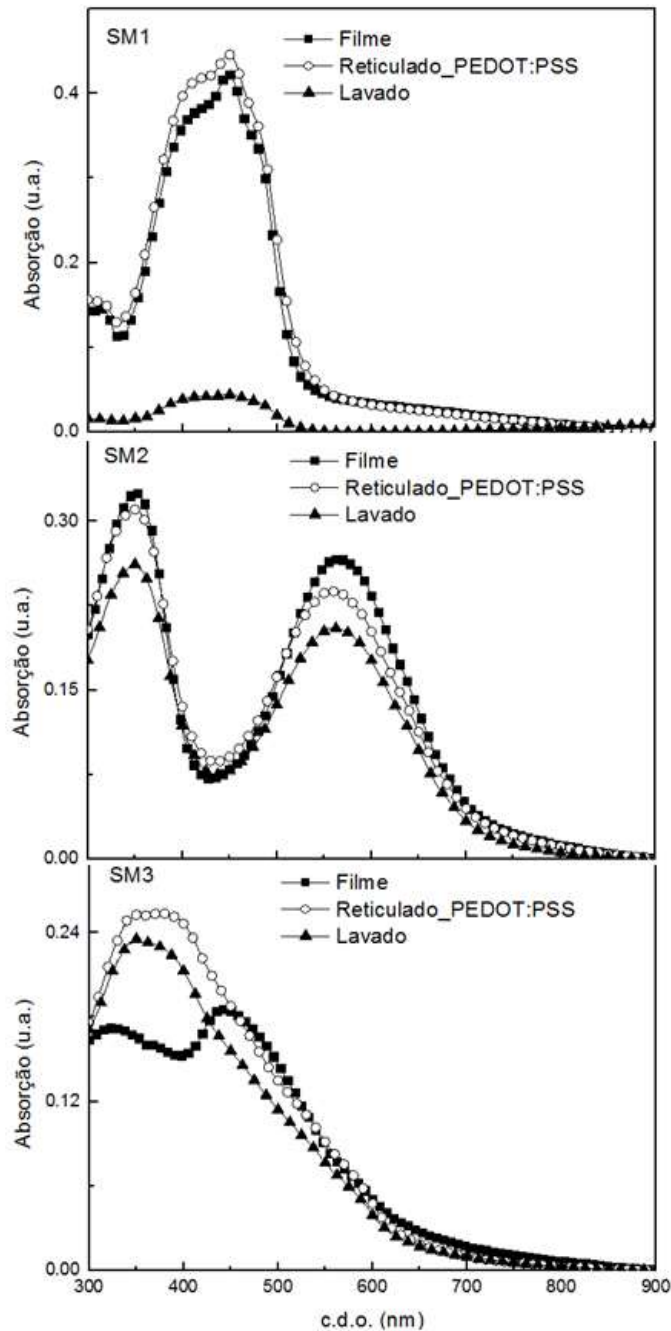


Figura 5.5 - Espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 em filmes e comparação com os espectros obtidos após reticulação usando PEDOT:PSS e após lavagem com THF. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS.

Verifica-se que os espectros dos compostos SM1 e SM2 não sofreram modificações significativas com o aquecimento de 2 horas. Quanto ao composto SM3, observa-se um desvio significativo da banda de absorção para o azul depois do aquecimento (reticulado), o que pode estar associado a uma redução do comprimento da conjugação, devido a defeitos estruturais (provocados por exemplo por maiores ângulos de torção nas cadeias conjugadas) provocadas pelo tempo de reticulação mais longo. Depois de lavado, ocorreu uma redução de cerca de 7 % da intensidade de bandas, indicando que esta percentagem de filme, aproximadamente, é dissolvida. Quanto a SM1 constata-se que a reticulação não foi eficiente nas condições definidas; na lavagem, grande parte do filme é dissolvida pelo THF. No caso de SM2 o filme lavado apresenta uma redução na intensidade, o que se deve a uma reticulação também um pouco incompleta (13% de redução), confirmada pela coloração da solução de lavagem.

5.3 Comparação entre os três protocolos de reticulação

Na Figura 5.6, são apresentados os espectros de absorção normalizados obtidos para os filmes reticulados (após lavagem) segundo os vários protocolos.

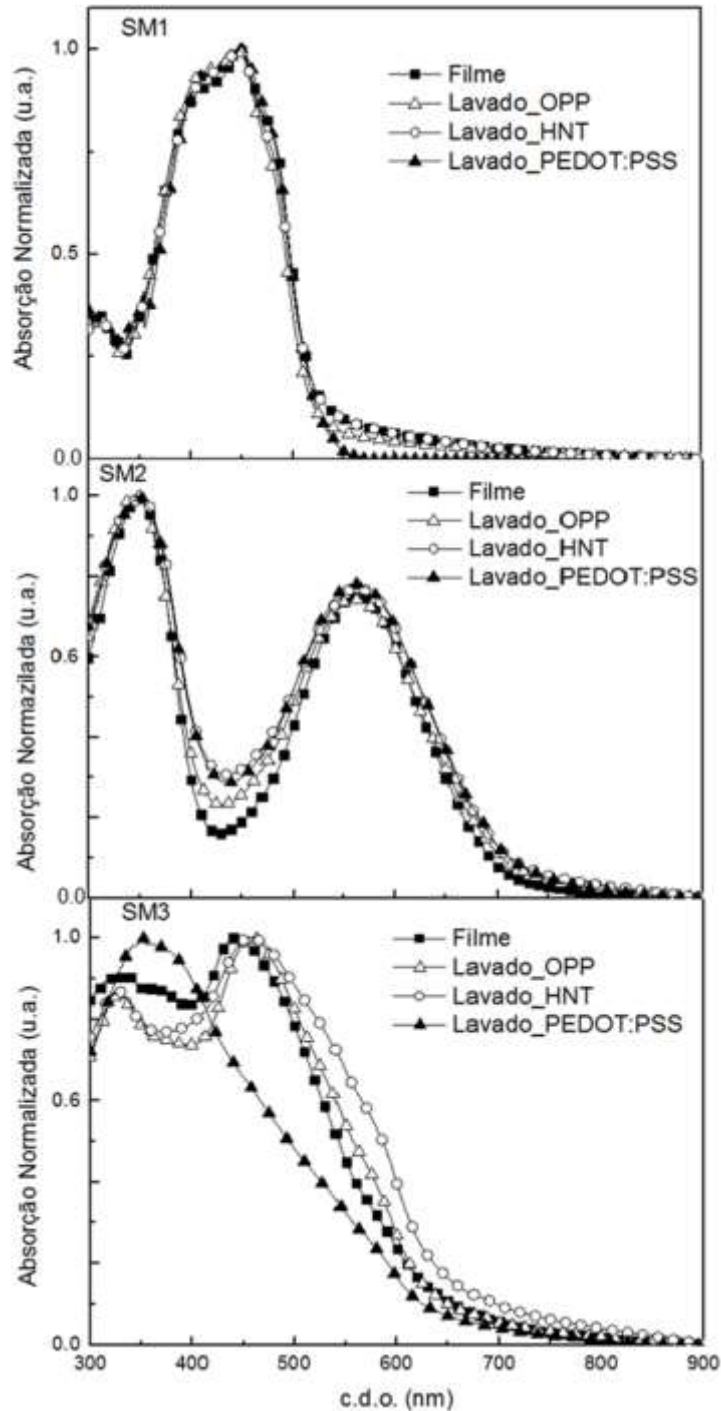


Figura 5.6 - Espectros de absorção de UV-vis de SM1-SM3 (normalizados) após reticulação e lavagem utilizando os três diferentes catalisadores de reticulação. Os espectros foram obtidos utilizando na célula de referência um disco coberto por PEDOT:PSS.

A partir dos espectros da Figura 5.6 verifica-se que, excepto para a reticulação iniciada pelo PEDOT: PSS de SM3, os espectros de absorção dos filmes após serem lavados são semelhantes aos obtidos para os filmes após *spin coating*. (isto é; a forma do espectro de absorção é preservada após a reticulação do filme). Isto indica que nem o gerador de ácido, nem as condições de reticulação impostas (de iluminação e aquecimento) afetam significativamente a forma do espectro de absorção dos compostos (embora possa afectar a sua intensidade). No caso de SM3, observa-se um desvio significativo da banda de absorção para o azul no caso do ácido ser apenas PEDOT: PSS. Tal pode estar associado a uma redução do comprimento da conjugação, devido a defeitos estruturais (provocados por exemplo por maiores ângulos de torção nas cadeias conjugada) provocadas pelo tempo de aquecimento a que o filme é sujeito ser mais longo.

Conclusão

Conclui-se que os espectros dos novos compostos sintetizados não sofreram modificações significativas (em termos da forma do espectro) após irradiação e aquecimento para os três catalisadores de reticulação testados, à exceção de SM3 reticulado com PEDOT:PSS. Verificou-se que o espectro do composto SM3 sofreu um desvio da banda de absorção para menores energias no caso da reticulação com PEDOT:PSS, o que pode estar associado a uma redução do comprimento da conjugação devido a efeitos de desordem ou defeitos estruturais provocadas pelo tempo de aquecimento prolongado. Confirmou-se pelos espectros que o composto SM1 não é reticulado de modo eficiente utilizando apenas PEDOT:PSS.

Foi demonstrado que podem ser utilizadas condições análogas para reticular os três compostos preparados na forma de filme. Isto é compreensível, uma vez que os três compostos contêm o mesmo teor de grupos reticuláveis (dois grupos por molécula) e temperaturas de fusão inferior à temperatura imposta na reticulação, o que permite o movimento de cadeias ou segmentos destas e conseqüentemente favorecimento da reação de reticulação. Verificou-se também que o composto cujo espectro é mais afectado pelas condições/protocolo de reticulação foi o composto contendo o anel de sulfona. Tal pode dever-se a uma maior dependência das geometrias moleculares das condições de aquecimento impostas ao filme no caso deste composto. De facto, vários estudos têm indicado que o grupo sulfona induz uma maior mobilidade conformacional enquanto grupo funcional em oligotiofenos.¹¹ Esta maior mobilidade conformacional pode estar na origem de maiores variações entre geometrias moleculares no estado sólido quando sujeito a variações de temperatura.

Bibliografia

- 1 - A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, M. O'Neill, J. E. Nicholls, G. J. Richards, S. M. Kelly, A. W. Hall, *Chem. Mater.*, **2002**, 4, 447.
- 2 - A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, P. O. Jackson, S. M. Khan, L. May, M. O'Neill, J. E. Nicholls, S. M. Kelly, G. Richards, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 971.
- 3 - D. C. Müller, T. Braig, H. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken, K. Meerholz, *ChemPhysChem.*, **2000**, 1, 207.
- 4 - D. C. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature*, **2003**, 421, 829.
- 5 - M. C Gather, F. Ventsch, K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 1966.
- 6 - F. Ventsch, M. C. Gather, K. Meerholz, *Organic Electronics*, **2010**, 11, 57.
- 7 - A. Charas, Q. Ferreira, J. Farinhas, M. Matos, L. Alcácer, J. Morgado, *Macromolecules*, **2009**, 42 (20), 7903.
- 8 - J. Farinhas, Q. Ferreira, R. E. Di Paolo, L. Alcácer, J. Morgado, A. Charas, *J. Mater Chem.*, **2011**, 21, 12511.
- 9 - G. Brotas, J. Farinhas, Q. Ferreira, R. Rodrigues, I. L. Martins, J. Morgado, A. Charas, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52 (5), 652.
- 10 - A. Köhnen, N. Riegel, J. H.-W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Müller, K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 879.
- 11 - M. Anni, F. Della Sala, M. F. Raganato, E. Fabiano, S. Lattante, R. Cingolani, G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto and A. Görling, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6004.

6. Aplicação do composto SM3 como componente doador em OPVs

Neste capítulo é demonstrada a aplicação do composto SM3 como componente doador em células orgânicas fotovoltaicas (protótipos laboratoriais). Este estudo envolveu duas diferentes condições de preparação da camada ativa uma vez que foram fabricadas células com camada ativa na forma não reticulada e na forma reticulada. Neste estudo pretendeu-se verificar a influência do protocolo de reticulação nos parâmetros de desempenho dos dispositivos.

6.1 Estrutura dos dispositivos OPVs

A estrutura das células OPV fabricadas consistiu em dispositivos de multicamadas finas (espessuras da ordem de 100 nm) depositadas sequencialmente sobre um substrato. O substrato consistiu numa placa de vidro com cerca de 1 cm de lado coberta com uma camada condutora de ITO (óxido de índio e estanho) e PEDOT:PSS, depositado sobre o ITO, por *spin coating*, utilizando a dispersão aquosa comercial do polímero. Sobre a camada de PEDOT:PSS foi depositada uma camada composta por uma mistura de doador:aceitador (camada ativa) formada por SM3 (doador de elétrões) e por PC₆₁BM (aceitador de elétrões). Por evaporação térmica, foram depositados posteriormente sobre a camada ativa dois pixéis de área 0,16 cm² como eléctrodos de topo compostos por uma camada fina de LiF e alumínio (Figura 6.1).

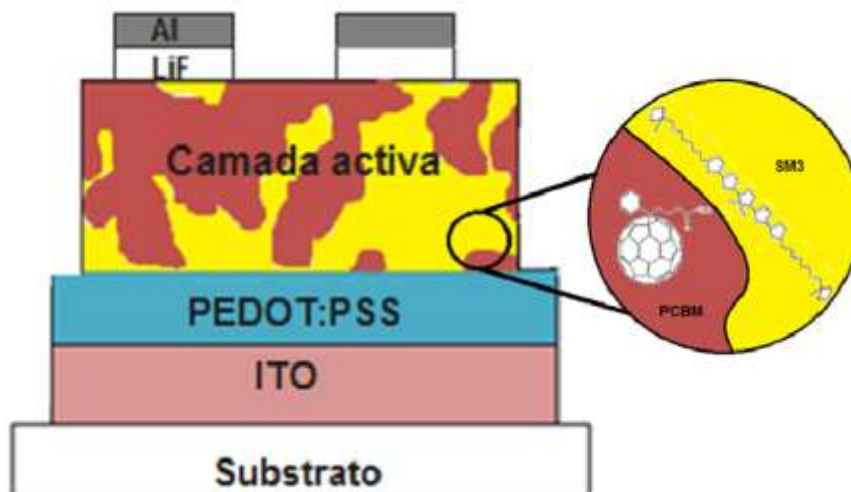


Figura 6.1 – Estrutura das células orgânicas fotovoltaicas produzidas.

Tendo em atenção os níveis de energia da HOMO e da LUMO dos compostos da camada activa e as funções de trabalho, ϕ , para o ITO, o PEDOT:PSS e o alumínio,

prevê-se que após absorção de fótons por parte de SM3 (caso mais provável em relação a PCBM, uma vez que SM3 apresenta um espectro de absorção mais abrangente na região do visível), ocorra dissociação dos excitões na interface SM3/PC₆₁BM e o transporte de buracos (h⁺) (criados na HOMO de SM3) para o elétrodo de ITO/PEDOT:PSS e de elétrons (e⁻) para o elétrodo de alumínio, de acordo com a Figura 6.2.

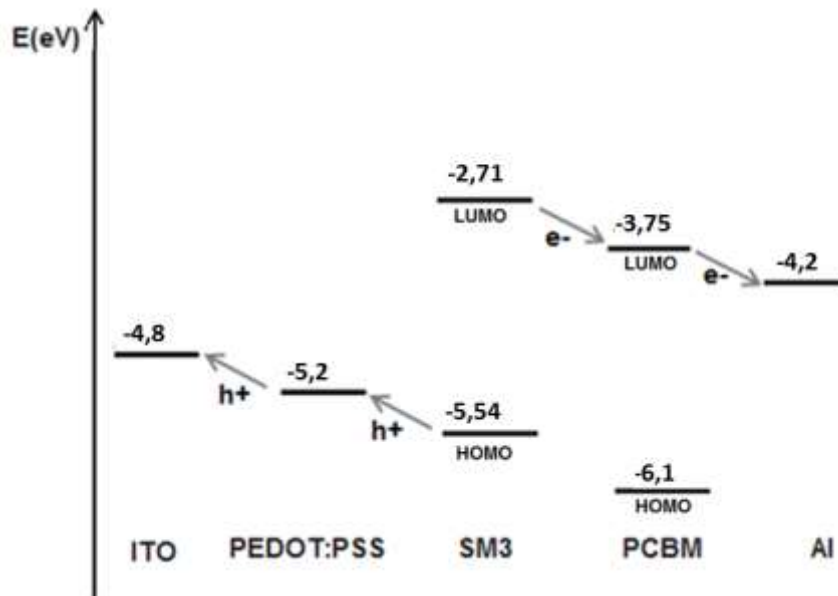


Figura 6.2 - Diagrama de níveis de energia fronteira para os componentes das células orgânicas fotovoltaicas produzidas com o composto SM3.

A presença do PEDOT:PSS (Figura 6.3) sobre a camada de ITO tem como benefícios o transporte facilitado de cargas positivas para o ITO e ainda de melhorar a adesão à camada ativa devido à sua natureza orgânica. Por outro lado, também permite a diminuição da rugosidade de superfície da camada do ITO, pois a existência de “picos” à superfície deste elétrodo pode provocar a difusão do óxido pelas camadas seguintes e gerar curto-circuito.

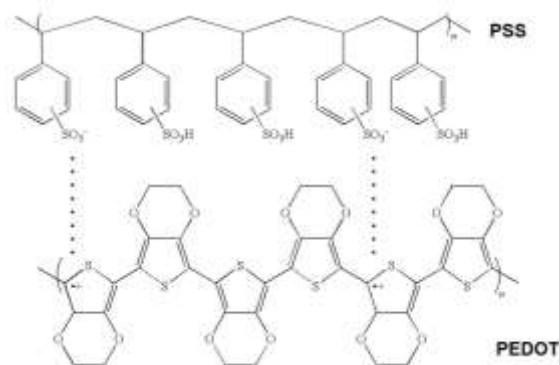


Figura 6.3 - Estrutura molecular do PEDOT:PSS.

A escolha do aceitador está relacionada com o já mencionado em § 2.6; ou seja, escolheu-se o PC₆₁BM por ser o aceitador mais “convencional” em OPVs (deste modo é mais fácil a comparação com trabalhos reportados em literatura) e os seus níveis de energia HOMO/LUMO se posicionarem adequadamente em relação aos de SM3. Como já referido, o PC₆₁BM é um composto derivado dos fulereno que apresenta solubilidade em solventes orgânicos possibilitando assim a preparação de misturas D/A. No entanto, prevê-se que o PC₆₁BM não tenha uma contribuição muito significativa para a geração de excitações por excitação fotónica da luz solar, uma vez que o espectros de absorção do PC₆₁BM é pouco intenso na gama espectral de emissão solar (Figura 6.4).

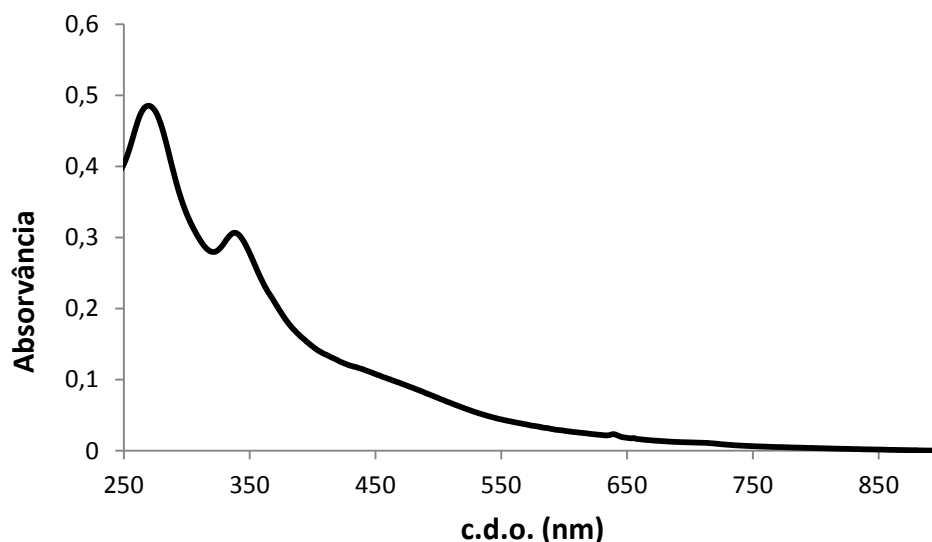


Figura 6.4- Espectros de absorção do PC₆₁BM depositado na forma de filme por *spin coating*.

6.2 Processo de fabrico das células orgânicas fotovoltaicas

Como foi referido em §6.1 as células orgânicas fotovoltaicas fabricadas neste trabalho têm como camada ativa uma mistura SM3 e PC₆₁BM. Para a camada ativa foi preparada uma solução em clorobenzeno com as proporções em massa de 1:2 (SM3:PC₆₁BM) e concentração total de 30 mg/mL. Esta solução foi depositada pela técnica de *spin coating*. Características como a concentração, composição doador/aceitador, solvente e velocidade na técnica de deposição por *spin coating* podem afetar o comportamento elétrico dos dispositivos, por isso, o modo de preparação da camada ativa não deve ser modificado, para que se possa obter reprodutibilidade no desempenho das células. Neste trabalho foram investigadas duas diferentes condições para a preparação da camada ativa:

- mistura 30 mg/mL, SM3:PC₆₁BM = 1:2 (razão mássica), sem reticulação;
- mistura 30 mg/mL, SM3:PC₆₁BM = 1:2 (razão mássica), com reticulação usando HNT;

O fabrico das células envolveu os seguintes passos:

I. Preparação de soluções

Assim, foram preparadas dois tipos de solução de forma a obter dispositivos com características diferentes:

- Solução “não reticulável” composta por 7,5 mg de SM3, 15 mg de PC₆₁BM e 0,75 g de clorobenzeno (grau de pureza para HPLC, ALDRICH);
- Solução “reticulável” composta por 8 mg de SM3, 16 mg de PC₆₁BM, 0,80 g de clorobenzeno (grau de pureza para HPLC, ALDRICH) e 53 µl de solução de HNT.

Todas as soluções foram preparadas em frascos de vidro escurecido envolvidos com papel de alumínio, de modo a proteger os compostos de possível fotodegradação. As soluções ficaram em agitação a 75 °C numa placa de agitação até dissolução dos sólidos e posteriormente foram filtradas com filtro de *teflon* de 0,45 µm. A solução de HNT foi preparada em tolueno (grau de pureza para HPLC, ALDRICH) com concentração 6 mg/mL. As misturas com o foto-ácido HNT foram feitas recorrendo a uma micro-seringa. A percentagem deste na mistura foi de 4 % (v/v).

II. Preparação dos substratos

Os substratos para as células foram preparados a partir de uma placa de vidro totalmente coberta com uma camada de ITO (Figura 6.5). A estes substratos foram removidas bandas laterais de ITO para que o elétrodo de topo (LiF/Al) posteriormente depositado cubra uma região que não contenha o elétrodo de base (ITO). Este processo de remoção consiste numa sequência de passos que envolve a cobertura do substrato com fita-cola na região a remover (a), a cobertura com verniz na região a proteger (b), remoção da fita-cola (c), lavagem dos substratos com solução de HCl para remoção do ITO (d) e lavagem com acetona para remoção do verniz (e) (Figura 6.5).

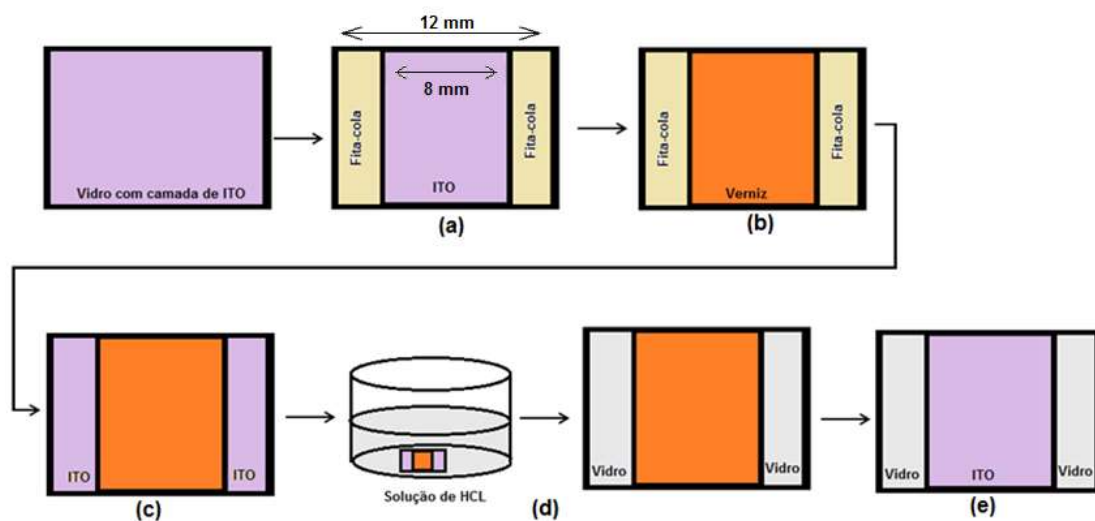


Figura 6.5 – Esquema ilustrativo dos passos de preparação de substratos utilizados nas células (protótipos laboratoriais).

Após este processo de remoção de “tiras” de ITO, procedeu-se à limpeza dos substratos em ultra-sons com três diferentes agentes: detergente (*Derquim LM02 Neutral, phosphates free liquid, Applichem Panreac*) + água destilada, isopropanol (grau de pureza para HPLC) e acetona (grau de pureza para HPLC). Depois de secos com fluxo de azoto submeteram-se os substratos a um tratamento de plasma de oxigénio durante 5 minutos (3 ciclos).

III. Deposição da camada de PEDOT:PSS

Imediatamente a seguir ao tratamento com plasma de oxigénio, foi depositada uma camada de PEDOT:PSS (espessura ~35 nm, medida em perfilómetro) pela técnica de *spin coating* mantendo uma velocidade angular de 1800 rpm durante 55 segundos. A

secagem do filme assim obtido foi realizada colocando os substratos, com a superfície de PEDOT:PSS exposta ao ar, sobre uma placa de aquecimento a 125 °C e durante 10 minutos.

IV. Deposição da camada ativa SM3:PCBM

As soluções cuja preparação foi descrita em I. foram depositadas pela técnica de *spin coating* com uma velocidade de 1000 rpm durante 55 segundos sobre os substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. A espessura final dos filmes depositados (PEDOT:PSS + camada ativa), medida num perfilómetro, foi de cerca de 120 nm no caso dos filmes preparados com solução “reticulável” e de cerca de 100 nm, no caso dos filmes preparados com solução “não reticulável”. No caso dos filmes preparados a partir de soluções com foto-ácido, procedeu-se à iluminação dos substratos com uma lâmpada de UV (254 nm, 4 W) durante 1 minuto e, em simultâneo, aquecimento a cerca de 150 °C, ao ar (filmes colocados sobre uma placa de aquecimento enquanto iluminados). Seguidamente, desligou-se a lâmpada UV permanecendo os filmes por 30 minutos adicionais a 150 °C e no escuro. No caso dos filmes preparados a partir de soluções sem foto-ácido, os filmes foram sujeitos a aquecimento a cerca de 100 °C durante 15 minutos, no escuro.

V. Deposição do contacto de LiF/Al e contactos elétricos para medidas

Foram depositados sobre a camada ativa dos substratos, dois contactos (pixéis) de LiF/Al com 0,16 cm² de área, por evaporação térmica em alto vácuo ($P \sim 3 \times 10^{-6}$ mbar) numa câmara de evaporação disposta no interior de uma caixa de luvas contendo atmosfera inerte (N₂). As espessuras das camadas de LiF e de Al foram respetivamente 1,5 e 100 nm. Posteriormente à deposição, foram colocados manualmente e ainda na caixa de luvas, contactos elétricos de tinta de prata sobre a superfície de alumínio para favorecer o contacto elétrico com os contactos na célula de medida. Os dispositivos (a) foram transferidos, sob atmosfera de azoto, para a célula de medida (b) tendo-se realizado a sua caracterização elétrica de seguida (Figura 6.6).

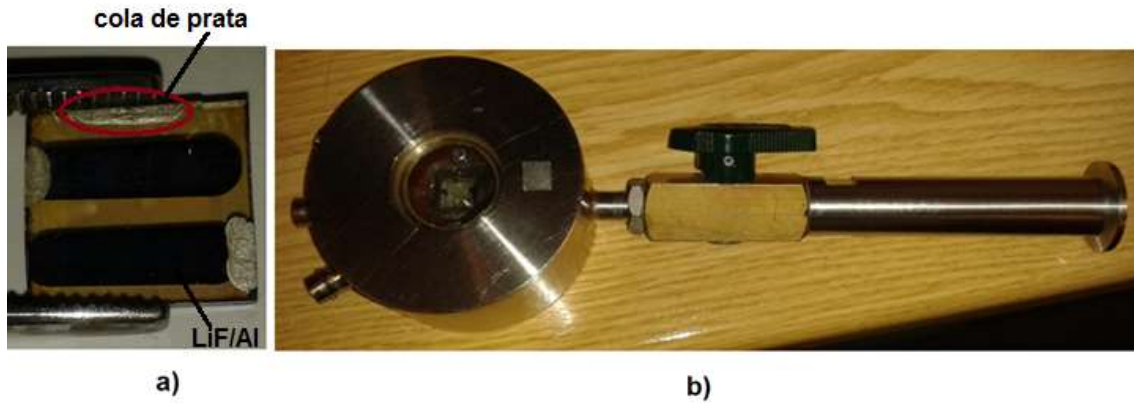


Figura 6.6 – a) Aspecto de uma célula fotovoltaica depois da deposição de LiF/Al e da tinta de prata; b) célula de medida.

6.3 Medidas das características elétricas e resultados das OPVs

Para as células desenvolvidas foram realizadas medidas de corrente em função da tensão aplicada, realizadas sob iluminação e no escuro, e foram calculados os parâmetros que caracterizam o desempenho da célula (V_{oc} , J , FF e η). A tensão aplicada foi controlada recorrendo a uma fonte de tensão e um medidor de corrente *Keithley* 2400. Como fonte de iluminação utilizou-se um simulador solar AM 1.5 G da marca *Newport* e modelo *Oriel*, SOL 3A™ com uma potência de lâmpada de 100 mW/cm^2 , previamente calibrado com uma célula de silício de referência. As medidas efetuadas foram controladas por computador, que permite obter os valores de corrente gerada pela célula a cada valor de tensão aplicada. Ainda se realizaram medidas I-V iluminando as células com uma lâmpada de Xénon e um monocromador, o que permite medir a corrente em função do comprimento de onda da luz de iluminação. Os resultados destas medidas são apresentados como Eficiência Quântica Externa (EQE (%), nº de elétrons gerados por 100 fótons incidentes para cada comprimento de onda).

Para efectuar as medidas foram preparados vários substratos/dispositivos. No caso da solução “não reticulável” (SM3:PC₆₁BM “sem reticulação”) prepararam-se quatro substratos e no caso da solução “reticulável” (contendo o PAG HNT) (SM3:PC₆₁BM “com reticulação”) prepararam-se oito substratos. Obtiveram-se assim 12 substratos que correspondem a 24 células, pois cada substrato contém duas células, como mostra a Figura 6.6. Cada célula foi medida uma vez no escuro e duas vezes com iluminação (proveniente do simulador solar e da lâmpada de Xenon). Das vinte e quatro medidas feitas sob iluminação do simulador solar foram escolhidas as curvas mais representativas do comportamento dos pixéis. Estas curvas, características da

densidade de corrente (J) em função da tensão das células, estão representadas nas Figuras 6.7 e 6.8.

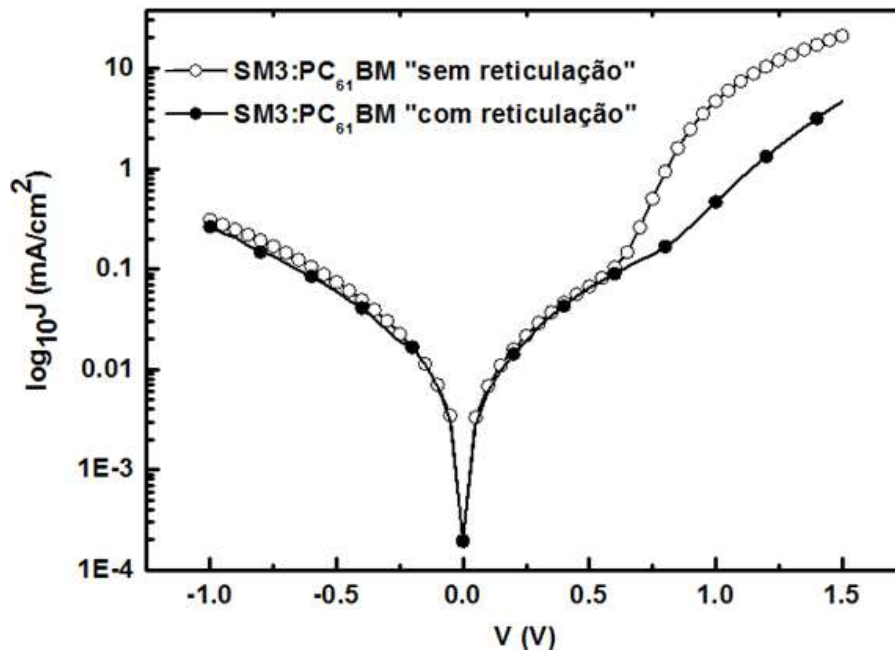


Figura 6.7 – Curvas J-V para as células com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al no escuro.

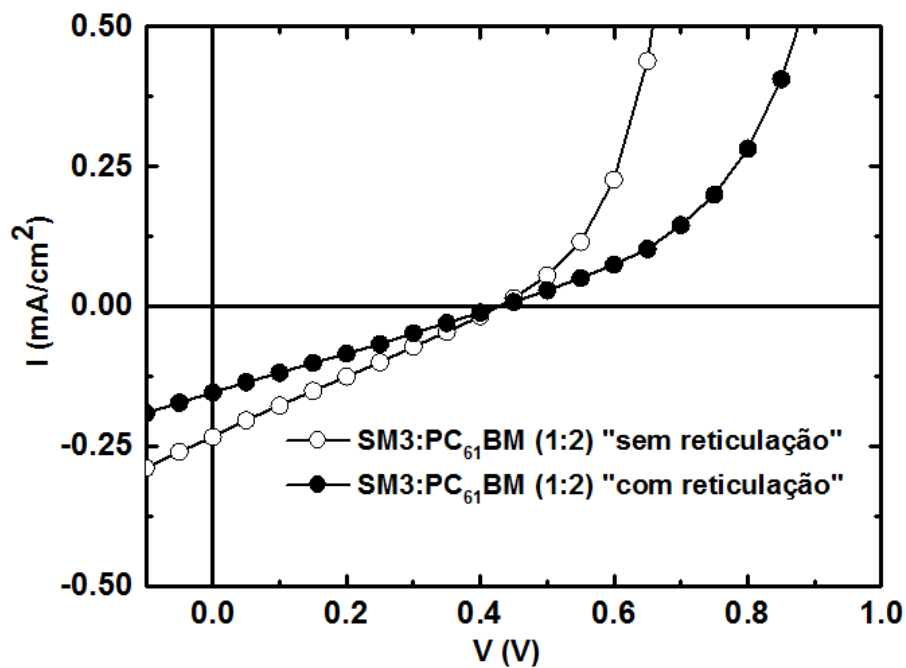


Figura 6.8- Curvas J-V para as células com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al sob iluminação.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam o espectro de EQE em função do comprimento de onda da iluminação e o espectro de absorção (obtidos por espectrofotometria de absorção UV-vis antes da deposição de LiF/Al) para cada célula, respectivamente.

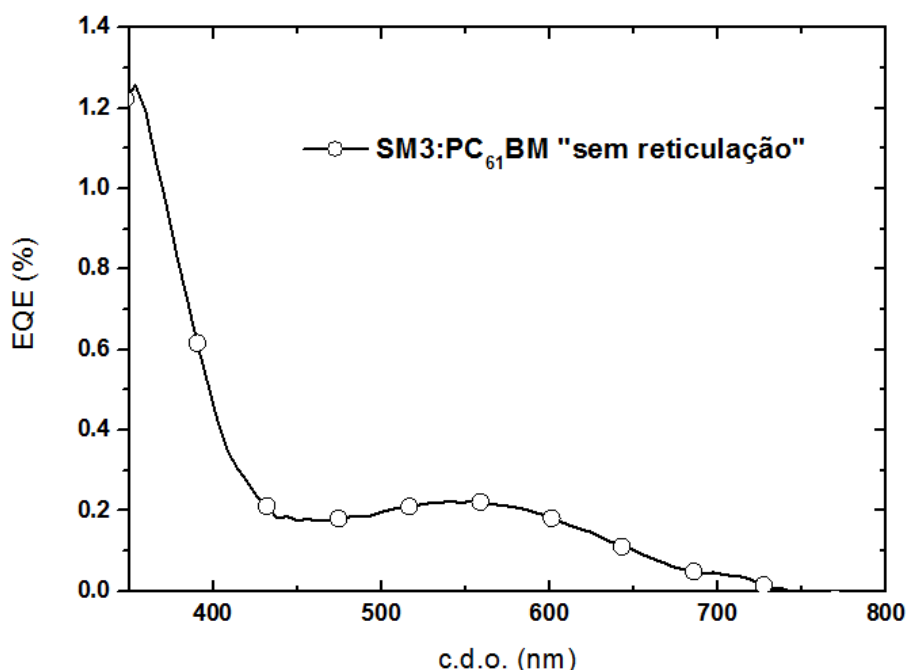


Figura 6.9 - Espectro de Eficiência quântica externa (EQE) da célula com estrutura ITO/PEDOT:PSS/SM3:PC₆₁BM/LiF/Al.

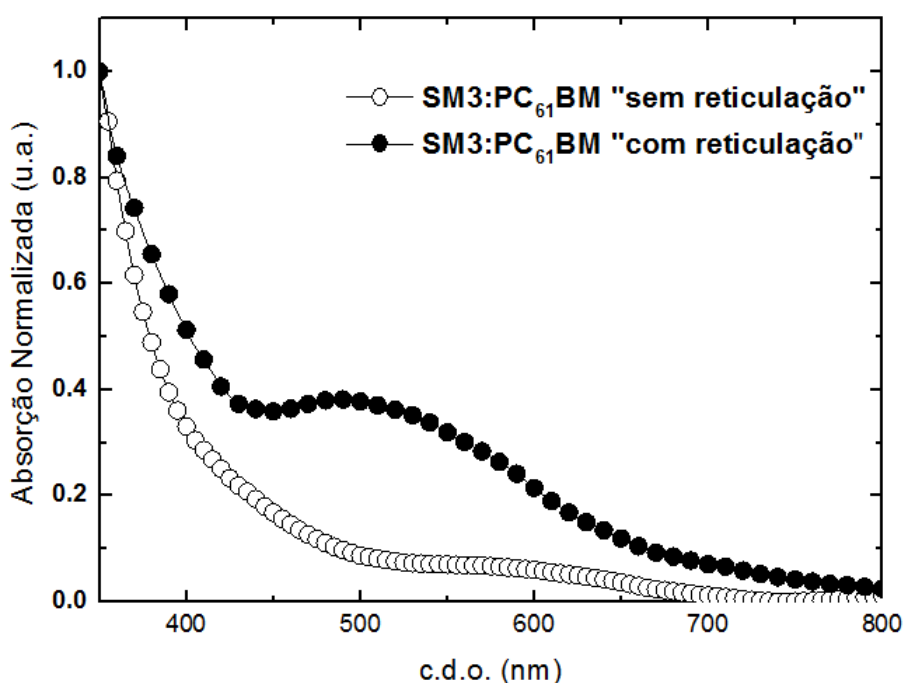


Figura 6.10 - Espectros de absorção normalizado da célula com estrutura ITO/PEDOT:PSS/camada ativa/LiF/Al.

A Tabela 6.1 resume os parâmetros de desempenho das células estudadas calculados conforme o descrito em §2.5. e apresenta, para comparação, os parâmetros obtidos em trabalhos anteriores por J. Martins e J. Farinhas (do grupo de Eletrônica Orgânica, IT) para células preparadas analogamente mas utilizando SM2_ref. (fórmula estrutural em Tabela 4.1) como doador.

Tabela 6.1 – Parâmetros de desempenho das células fabricadas e comparação com células análogas com SM2_ref, como doador na camada ativa.

| Células | V_{oc} (V) | J (mA/cm ²) | FF (%) | PCE (%) |
|---|--------------|-------------------------|--------|--------------------|
| ITO/PEDOT/SM3:PC ₆₁ BM (1:2)/LiF/AI “sem reticulação” | 0,43 | 0,23 | 25 | 0,02 ^{b)} |
| ITO/PEDOT/SM3:PC ₆₁ BM(1:2)/LiF/AI “com reticulação” | 0,43 | 0,15 | 25 | 0,02 ^{b)} |
| ITO/PEDOT/SM2_ref:PC ₆₁ BM (1:2)/LiF/AI “sem reticulação” ^{c)} | 0,69 | 1,08 | 26 | 0,30 ^{a)} |
| ITO/PEDOT/SM2_ref:PC ₆₁ BM(1:2)/LiF/AI “com reticulação” ^{c)} | 0,72 | 1,12 | 26 | 0,31 ^{a)} |

a) Sob iluminação simulador solar AM 1.5 G com potência de 65 mW/cm²; b) Sob iluminação simulador solar AM 1.5 G com potência de 100 mW/cm²; c) Células fotovoltaicas produzidas por J. Martins e J. Farinhas (OE, IT).

6.4 Discussão dos Resultados Experimentais

Das Figuras 6.7 e 6.8 verifica-se que a forma das curvas para as células “sem reticulação” e “com reticulação” é semelhante, quer no escuro quer sob iluminação, e os parâmetros de desempenho das células não são afectados pelo protocolo de reticulação. A eficiência das células é contudo consideravelmente baixa, contudo deve notar-se que não foram realizados esforços no sentido de otimização das mesmas. Verifica-se também que, em condições análogas, o composto SM2_ref. exibiu valores de eficiência superiores, em cerca de uma ordem de grandeza. Vários fatores poderão estar na origem de tal diferença de desempenho de dispositivo, como por exemplo, melhor transporte de carga, morfologia da camada ativa mais adequada, etc. Porém, este trabalho pretende apenas apresentar aplicações em células PV como “prova de conceito” e, como tal, não são estudados os problemas subjacentes à baixa eficiência dos dispositivos. Futuramente, pretende-se otimizar o desempenho das células, bem

como testar os restantes materiais preparados e testar o eventual efeito da reticulação na estabilidade de operação dos dispositivos.

O espectro de EQE obtido para a célula “sem reticulação” exhibe uma banda com comprimento de onda entre 500 e 600 nm, região onde SM3 absorve e o espectro de absorção do PC₆₁BM tem menor intensidade, confirmando assim, a contribuição de SM3 para a geração de carga nas respectivas células BHJ. No que diz respeito à contribuição do PC₆₁BM para a geração de carga, o espectro de EQE indica que este componente também deve contribuir, pois a intensidade da banda a maior energia relativamente à de menor energia é superior à que se verifica no espectro de absorção de SM3 puro (ver Figura 5.4). Isto indica que para a banda de EQE a maior energia (menor comprimento de onda) contribuem cargas geradas no PCBM e cargas no doador SM3. Para comparação, incluem-se os espectros de absorção dos dispositivos obtido por espectrofotometria UV-vis (incluem também a contribuição da camada de ITO/PEDOT:PSS e por isso apresenta valores muito elevados para comprimentos de onda a rondar os 300 nm) que indicam a presença dos dois componentes, doador e aceitador, na camada ativa.

Em relação aos parâmetros de desempenho apresentados na Tabela 6.1 verifica-se que ambas as células cujo doador é SM3 mostram baixa eficiência, no entanto, como já referido, os parâmetros destes dispositivos podem ser muito otimizados através de uma investigação sistemática das várias condições envolvidas na preparação das camadas ativas, ou seja, sua composição, solventes, aditivos (co-solventes), tratamento térmico, entre outros. É importante notar que há vários exemplos relatados, particularmente sobre OPV baseados em “moléculas pequenas”, onde o desempenho é enormemente afectado pelas condições de preparação das células, em particular da camada ativa.^{1,2,3} Um exemplo da variação do desempenho das células com a composição da mistura foi dado em §2.9 na Tabela 2.3. Verificaram-se, em alguns trabalhos reportados, aumentos de eficiência de menos de 1 % para aproximadamente 7 %, utilizando o mesmo doador.^{2,3}

Note-se que as células submetidas ao tratamento de reticulação (ITO/PEDOT/SM3:PC₆₁BM(1:2)/LiF/Al “com reticulação”) apresentam um desempenho semelhante ao da célula de referência (ITO/PEDOT/SM3:PC₆₁BM(1:2)/LiF/Al “sem reticulação”). O facto da reticulação não prejudicar os parâmetros de desempenho é encorajador para estudos posteriores com HNT como agente de reticulação.

Bibliografia

- 1 - A. Charas, L. Alcácer, A. P. Pimentel, J. P. C. Conde, J. Morgado, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 455, 189.
- 2 - A. Sharenko, N. D. Treat, J. A. Love, M. F. Toney, N. Stingelin, T.-Q. Nguyen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15717.
- 3 - Y. Sun, G. C. Welch, W. Lin Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nature Mater.*, **2012**, 11, 44.

Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

O trabalho descrito nesta dissertação permitiu obter três novos compostos conjugados e reticuláveis sendo que dois deles apresentaram o *design* molecular DAD para a cadeia/sistema conjugado. No caso dos compostos SM2 e SM3, estes foram facilmente isolados por precipitação e posteriormente lavagem com solventes a frio, tendo-se obtido rendimentos elevados após a purificação. Quanto à purificação do composto SM1, tal revelou-se muito difícil, uma vez que se formaram produtos secundários em quantidades consideráveis e de difícil separação, resultando numa redução do rendimento do produto desejado. Conclui-se assim que provavelmente as condições adoptadas para o acoplamento de *Stille* (por exemplo, catalisador, solvente, temperatura) não foram as mais adequadas para obter bons rendimentos no caso de SM1. No que diz respeito à solubilidade, os três novos compostos sintetizados apresentaram boa solubilidade em solventes orgânicos comuns (foi possível preparar soluções com concentrações de 10 mg/mL) o que possibilita a obtenção de camadas, utilizando a técnica de *spin coating*, com espessura adequada para a aplicação dos materiais em células fotovoltaicas.

A caracterização ótica e electroquímica dos novos compostos sintetizados demonstrou que a introdução na estrutura molecular (em particular, na cadeia conjugada) de duas unidades de tiofeno e de grupos com elevada afinidade eletrónica (que deslocalizam eletrões do sistema conjugado) (-NO₂ e -SO₂) modifica as propriedades óticas dos materiais, permitindo obter materiais que absorvem numa gama espectral de menor energia (mais na zona do vermelho) da região do visível. Comparando os espetros de absorção dos compostos, observou-se que as modificações realizadas na unidade central de forma a aumentar o seu carácter aceitador de eletrões (SM2 e SM3) deram origem a duas bandas de absorção, sendo uma banda deslocada para o azul e outra para o vermelho, o que é justificado pelas absorções correspondentes a transições π - π^* dos segmentos π conjugados (banda de maior energia) e a transferência intramolecular de carga entre a unidade de doador e a unidade de aceitador (banda de menor energia). As propriedades electroquímicas dos novos materiais, medidas por voltametria cíclica, permitiram concluir que as modificações estruturais que os novos compostos apresentam em relação aos de referência provocaram alterações nos níveis de energia HOMO e LUMO. Em particular, no composto em que a unidade central da molécula foi dinitrobenzotiadiazole (SM2), verificou-se uma acentuada redução dos níveis de energia da HOMO e da LUMO (-5,59 eV e -3,48 eV, respetivamente), o que permite considerar este composto como potencial aceitador de

eletrões em células fotovoltaicas utilizando uma vasta gama de polímeros conjugados como doadores de eletrões. Verificou-se também que a introdução da unidade tiofeno-S,S-dióxido provocou uma redução de ambas as energias da HOMO e da LUMO em relação a SM2.

Foi demonstrado que podem ser utilizadas condições análogas para reticular os três compostos preparados, na forma de filme, tendo-se testado três tipos diferentes de ácidos para iniciar a reação de reticulação.

Os resultados obtidos neste trabalho fortalecem a motivação para se continuar a investigar os métodos de síntese adequados para o composto SM1, assim como desenvolver estruturas OPVs otimizadas com base nestes novos compostos. Neste sentido perspectiva-se a modificação das condições de acoplamento de *Stille* para o composto SM1 tais como o catalisador, solvente e temperatura de forma a se obter um melhor rendimento. Alternativamente, sugere-se incluir unidades de elevada afinidade eletrónica na cadeia conjugada de SM1, objectivando a redução do hiato ótico, tal como realizado para SM2 e SM3 em relação aos compostos de referência.

O *design* molecular dos três compostos poderá sofrer igualmente modificações com vista a reduzir mais o hiato ótico e aumentar a mobilidade de cargas geradas (neste caso, sugere-se a introdução de unidades conjugadas que aumentem a planaridade da molécula final).

As células orgânicas fotovoltaicas fabricadas neste trabalho (protótipos laboratoriais) usando SM3 como doador numa mistura com PC₆₁BM, como aceitador de eletrões, revelaram eficiências baixas, na ordem de 0,02 %, no entanto, considerando que não se realizou trabalho para otimizar as células ou procurar condições mais vantajosas, é prematuro avaliar a potencialidade de SM3 como doador em OPVs. Foram estudados dois casos de células: - células “sem reticulação” e “com reticulação” – com a mesma camada ativa, tendo-se obtido resultados (parâmetros característicos das células) semelhantes. Conclui-se deste modo que, a implementação da reticulação não prejudicou o desempenho destas. Estudos futuros de estabilidade de operação destas células poderão vir a confirmar uma superior estabilidade das células “reticuladas” devido à maior estabilidade morfológica da camada ativa. A contribuição de SM3 para a geração de carga nas células preparadas foi confirmada pelo espectros de EQE que exibe uma banda na região de absorção de SM3. Em relação aos parâmetros de desempenho verificou-se que ambas mostram baixa eficiência (cerca de 0,02 %).

É de extremo interesse que se explore a aplicação destes compostos como doadores ou como aceitadores em OPVs. Como já foi referido em §2.6 a estabilidade da morfologia da camada ativa em células fotovoltaicas tem uma grande influência na estabilidade dos dispositivos e este é um dos parâmetros, além da eficiência, que tem de ser otimizado para a tecnologia OPV atingir aplicações de mercado. Deste modo, dada a escassez de compostos reticuláveis para aplicações em células solares, estes novos materiais devem ser mais explorados para avaliar correctamente a sua potencialidade como componentes activos em células solares. O trabalho de otimização dos parâmetros de desempenho das células pode envolver, por exemplo, a variação das seguintes condições experimentais: i) concentração total de mistura de composto (espessura do filme resultante); ii) razão doador/aceitador; iii) solvente da mistura; iv) utilização de aditivos no solvente; v) tratamento térmico, entre outros. O facto da reticulação não prejudicar os parâmetros de desempenho é encorajador para estudos posteriores usando o HNT como agente de reticulação.

Trabalhos publicados

Parte do trabalho descrito ao longo da dissertação foi apresentado à comunidade científica através da seguinte publicação:

G. Brotas, C. Costa, S. I. G. Dias, Pedro M. M. Costa, Roberto E. Di Paolo, João Martins, Joana Farinhas, L. Alcácer, J. Morgado, M. Matos, A. Charas, “Solution-processable donor-acceptor-donor oligomers with crosslinkable functionality” *Macromolecular Chemistry and Physics*, em impressão, **2014**.

Apêndice 1. Síntese: Parte Experimental

A 1.1. Reagentes e materiais

Todos os reagentes cuja preparação não é descrita, foram adquiridos à Sigma-ALDRICH. O composto intermediário 4,7-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzotiadiazole foi sintetizado por S. Dias do grupo de Orgânica Eletrônica/IT. Os intermediários líquidos (à temperatura ambiente) preparados foram mantidos a baixa temperatura (inferior a 5 °C) e os sólidos foram guardados em exsicador sob azoto. O catalisador PdCl₂(PPh₃)₂ foi guardado a baixa temperatura (~ - 20 °C) sob N₂ e manuseado em caixa de luvas.

A sílica (Sílica Gel 60, 0,063-0,2 mm/ 70-230 mesh ASTM para Cromatografia), usada como enchimento de colunas nas separações por cromatografia, foi utilizada conforme adquirida. Na cromatografia em camada fina (CCF) usaram-se placas de sílica gel (ALDRICH) com revelador de fluorescência. A revelação foi realizada com radiação UV (254 nm, 4 W).

A 1.2. Purificação de solventes

Os solventes usados para as reações foram secos e destilados sob azoto, conforme as especificações para cada caso: o tetra-hidrofurano (THF) e o éter dietílico foram destilados sobre fio de sódio e benzofenona como indicador, o clorofórmio foi seco e destilado sobre CaH₂.

Os solventes e soluções usados nas reações de acoplamento de *Stille* foram desarejados pelo método de congelamento/vácuo.

Todas as reações foram realizadas em atmosfera de N₂, salvo outra indicação. O material de vidro foi seco na estufa antes de ser usado.

A 1.3. Técnicas de caracterização estrutural:

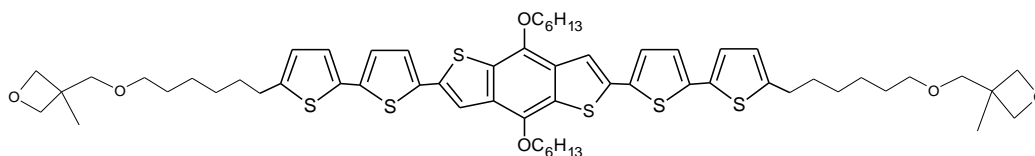
Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C foram obtidos em espectrômetros *Bruker* 300 a campo de 300 MHz e de 75 MHz (para os espectros de ¹³C) e *Bruker* 400 a campo de 400 MHz e de 100 MHz (para os espectros de ¹³C), em CDCl₃ (ALDRICH). Os desvios

químicos, em ppm (δ), são relativos ao CHCl_3 , em que δ (CHCl_3) para ^1H é = 7,26 e para ^{13}C é de 77,36. A multiplicidade dos sinais é indicada como: s - singlete, d - duplete, dd- duplete duplo, t - tripleto, m - multiplete. As constantes de acoplamento (J) são determinadas em Hertz. Em algumas amostras foram realizados espectros de DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) para auxílio na atribuição de sinais.

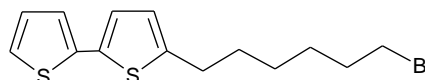
As análises elementares foram realizadas pelos serviços do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico (Lisboa).

A 1.4. Síntese

A 1.4.1 Síntese de SM1



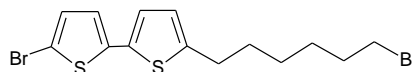
5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1)



Dissolveram-se 9,14 g (55,0 mmol) de 2,2'-bitiofeno (Aldrich) em THF (140 mL) previamente seco e destilado, sob atmosfera de azoto. A solução foi arrefecida até -78 °C (num banho de acetato de etilo e azoto líquido) e foram adicionados 8,25 mL (55,0 mmol) de TMEDA (N, N, N', N'-Tetrametiletano-1,2-diamina). Foram adicionados, gota-a-gota, 34,4 mL de *n*-butil-lítio (Aldrich, 1,6 M em *n*-hexano) (55,0 mmol). A mistura permaneceu em agitação e a temperatura foi elevada até -40 °C, tendo ficado 1 hora a esta temperatura e a 0 durante mais 30 minutos. A mistura foi re-arrefecida até -40 °C e foram adicionados de uma só vez 50,5 mL de 1,6- dibromohexano (330,0 mmol). A mistura foi então deixada à temperatura ambiente, em agitação, durante a noite. Após este período, foi adicionada água à mistura e seguidamente foi removido o THF, por destilação em rotavapor. A fase orgânica foi extraída com

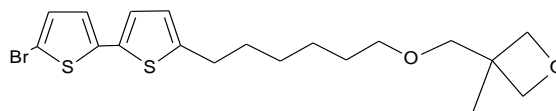
diclorometano. A fase orgânica foi seca com $MgSO_4$ anidro, filtrada e concentrada. O excesso de 1,6-dibromohexano foi removido por destilação sob pressão reduzida e a mistura restante foi purificada por cromatografia em coluna de gel de sílica, usando *n*-hexano como eluente. O produto puro foi obtido como um óleo amarelado. Obtiveram-se 7,933 g de produto. Rendimento = 44 %. RMN- 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7,17 (1H, dd, $J=5,1; 1,1$ Hz); 7,10 (1H, dd, $J=3,6; 1,1$ Hz); 6,97 (2H, m, $J=5,3; 3,6$ Hz); 6,68 (1H, td, $J=3,6; 1$ Hz); 3,41 (2H, t, $J=6,8$ Hz); 2,80 (2H, t, $J=7,2$ Hz); 1,87 (2H, quint., $J=6,8$ Hz); 1,70 (2H, quint., $J=7,0$ Hz); 1,52-1,35 (m, 4H). RMN- ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 145,20; 138,20; 135,21; 128,01; 125,16; 124,10; 123,71; 123,36; 34,21; 32,98; 31,67; 30,31; 28,46; 28,46; 28,20. Análise elementar: Calc. $C_{14}H_{17}BrS_2$: C: 51,10 %; H: 5,09 %; S: 19,94 %. Exp. C: 51,06 %; H: 5,20 %; S: 19,47 %.

5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2)



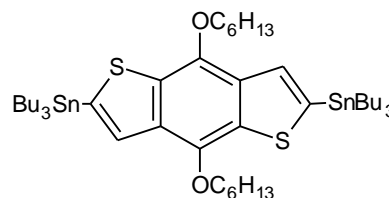
A uma solução de 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1) (7,23 g; 22 mmol) em 21 mL de clorofórmio, protegida da luz e arrefecida a 0 (banho de gelo) foi adicionado ácido acético (21 mL) e *N*-Bromossuccinimida previamente recristalizada (de água) e seca (3,90 g; 22,0 mmol) de uma só vez. A mistura ficou em agitação sob banho de gelo durante 30 minutos e durante a noite à temperatura ambiente. Após este período, adicionou-se água à mistura e o produto foi extraído, por diversas vezes, com clorofórmio. Os extratos orgânicos recolhidos foram secos com $MgSO_4$ anidro, filtrados e concentrados. A mistura foi purificada por cromatografia em coluna com sílica, usando éter de petróleo 40 – 60 °C e acetato de etilo (8:2, v/v) como eluente. Obtiveram-se 6,832 g de produto puro. Rendimento= 76 %. RMN- 1H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 6,94 (1H, d, $J=4$ Hz); 6,92 (1H, d, $J=3,6$ Hz); 6,83 (1H, d, $J=4; 0,9$ Hz); 6,67 (1H, dt, $J=3,6; 0,9$ Hz); 3,42 (2H, t, $J=6,8$ Hz); 2,79 (2H, t, $J=7,6$ Hz); 1,87 (2H, quint., $J=7,0$ Hz); 1,69 (2H, quint., $J=7,6$ Hz); 1,52-1,31 (4H, m). RMN- ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 145,79; 139,73; 134,21; 130,83; 125,26; 124,05; 123,43; 110,55; 34,17; 32,98; 31,65; 30,32; 28,46; 28,19. Análise elementar: Calc. $C_{14}H_{16}Br_2S_2$: C: 44,93 %; H: 4,62 %; S: 14,17 %. Exp. C: 41,19 %; H: 3,95 %; S: 15,71 %.

3-([6-(5'-bromo-2,2'-bitiofen-5-il)hexil]oxi)metil-3-metiloxetano (3)



Dissolveu-se 3-metiloxetan-3-ol (17,6 g; 16,8 mmol) em THF (82 mL), sob atmosfera de azoto, e o balão foi colocado sobre um banho de gelo. Adicionaram-se 82 mL de uma solução aquosa saturada em NaOH contendo brometo de tetrabutolato de amônia (TBABr) (0,383 g). A mistura ficou em agitação durante 30 minutos a 0 °C e, em seguida, adicionou-se gota-a-gota uma solução de 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2) (6,80 g; 16,8 mmol) em THF (82 mL), através de uma ampola de adição e mantendo a atmosfera inerte. A mistura ficou em agitação durante 30 minutos a 0 °C e, em seguida, foi aquecida até ao refluxo, durante 24 horas. Foi adicionada água e o produto foi extraído com éter dietílico e com diclorometano por diversas vezes. A mistura foi purificada por cromatografia em colun, usando éter de petróleo 40 – 60 °C e acetato de etilo (8:2, v/v) como eluente. Obtiveram-se 3,410 g de produto puro. Rendimento = 95 %. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 6,94 (1H, d, J=3,8 Hz); 6,91 (1H, d, J=3,6 Hz); 6,83 (1H, d, J=3,8 Hz); 6,67 (1H, dt, J=3,6; 0,9 Hz); 4,50 (2H, d, J=5,9 Hz); 4,35 (2H, d, J=5,7 Hz); 3,47 (2H, d, J=4,2 Hz); 3,45 (2H, d, J=6,4 Hz); 2,78 (2H, t, J=7,9 Hz); 1,61-1,54 (4H, m); 1,47-1,37 (4H, m); 1,30 (3H, s). RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 140,07; 139,77; 134,12; 130,81; 125,18; 124,03; 123,38; 110,50; 80,58; 76,43; 71,85; 40,27; 31,83; 30,42; 29,78; 29,18; 26,24; 27,73. Análise elementar: Calc. C₁₉H₂₅BrO₂S₂: C: 52,90 %; H: 5,80 %; S: 14,69 %. Exp. C: 53,14 %; H: 5,87 %; S: 14,93 %.

2,6-bis(tributilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo [1,2-b;3,4-b]bitiofeno (4)



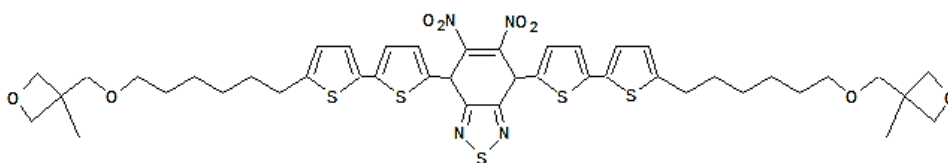
0,704 g (1,8 mmol) de 4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]ditiofeno foram dissolvidas em éter dietílico (24 mL). A esta solução, foi adicionada uma solução de *n*-BuLi (2,2 mL; 3,6 mmol, Aldrich, 1,6 M em *n*-hexano) gota-a-gota, tendo-se verificado que a solução ficava avermelhada e turva (indicativo de formação de sal de lítio). A mistura ficou em agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente e depois foi arrefecida até 0 °C e

adicionou-se 1 mL de Bu_3SnCl (2,0 mmol) gota-a-gota, tendo-se verificado a alteração de cor da mistura para amarela (consumo do sal de lítio). Deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente e ficou em agitação durante a noite. Após este período, foi adicionada água e as fases foram separadas. A fase aquosa foi extraída com éter dietílico e os extractos orgânicos recolhidos foram lavados várias vezes com água, secos com MgSO_4 anidro e a mistura foi filtrada e concentrada. Devido à instabilidade do produto em sílica, este foi utilizado sem outra purificação. Confirmou-se pelo espectros de RMN- ^1H (300 MHz) a presença de 1 sinal singleto a 7,49 ppm que indica a formação do composto pretendido e sinais com baixa intensidade atribuídos ao reagente mostrando que a maior parte deste reagiu.

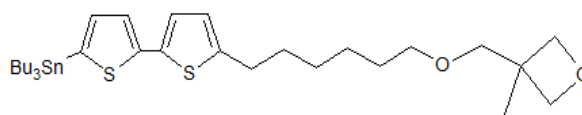
SM1 (5)

A uma solução de 2,6-bis(tributilestanho)-4,8-dihexiloxibenzo[1,2-b;3,4-b]bitiofeno (1,8 mmol) (4) em 16 mL de THF, previamente seco e destilado, adicionaram-se 1,93 g (4,5 mmol) de 3-([6-(5'-bromo-2,2'-bitiofen-5-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (3). A mistura foi desarejada por ciclos de congelação/vácuo (três ciclos) e foi seguidamente transferida, para um *Schlenk* contendo 0,046 g de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ em atmosfera de N_2 (o catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ foi pesado para o *Schlenk* em caixa de luvas). Deixou-se a mistura em agitação em atmosfera de N_2 , durante 12 horas, a 70 °C. O método de purificação está descrito no capítulo 3 (§3.2.3). Obtiveram-se 0,048 g de produto puro (sólido amarelo escuro). Rendimento = 2,4 %. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7,45 (2H, s); 7,20 (2H, d, J=2,8 Hz); 7,04 (2H, d, J=3,8 Hz); 7,03 (2H, d, J=2,5 Hz); 6,71 (2H, d, J=3,6 Hz); 4,51 (4H, d, J=5,9 Hz); 4,37 (4H, d, J=5,9 Hz); 4,29 (4H, d, J=5,9 Hz); 3,47 (8H, t, J=4,9 Hz); 2,82 (4H, t, J=7 Hz); 1,65- 1,55 (16H, m); 1,44-1,40 (16H, m); 1,31 (6H, s); 0,96 (6H, m).

A 1.4.2 Síntese de SM2



3-({[6-(5-tributylestaniltiofen-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano (6)



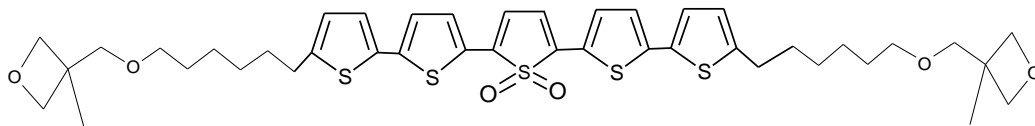
A uma solução de 1,410 g de 3-({[6-(5-bromobitiofen-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano (3) (3,3 mmol) em 21 mL de THF previamente seco, arrefecida a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, adicionaram-se 3,9 mL (6,6 mmol) de *tert*-butil-lítio (1,7 M em pentano), gota-a-gota, através de uma ampola isobárica de adição e sob atmosfera de N_2 . A mistura permaneceu em agitação durante 2 h e a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após as 2h foram adicionados 1,85 mL (6,6 mmol) de cloreto de tributilestanho gota-a-gota e deixou-se a mistura em agitação, 12 h, à temperatura ambiente. Após este período, foram adicionados água e éter dietílico e as fases foram separadas. A fase aquosa foi extraída com éter dietílico e os extratos orgânicos recolhidos foram lavados várias vezes com água. Os extratos orgânicos foram secos com MgSO_4 anidro, filtrados e concentrados. Não se procedeu à purificação devido à instabilidade do produto (grupos de tributilestanho) em sílica. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) (região aromática e do anel oxetano): 7,21 (1H, dd, $J=5,7$; 3,2 Hz); 7,04 (1H, d, $J=3,4$ Hz); 6,97 (1H, d, $J=3,4$ Hz); 6,66 (1H, dd, $J=4,2$; 0,8 Hz); 4,50 (2H, d, $J=5,67$); 4,34 (2H, d, $J=5,67$). A restante região do espectros (alifática) contém sinais atribuídos a resíduos de cloreto de tributilestanho e seus derivados formados no quenching da reação com água.

SM2 (7)

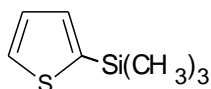
A uma solução de 4,7-dibromo-5,6-dinitro-2,1,3-benzotriazolozole e (0,220 g; 0,6 mmol) em 6 mL de THF, previamente seco e destilado, adicionaram-se 1,180 g (1,4 mmol) de 3-({[6-(5-tributylestaniltiofen-2-il)hexil]oxi}metil)-3-metiloxetano (6). A mistura foi desarejada em ciclos de congelação/vácuo (três ciclos) e seguidamente transferida para uma *Schlenk* que continha 4 mg de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ em atmosfera de N_2 . Deixou-se

a mistura em agitação durante 48 h a 70 °C, sob atmosfera de N₂. A mistura foi precipitada em *n*-hexano e o sólido formado foi filtrado e lavado com *n*-hexano e metanol, frios, alternadamente. O precipitado foi novamente dissolvido (em THF) e voltou-se a precipitar em *n*-hexano. Obtiveram-se 0,396 g de produto (sólido vermelho escuro). Rendimento = 83 %. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 7,43 (2H, d, J=4 Hz); 7,19 (2H, d, J=4 Hz); 7,15 (2H, d, J=3,6 Hz); 6,74 (2H, d, J=3,4 Hz); 4,51 (4H, d, J=5,7 Hz); 4,36 (4H, d, J=5,7 Hz); 3,47 (8H, t, J=4,9 Hz); 2,83 (4H, t, J=10,0 Hz); 1,62-1,56 (8H, m); 1,44-1,39 (8H, m); 1,31 (6H, s). RMN-¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 152,22; 147,68; 145,05; 141,59; 133,64; 132,22; 127,81; 125,64; 125,40; 124,02; 120,46; 80,56; 76,43; 71,84; 40,26; 31,80; 30,51; 29,78; 29,16; 26,23; 27,73. Análise elementar: Calc. C₄₄H₅₀N₄O₈S₅: C: 57,24 %; H: 5,45 %; N: 6,07 %; S: 17,36 %. Exp. C: 56,02 %; H: 5,28 %; N: 6,00 %; S: 17,18 %.

A 1.4.3 Síntese de SM3

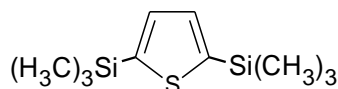


2-(trimetilsilil)tiofeno (8)



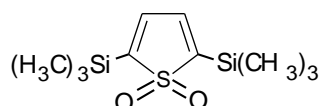
A uma solução de 3,360 g de tiofeno (40,0 mmol) e 78 mL de THF previamente seco e destilado arrefecida a -20 °C (banho de gelo e NaCl) e em agitação, foram adicionados gota-a-gota e através de uma ampola isobárica sob N₂, 27,6 mL de *n*-BuLi (40,0 mmol, solução 1,6 M em hexano). Após a adição, deixou-se aquecer a mistura até à temperatura ambiente e ficou em agitação durante 1,5 h. A formação do sal de lítio foi indicada pela modificação da cor da solução, de incolor, para amarela. A mistura foi novamente arrefecida a -20 °C e foram adicionados 5,7 mL de cloreto de trimetilsilano ((CH₃)₃SiCl) (44,4 mmol, 4,824 g), gota-a-gota, através duma seringa. Após agitação durante uma hora, adicionaram-se cerca de 50 mL de água destilada. Separaram-se as fases e a fase aquosa foi extraída várias vezes com éter dietílico. Os extratos orgânicos foram secos com MgSO₄ anidro, o exsiccante foi filtrado e o solvente foi removido por destilação. O produto foi utilizado sem outra purificação.

2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9)



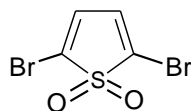
Foi obtido através do composto 2-(trimetilsilil)tiofeno (8), repetindo o método de preparação deste. A formação do sal de lítio foi indicada pela modificação da cor da solução para cor de laranja. Obteve-se um sólido cristalino cor de rosa. Rendimento = 69 %. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 7,40 (2H, s); 0,41 (18 H, s). Análise elementar: Cal. C₁₀H₂₀SSi₂: C: 52,56 %; H: 8,82 %; S: 14,03 %. Exp. C: 52,32 %; H: 8,81 %; S: 12,41 %.

2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10)



Dissolveram-se 3,000 g (13,1 mmol) de 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9) em 257 mL de CH₂Cl₂. Adicionaram-se 6,663 g (32,8 mmol) de ácido *meta*-cloroperbenzóico à temperatura ambiente e deixou-se a reação prosseguir durante cerca de 24 horas. Adicionaram-se 7,7 mL de uma solução diluída de NaOH (a 10 %) (para neutralização do ácido *meta*-cloroperbenzóico formado e do ácido *meta*-cloroperbenzóico não reagido). Separaram-se as fases e a fase orgânica foi lavada várias vezes com água destilada até o pH da fase aquosa ser neutro e depois foi seca com MgSO₄ anidro. Após filtração do exsiccante e evaporação do solvente a baixa pressão, obteve-se um sólido branco que se recristalizou de *n*-hexano. Rendimento = 84 %. RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 6,70 (2H, s); 0,21 (18H, s). Análise elementar: Cal. C₁₀H₂₀SSi₂O₂: C: 46,11 %; H: 7,75 %; S: 12,31 %. Exp. C: 45,38 %; H: 7,32 %; S: 11,74 %.

2;5-dibromotiofeno-S;S-dióxido (11)



Preparou-se-se uma solução de 1,340 g (5,14 mmol) de 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10) e 3,000 g (15,4 mmol) de tetrafluorborato de prata (AgBF_4) em 12 mL de CH_2Cl_2 , a 0 °C, e adicionaram-se, na ausência de luz e sob agitação, 0,53 mL (10,3 mmol) de Br_2 . A reação prosseguiu durante hora e meia e adicionou uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para eliminar o Br_2 não reagido. O reagente AgBF_4 foi separado por filtração da mistura e lavado com CH_2Cl_2 para extração de produto adsorvido. Separaram-se as fases do filtrado e a fase aquosa foi extraída com CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi lavada com salmoura e seca com MgSO_4 anidro. Após filtração e evaporação do solvente obteve-se um sólido acastanhado. O produto foi purificado por coluna de cromatografia n-hexano:acetato de etilo (6:4, v/v) como eluente. Rendimento = 15 %. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 6,88 (s). Análise elementar: Cal. $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$: C: 17,54 %; H: 0,74 %; S: 11,70 %. Exp. C: 17,27 %; H: 0,47 %; S: 9,07 %.

SM3 (12)

A uma solução de 2,5-dibromotiofeno-S,S-dióxido (0,190 g; 0,68 mmol) (11) em 7 mL de THF, previamente seco e destilado, adicionaram-se 1,440 g (1,7 mmol) de 3-([6-(5-tributylestaniltiofen-2-il)hexil]oxi)metil-3-metiloxetano (3). A mistura foi desarejada através de ciclos de congelação/vácuo (três ciclos) e foi transferida sob atmosfera de N_2 para uma *Schlenk* que continha 4,83 mg de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. A mistura ficou em agitação, em atmosfera de N_2 , durante 48 h, a 70 °C. Após este período, deixou-se arrefecer e a mistura foi precipitada em *n*-hexano. Filtrou-se o sólido obtido e este foi lavado com *n*-hexano e MeOH arrefecidos alternadamente, por duas vezes. Obtiveram-se 0,343 g de produto (sólido vermelho escuro). Rendimento = 63 %. RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7,52 (2H, d, $J=4,2$ Hz); 7,11 (2H, d, $J=4$ Hz); 6,72 (2H, d, $J=3,6$ Hz); 6,69 (2H, s); 4,51 (4H, d, $J=5,7$ Hz); 4,35 (4H, d, $J=5,7$ Hz); 3,47 (8H, t, $J=4,7$ Hz); 2,81 (4H; t, $J=7,4$ Hz); 1,72-1,58 (8H, m); 1,43-1,41 (8H, m); 1,31 (6H, s); RMN- ^{13}C : δ (ppm): 147,54; 141,20; 136,04; 134,10; 129,22; 128,36; 125,64; 125,22; 124,56; 118,05; 80,60; 76,46; 71,86; 40,29; 31,81; 30,53; 29,79; 29,19; 26,25; 21,74. Análise elementar: Calc. $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{S}_5$: C: 62,04 %; H: 6,45 %; S: 19,72 %. Exp. C:

_____ *Apêndice 1: Síntese das Moléculas Pequenas e compostos intermediários:*
Parte Experimental

59,39 %; H: 6,39 %; S: 17,34 % (calculada para $C_{42}H_{52}O_6S_5 \cdot 2H_2O$: C: 59,40 %; H: 6,65 %; S: 18,86 %).

Apêndice 2: Espectros de RMN

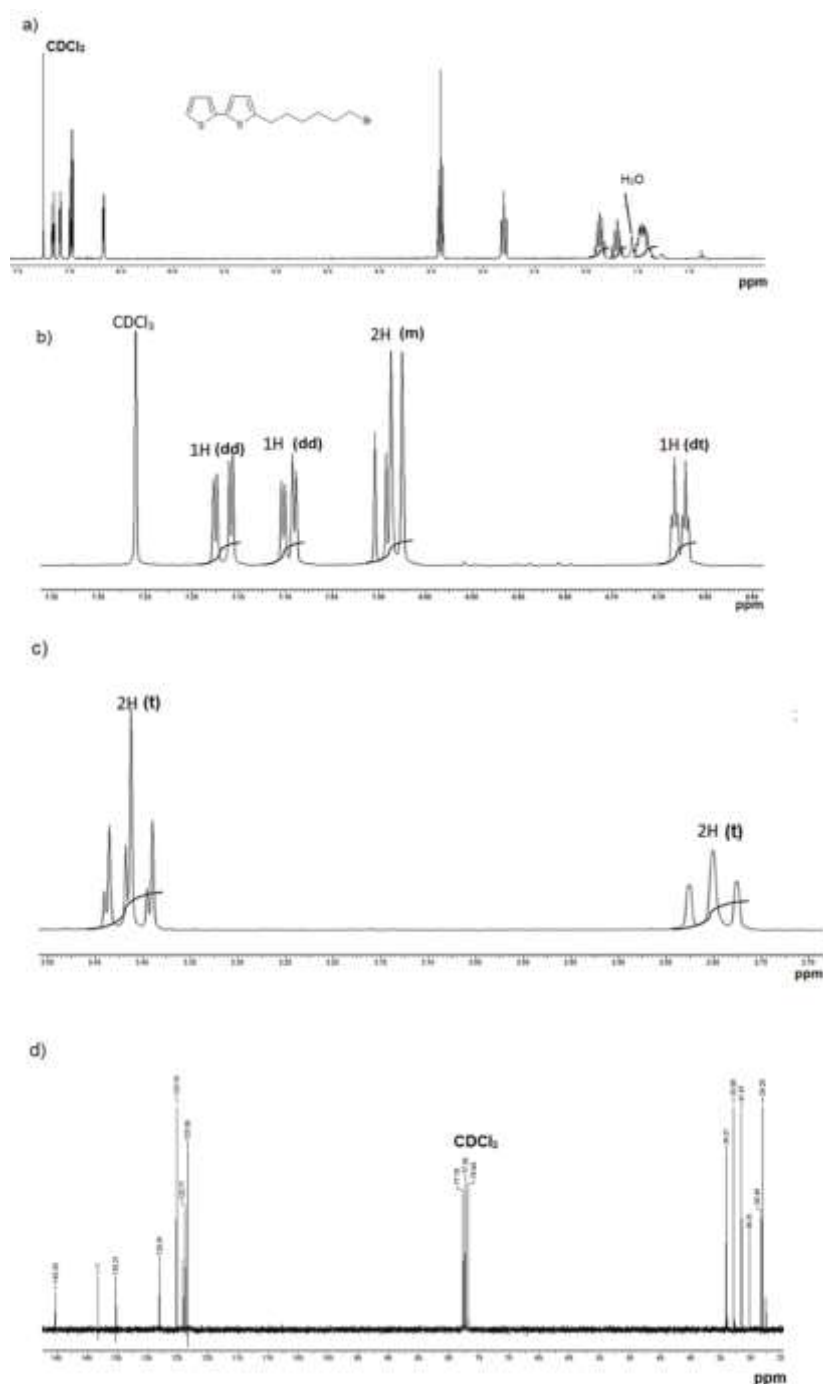
A 2.1 Espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C de 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1) e de 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2)

Figura A 2.0.1 - Espectros para o composto 5-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (1), em CDCl₃. a) RMN-¹H (300 MHz) - espectro integral; b) RMN-¹H – 7,35-6,60 ppm; c) RMN-¹H – 3,50-2,70 ppm (a 3,41 ppm observa-se um sinal tripleto adicional atribuído a resíduos de 1,6-dibromohexano não removido completamente na destilação) e d) RMN-¹³C (75 MHz).

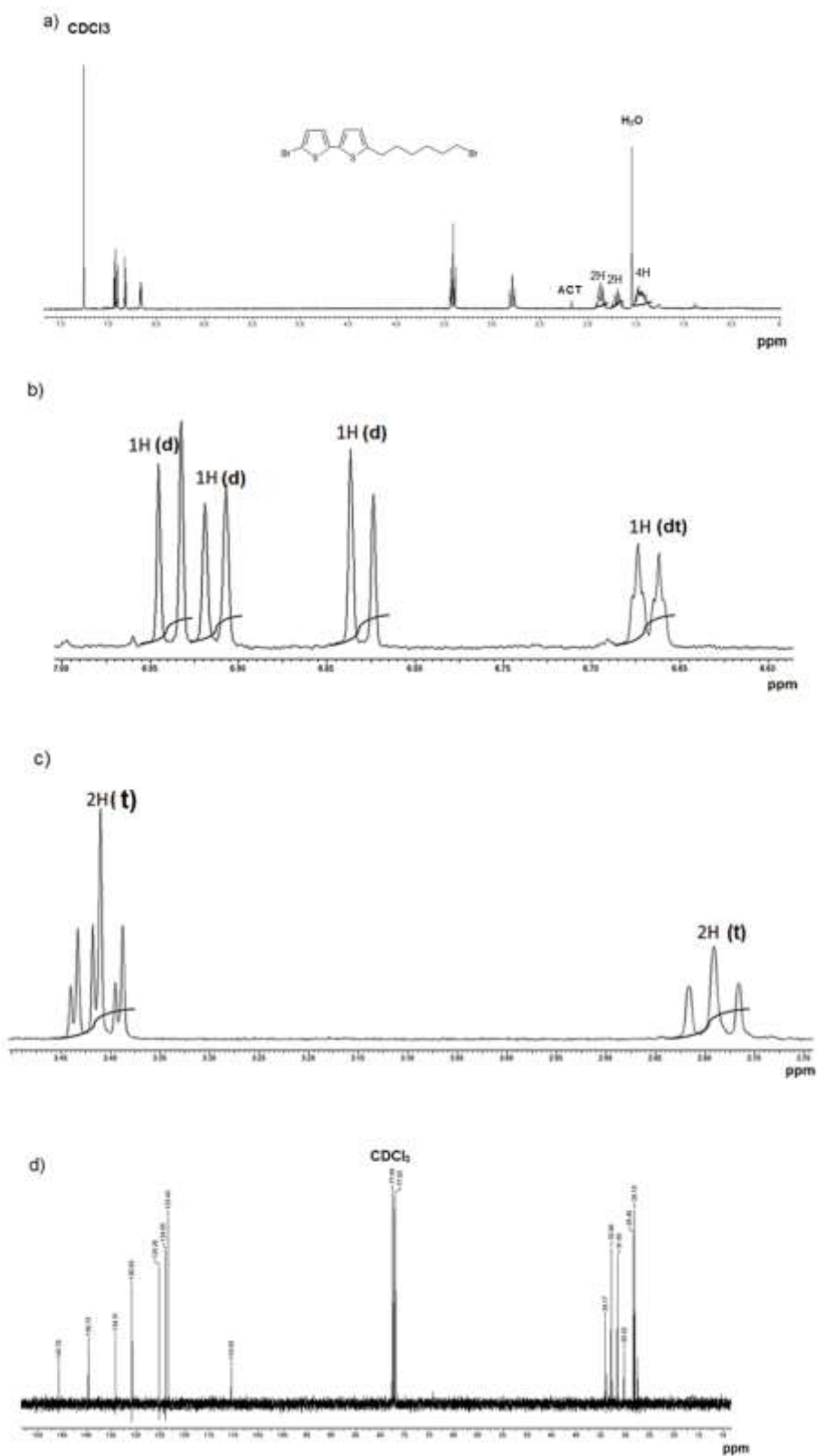


Figura A 2.0.2. - Espectros para o composto 5-bromo-5'-(6-bromohexil)-2,2'-bitiofeno (2), em CDCl_3 . a) RMN- ^1H (300 MHz)- espectro integral; b) RMN- ^1H – parte 7,00-6,63 ppm, atribuída à região aromática do composto; c) RMN- ^1H – parte 3,45-2,70 ppm (a 3,42 ppm observa-se um sinal tripleto adicional atribuído a resíduos de 1,6-dibromohexano não removido completamente na destilação) e d) RMN- ^{13}C (75 MHz).

A 2.2 Espectros de RMN-¹H do 3-([6-(5-tributilestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (6)

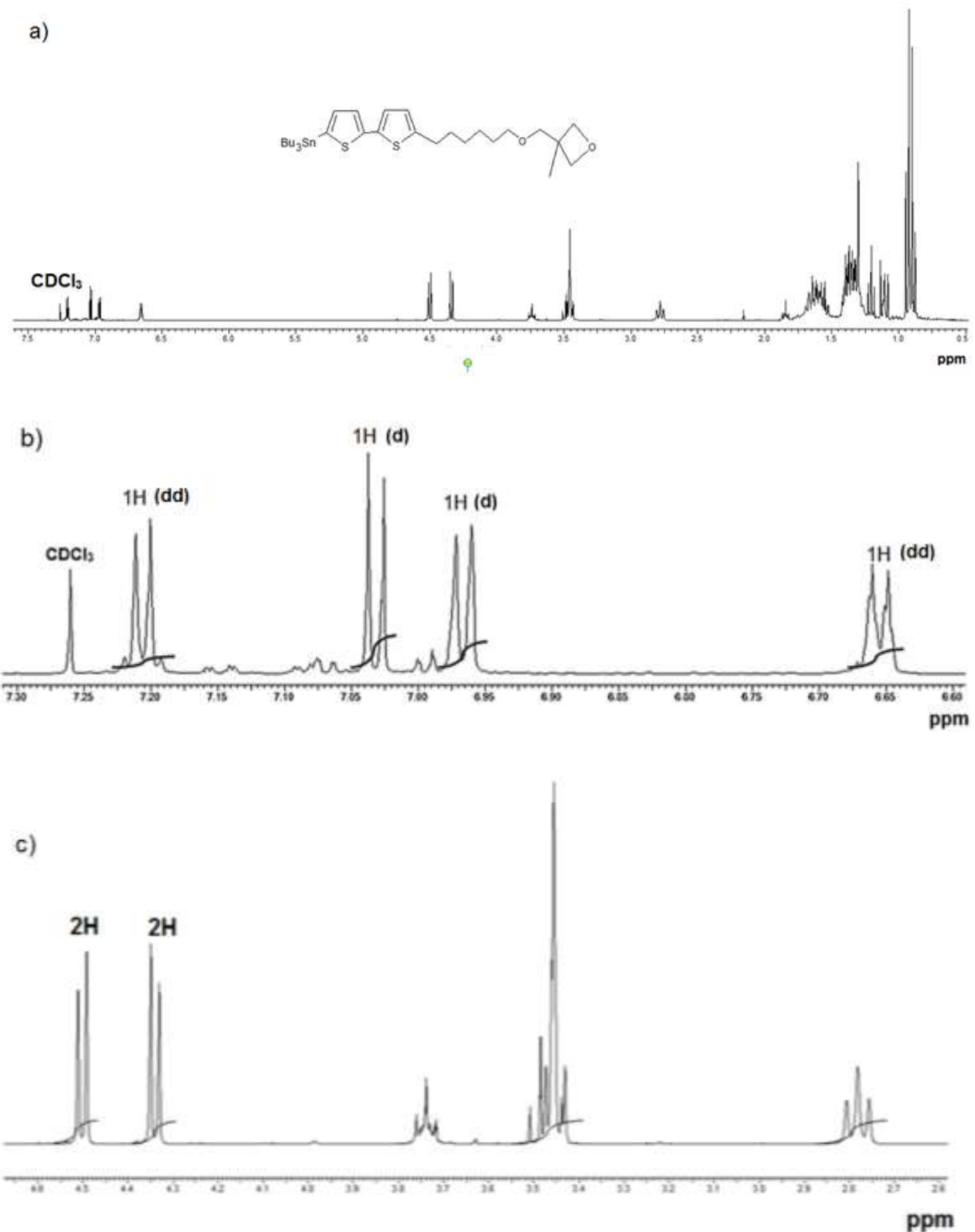


Figura A 2.0.3 – Espectros para o composto 3-([6-(5-tributilestaniltiofeno-2-il)hexil]oxi)metil)-3-metiloxetano (6), em CDCl₃. a) RMN-¹H - espectro integral (300 MHz); b) RMN-¹H – parte do espectro atribuída à região aromática do composto e c) RMN-¹H – parte 4,60-2,60 ppm atribuída ao anel oxetano.

A 2.3 Espectros de RMN-1H dos compostos 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9) e 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10)

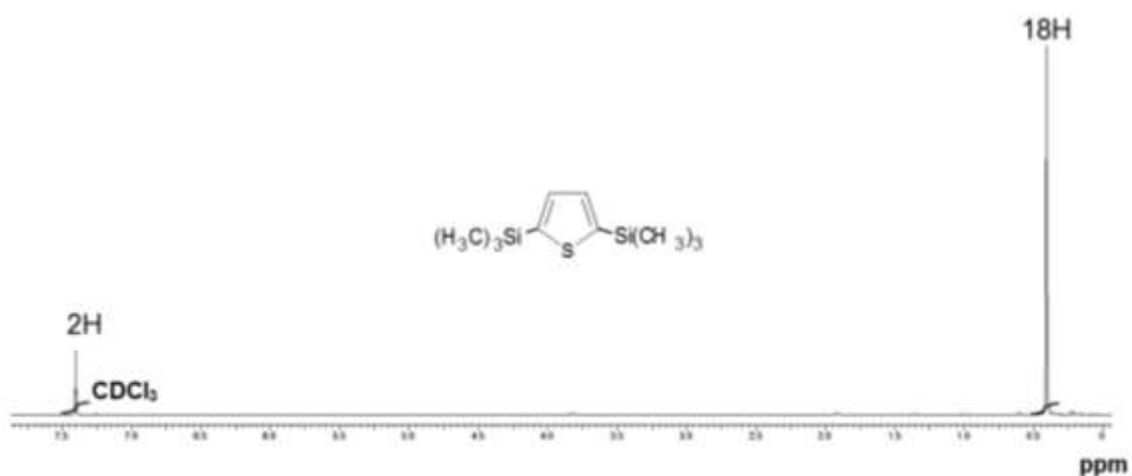


Figura A 2.0.4 – Espectro de RMN-¹H (300 MHz) para o composto 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno (9); em CDCl₃.

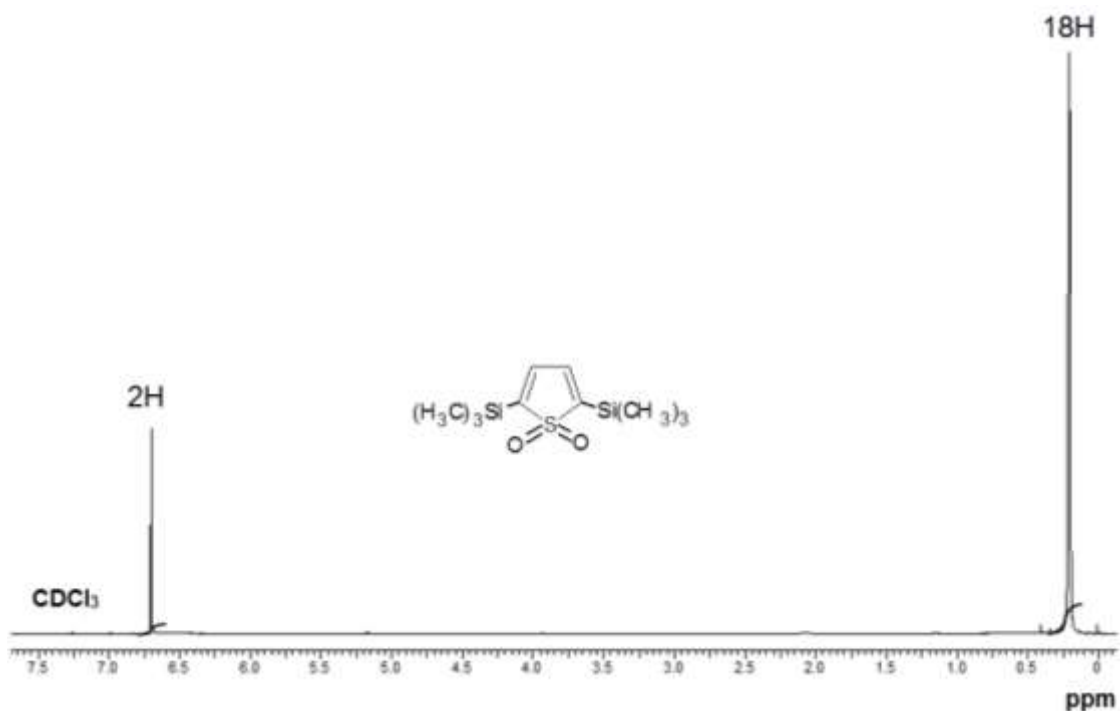


Figura A 2.0.5 – Espectro de RMN-¹H (300 MHz) para o composto 2,5-bis(trimetilsilil)tiofeno-S,S-dióxido (10), em CDCl₃.

