

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALFREDO LEITHOLD NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO
DICETOPIRROLOPIRROL PARA APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2019

ALFREDO LEITHOLD NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO
DICETOPIRROLOPIRROL PARA APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de “Mestre em Química” do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues

**CURITIBA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Leithold Neto, Alfredo

Síntese e caracterização de compostos derivados do dicetopirrololpirrol para aplicações em optoeletrônica / Alfredo Leithold Neto.-- 2019.

1 arquivo de texto : PDF ; 4,13 MB

Disponível em wide web word

Texto em português, com resumo em inglês Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2019.

Bibliografia: p. 82-87

1. Química - Dissertações. 2. Optoeletrônica. 3. Polímeros. 4. Células fotovoltaicas. 5. Físico-química. I. Rodrigues, Paula Cristina, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química, inst. III. Título.

CDD: 540

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 018

A Dissertação de Mestrado intitulada SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO DICETOPIRROLOPIRROL PARA APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Alfredo Leithold Neto**, no dia 22 de março de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Físico-Química, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Paula Cristina Rodrigues - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Edna Regina Spada – IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Cristiane Pilissão – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 22 de março de 2019.

A toda a minha família que mesmo nos momentos de maior escuridão, foram luz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Silmara, que me deu apoio nos momentos que pensei em desistir e sempre esteve ao meu lado, independente dos obstáculos e dificuldades que se apresentassem a mim.

Agradeço a minha madrinha Gisele, que sempre me incentivou a continuar lutando, apesar das intempéries no caminho.

Às minhas irmãs Juliana e Elisa, que me são um exemplo de dedicação e esforço. À minha afilhada e ao meu sobrinho (Eduarda e Fernando), por trazer alegria inerente a todas as crianças.

À todos os meus amigos que me acompanharam nesta luta, e aqui, me sinto obrigado a citar alguns nomes, pois foram essenciais nesta jornada: Amanda, Monike, Víncius, Luís Guilherme, Aguinaldo, Lucas L., Eduardo, Renata, Cristiano Knoll e Henrique Almansa.

Agradeço à Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues, pela orientação, a qual eu não tenho nem palavras para descrever, tamanha foi sua dedicação e esforço. Agradeço aos “puxões de orelha”, pois estes me impulsionaram a seguir em frente.

À Profa Dra Andreia G. Macedo (DAFIS – UTFPR), pelo auxílio na caracterização fotovoltaica e pela montagem do dispositivo bicamada.

Ao Grupo de Polímeros Professor Bernhard Gross, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP). Em especial ao Prof. Dr. Gregório Faria, pela oportunidade, e a Doutoranda Mariana Pereira, pelo acompanhamento no laboratório e na montagem das células solares.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Lucas Scalon, pela paciência, conhecimento e resultados compartilhados, lidando com as intempéries que passamos ao longo destes dois anos com compostos que não solubilizavam.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela formação e oportunidade de realizar o mestrado, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR pela disponibilidade dos equipamentos.

Por fim, agradeço a todos os professores com que tive o prazer de conviver durante o mestrado, que compartilharam seu conhecimento e suas experiências, seja em sala de aula ou nos conteúdos relacionados ao meu trabalho.

Good game, well played!

“Transportai um punhado de terra todos os dias e fareis uma montanha. ”

Confúcio

RESUMO

LEITHOLD NETO, Alfredo. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DO DICETOPIRROLOPIRROL PARA APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**. Dissertação de mestrado –Mestrado, Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O interesse no desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados em células fotovoltaicas é crescente no cenário científico, devido a necessidade da substituição das matrizes energéticas derivadas do petróleo por fontes de energia renováveis. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm se destacado na comunidade científica devido a possibilidade de fabricação de células solares flexíveis e de baixo custo, principalmente pela produção via técnicas baratas e rápidas (como impressão jato de tinta). Vários estudos têm como objetivo aprimorar os valores de eficiência desses dispositivos, buscando a síntese de novos materiais e novas formas de processamento. Entre os materiais que estão sendo desenvolvidos para essa aplicação os compostos derivados do dicetopirrolopirrol (DPP) ocupam um lugar de destaque, sendo amplamente empregados como “blocos” deficientes de elétrons na síntese de moléculas ou copolímeros do tipo doador – aceitador (D-A). Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados derivados do DPP, visando a aplicação destes compostos em células solares orgânicas. Estudos preliminares utilizando o 2,5-dihexil-3,6-bis(5''-hexil-[2,2':5',2''-tertiofeno]-5-il)pirrolo-[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_3Th) como camada ativa em uma célula solar bicamada com a configuração ITO/PEDOT:PSS/DPP_3Th:C₇₀/Al apresentaram uma eficiência de cerca de 1% e um potencial de circuito aberto de 0,72 V e uma corrente de curto circuito de 2,4 mA cm⁻², indicando que os resultados obtidos são promissores.

Palavras-chave: DPP; Optoeletrônica; Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos; Polímeros Conjugados.

ABSTRACT

LEITHOLD NETO, Alfredo. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DERIVED COMPOUNDS OF DIKETOPYRROLOPYRROLE FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS.** Master's degree Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2019.

The interest in the development of new materials that can be used in photovoltaic cells is increasing in the scientific scenario, due to the need to replace the energy matrixes derived from petroleum by renewable and clean energy sources of easy production. Organic photovoltaic devices have stood out in the scientific community due to the possibility of manufacturing flexible solar cells of low cost of manufacture, mainly due to the possibility of production via printing techniques. Several studies aim to improve the efficiency values of these devices, seeking the synthesis of new materials and new forms of processing. Among the materials being developed for this application, the diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives occupy a prominent position, being widely used as electron deficient "blocks" in the synthesis of molecules or polymers of the donor-acceptor (D - A) type. In this work DPP derivatives were synthesized and characterized, aiming the application of these compounds in organic solar cells. Preliminary studies using 2,5-dihexyl-3,6-bis(5"-hexyl- [2,2': 5',2"-thothiophene]-5-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H, 5H)-dione (DPP_3Th) as an active layer in a bilayer solar cell having the ITO / PEDOT: PSS / DPP_3Th: C70 / Al configuration showed an efficiency of about 1% and an open circuit potential of 0,72 V, and a short-circuit current of 2,4 mA cm⁻², indicating that the results obtained are promising.

Keywords: DPP; Optoelectronics; Organic Photovoltaic Devices; Conjugated Polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Crescimento da geração de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis.	19
Figura 2: Valores de eficiência de conversão certificados pela NREL.	19
Figura 3: Valores de eficiência de conversão certificados pela NREL relativos as tecnologias consideradas emergentes (células solares orgânicas e multicamadas – tandem- e baseadas em quantum dots).	20
Figura 4: Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de Al e os buracos no eletrodo de ITO. Φ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP: potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida.	21
Figura 5: Evolução da eficiência das células solares orgânicas constituídas por um polímero conjugado entre 2005 e 2017. Os valores representam os recordes de eficiência (η) obtidos em dispositivos certificados.	22
Figura 6: a) Células fotovoltaicas poliméricas preparadas através do processo “roll-to-roll” a partir da solução contendo um polímero conjugado e PCBM e b) fotografia de um equipamento de impressão por rolo, imprimindo células solares flexíveis.	23
Figura 7: Esquema da ligação dupla entre dois carbonos com os orbitais.	24
Figura 8: Esquema de formação dos orbitais ligantes e antiligantes moleculares.	25
Figura 9: Combinação linear dos orbitais moleculares e a formação de bandas.	25
Figura 10: Exemplo de alguns polímeros conjugados estudados, sendo eles: a) PCDTBT, b) P3HT, c) PCPDTBT, d) PTB7.	26
Figura 11: Esquema das interações entre os orbitais moleculares das unidades doadoras (D) e aceitadoras (A), as quais permitem a formação de uma espécie D-A que possui um baixo valor de E_g	27
Figura 12: Esquema da formação de cargas parciais e planarização da estrutura em um copolímero doador aceitador.	28
Figura 13: Distribuição da densidade de carga de um trímero de fluoreno-benzotiadiazol no estado fundamental - HOMO, (a) e no primeiro estado excitado LUMO, (b). As setas em amarelo representam a orientação do momento de dipolo no plano cartesiano.	29
Figura 14: Unidades doadoras e aceitadoras presentes em copolímeros do tipo doador-aceitador. Na imagem temos as unidades doadoras tiofeno (a), tieno [3,2- b]tiofeno (b), ciclopentaditiofeno (c), fluoreno (d) e carbazol (e) e as unidades aceitadoras: dicetopirrolopirrol (f), tiofenopirrol (g), benzotriazol (h) e benzotiadiazol (i).	30

Figura 15: Comparação entre os espectros de absorção do PBDTT-DPP e do P3HT com o espectro de emissão solar (a). Estrutura do copolímero PBDTT-DPP (b).....	32
Figura 16: Estrutura química do dicetopirrolpirrol.....	33
Figura 17: Rota succínica para a síntese do DPP.....	34
Figura 18: Estruturas do PDPPTPT (a) e do DPPTT (b).....	35
Figura 19: Esquema de montagem de uma célula solar e as estruturas químicas do PEDOT:PSS e do [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester.....	38
Figura 20: Estrutura de uma rede de percolação de elétrons e buracos (a) e imagem tomográfica de uma mistura P3HT:PCBM (b).....	39
Figura 21: Esquema dos processos que ocorrem em um dispositivo fotovoltaico.....	40
Figura 22: Esquema simplificado do que ocorre nos eletrodos e no semicondutor durante a realização da curva V versus J.....	41
Figura 23: Esquema simplificado de um gráfico de densidade de corrente por tensão J.....	42
Figura 24: Fenômeno da fluorescência apresentado por algumas moléculas aromáticas.....	44
Figura 25: Esquema simplificado dos estados eletrônicos envolvidos na fluorescência (a) e na fosforescência (b).....	45
Figura 26: Diagrama de Jablonski, representam os processos de absorção e emissão radiativa.....	45
Figura 27: Espectros de absorção e emissão do perileno em solução (a) e esquema representando as transições observadas (b).....	46
Figura 28: Tipos de agregados formados.....	47
Figura 29: Moléculas de DPP empilhadas na conformação cabeça-cauda.....	48
Figura 30: Derivados de DPP com diferentes tipos de empilhamentos.....	48
Figura 31: Representação esquemática da reação de alquilação do DPP.....	50
Figura 32: Representação esquemática da reação da halogenação do DPP_Th.....	52
Figura 33: Representação esquemática da síntese do DPP_3Th.....	53
Figura 34: Representação esquemática da reação de síntese do poli-DPP_3Th.....	54
Figura 35: Representação esquemática da alquilação e halogenação do DPP.....	59
Figura 36: Representação do mecanismo proposto para a reação de alquilação do DPP.....	60
Figura 37: Representação do mecanismo proposto para a reação de halogenação do DPP_Th.....	61
Figura 38: Representação do ciclo catalítico do acoplamento de Suzuki.....	62
Figura 39: Representação do ciclo catalítico de Suzuki proposto para a reação de polimerização do Poli-DPP_3Th.....	62
Figura 40: Representação esquemática da reação de síntese do DPP_Th_Ph (a), DPP_3Th (b) Poli-DPP_3Th (c).....	63
Figura 41: Espectro de infravermelho dos derivados de DPP sintetizados.....	65

Figura 42: Espectro de ^1H RMN do DPP_Th.....	67
Figura 43: Espectro de ^1H RMN do DPP_Th_Br.	68
Figura 44: Espectro de ^1H RMN do DPP_3Th.....	69
Figura 45: Espectro de absorção na região do ultravioleta-vísivel ($C = 0,01 \text{ mg/mL}$)	71
Figura 46: Espectros de absorção dos derivados do DPP em diferentes concentrações. DPP_Th (a), DPP_Th_Br (b) e DPP_3Th (c).	72
Figura 47: Espectro de absorção normalizado para a solução concentrada e diluída do DPP_3Th.....	74
Figura 48: Espectros de absorção no ultravioleta visível de filmes e soluções dos derivados do DPP.	75
Figura 49: Espectros de absorção na região do ultravioleta visível do pDPP_3Th em solução. Ambos os espectros foram obtidos somente com a parte sobrenadante da solução.	78
Figura 50: Comparação entre os espectros de absorção UV-Vis do DPP_Th, DPP_3Th e pDPP_3Th.	79
Figura 51: Espectros de emissão e absorção do DPP_Th (a), DPP_Th_Br (b) e DPP_3Th (c). ($C=0,004 \text{ mg mL}^{-1}$).....	80
Figura 52: Esquema das transições envolvidas nos processos de absorção e emissão de fluorescência. S_n : nível eletrônico n ; ν_n : nível vibracional n	81
Figura 53: Espectro de emissão com diferentes excitações para o DPP_Th* (a), DPP_Th_Br* (b), DPP_3Th* (c) e pDPP_3Th (d). * $C = 0,0080 \text{ mg mL}^{-1}$	82
Figura 54: Efeito da concentração da solução no espectro de emissão de fluorescência dos derivados de DPP. DPP_Th (a); DPP_3Th (b). $\lambda_{\text{exc}} = 612 \text{ nm}$	84
Figura 55: Voltamogramas cíclicos do DPP_Th e do DPP_3Th. Eletrólito de suporte: hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (NBu ₄ PF ₆) 0,1 mol/L em acetonitrila. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$	86
Figura 56: Mecanismo proposto para a formação de pólarons no DPP_Th e no DPP_3Th.	87
Figura 57: Representação esquemática do diagrama de energia do dispositivo construído na configuração de heterojunção volumétrica (no dispositivo bicamada foi utilizado C ₇₀ no lugar do PC ₇₁ BM. C ₇₀ : HOMO = -6,2 eV e LUMO = -4,6 eV).....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de copolímeros D-A e valores de energia dos orbitais de fronteira.	31
Tabela 2: Copolímeros derivados do DPP utilizados em células solares.	36
Tabela 3: Células solares poliméricas utilizando DPP como camada ativa.	43
Tabela 4. Atribuição das absorções características dos compostos DPP_Th, DPP_Th_Br e DPP_3Th.	65
Tabela 5: Atribuição dos sinais observados no espectro de ¹ H RMN para o DPP_Th.	67
Tabela 6: Atribuição dos sinais observados no espectro de ¹ H RMN para o DPP_Th_Br.	68
Tabela 7: Atribuição dos sinais observados no espectro de ¹ H RMN para o DPP_3Th.	69
Tabela 8: Comparação dos comprimentos de onda da transição interna de carga nos espectros dos filmes e das soluções.	76
Tabela 9: Transições assinaladas a partir dos espectros de emissão de fluorescência dos compostos sintetizados.	82
Tabela 10: Níveis de energia para dos orbitais de fronteira do DPP_Th e DPP_3Th.	88
Tabela 11: Parâmetros dos dispositivos construídos.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
BHJ	Heterojunção em Volume (<i>Bulk Heterojunction</i>)
C	Concentração
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DPP	Dicetopirrolopirrol
DPP_Th	3,6-ditiofeno-2-il-2,5-di(hexil)-pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona
DPP_Th_Br	3,6-bis(5-bromotiofeno-2-il)-2,5-di(hexil)pirrolo[3,4-c]pirrolo[1,4(2H,5H)-diona
DPP_3Th	2,5-di(hexil)-3,6-bis (5"-hexil-[2,2':5',2"-tertiofeno]-5-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona
E _g	Energia de <i>gap</i>
FF	Fator de Preenchimento
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado
ICT	Transferência Interna de Carga
ITO	Óxido de Estanho e Índio
J _{sc}	Corrente de Curto-Circuito
J-V	Curva corrente vs. tensão
LUMO	Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OFET	Transistor Orgânico de Efeito de Campo
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
OSC	Célula Solar Orgânica
PA	Poliacetileno
PC ₇₁ BM	Ácido metil éster. [6,6]-fenil-C ₇₁ -butírico
PCE	Poder de Conversão Elétrica
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado
PET	Politereftalato de etileno
P _{in}	Potência Incidente
PL	Fluorescência

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S ₀	Estado Singleto Fundamental
S ₁	Primeiro Estado Singleto Excitado
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VC	Voltametria Cíclica
V _{oc}	Potencial de Circuito Aberto
δ	Deformação
η	Poder de Conversão Elétrica
λ _{exc}	Comprimento de onda de excitação
v	Estiramento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
2.1. ENERGIAS RENOVÁVEIS E AS CÉLULAS SOLARES	18
2.2. POLÍMEROS CONJUGADOS	23
2.3. COPOLÍMEROS DO TIPO DOADOR ACEITADOR	27
2.4. 2,5-DIHIIDROPIRROLO[3,4-C]PIRROL-1,4-DIONA (DPP)	33
2.5. PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS DE HETEROJUNÇÃO DE VOLUME.	37
2.6. FOTOFÍSICA DE SISTEMAS CONJUGADOS.....	44
3. OBJETIVO	49
3.1. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	49
4. METODOLOGIA	50
4.1. MATERIAIS.....	50
4.2. SÍNTESE DOS COMPOSTOS:.....	50
4.2.1. Síntese do 2,5-dihexil-3,6-di (tiofen-2-il) pirrolo [3,4-c] pirrol-1,4 (2H,	50
4.2.2. Síntese do 3,6-bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-di-hexilpirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_Th_Br).	51
4.2.3. Síntese do composto 2,5-dihexil-3,6-bis (5"-hexil-[2,2':5',2"-tertiofeno]-5-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_3Th)	52
4.2.4. Síntese do Poli-[3-([2,2'-bitiofen]-5-il)-2,5-dihexil-6-(tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona] (Poli_DPPD_3Th).....	54
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NO TRABALHO.....	55
4.3.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-VIS e de Emissão de Fluorescência.....	55
4.3.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 56	
4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	56
4.3.4. Voltametria Cíclica	56
4.4. MONTAGEM DAS CÉLULAS SOLARES	57
5. RESULTADOS.....	59

5.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	64
5.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ¹ H). 66	
5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.	70
5.4. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA.....	79
5.5. VOLTAMETRIA CÍCLICA	85
5.6. CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS.....	88
6. CONCLUSÃO	92
7. TRABALHOS FUTUROS.....	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXO 1 – Procedimentos e Resultados para o DPP_Th_Br	101
ANEXO 2 - Resultado de RMN Obtido para o pDPP_3Th	103

1. INTRODUÇÃO

Há uma necessidade urgente de substituir a produção de energia por combustíveis fósseis por uma alternativa mais sustentável. Células solares orgânicas e de filmes finos são uma alternativa promissora devido ao baixo “*payback*” (relação entre o investimento inicial e a quantidade de energia captada ao longo da vida útil do sistema) e capacidade de produção em massa. (BERGQVIST et al., 2018)

As células solares têm como função principal converter energia luminosa, oriunda do sol, em energia elétrica. Apesar de várias tecnologias existentes, como as células solares convencionais, quantum dots e perovskita, as células solares orgânicas apresentam diversas vantagens, incluindo: produção através de técnicas de impressão a partir de soluções, menor peso comparadas as células convencionais e produção em massa para cobrir grandes áreas. (YAN et al., 2018)

Entre as estratégias utilizadas para o desenvolvimento das células solares orgânicas, a busca por novos compostos deve levar em consideração os seguintes pontos:

- Possibilidade de modular a estrutura química das moléculas que serão sintetizadas, a fim de alterar os níveis energéticos e, conseqüentemente, o espectro de absorção, para que o mesmo apresente um perfil mais próximo possível do espectro da radiação solar;
- Boa solubilidade em solventes orgânicos;
- Absortividade molar da ordem de $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
- Alta massa molar, no caso da síntese de polímeros;
- Alta mobilidade dos portadores positivos (buracos);
- Estabilidade química.

Para alcançar esses objetivos, uma das estratégias adotadas é a reação de copolimerização entre estruturas doadoras e aceitadoras de elétrons. (ZHOU; YANG; YOU, 2012) Entre as moléculas aceitadoras, destaca-se o dicetopirrolpirrol (DPP), devido a sua natureza rica em elétrons.

Neste trabalho serão apresentadas as principais características, propriedades e metodologias de síntese de derivados do dicetopirrolpirrol, bem como a aplicação em células solares poliméricas.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Energias renováveis e as células solares

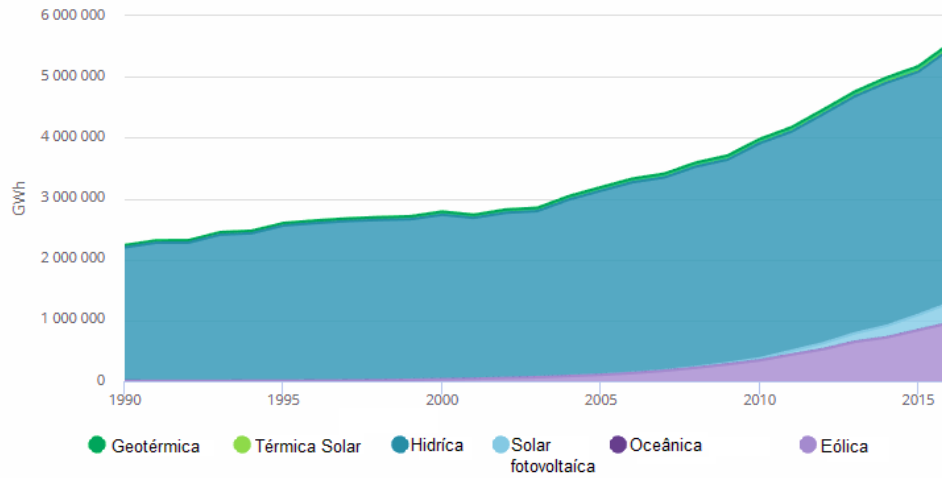
A população mundial vem crescendo ao longo dos anos de maneira gradativa. Em 2018, a população mundial, segundo a Divisão Populacional do Departamento de Economia e Assuntos Sociais das Nações Unidas, chegou a 7,63 bilhões e a previsão para 2040 é que o planeta atinja a marca de 9,21 bilhões de habitantes.

Uma grande parcela desta população reside em centros urbanos. Em 2008, cerca de 50% da população mundial vivia em centros urbanos e a previsão para 2050 é que este percentual atinja 67%. As cidades ocupam aproximadamente 5% da superfície terrestre; porém consomem cerca de 80% dos recursos produzidos mundialmente e conseqüentemente são responsáveis por 80% da emissão de dióxido de carbono. (ROSALES CARREÓN; WORRELL, 2018)

Com o crescente problema gerado pela emissão de dióxido de carbono e gases responsáveis pelo efeito estufa, a procura por fontes de energia renováveis vem ganhando crescente interesse no cenário científico mundial. Isto é notado por um crescente aumento da utilização de fontes de energia renovável nos setores de produção de energia elétrica. A Figura 1 apresenta dados do ano de 2016 sobre a potência de energia elétrica gerada através de diversas fontes, onde é possível observar que a potência gerada pelos sistemas fotovoltaicos apresentou um aumento a partir de 2010.

As pesquisas na área voltam-se então para a busca de novos materiais, que exibam efeito fotovoltaico, e, dentre eles, os polímeros conjugados têm despontado como materiais promissores. Essa nova tecnologia foi apontada pela Agenda Global de Tecnologias Emergentes, realizada pelo Fórum Econômico Mundial em 2013, como uma alternativa de fonte de energia com desenvolvimento sustentável, situando-se entre as 10 principais tendências tecnológicas, mostrando a relevância desta área. O sucesso destes novos materiais é evidenciado pela montagem de empresas utilizando estes materiais. É o caso da infinityPV (<https://infinitypv.com/>), da Solarmer (<http://www.solarmer.com/>) e da Plextronics (<http://www.plextronics.com/>).

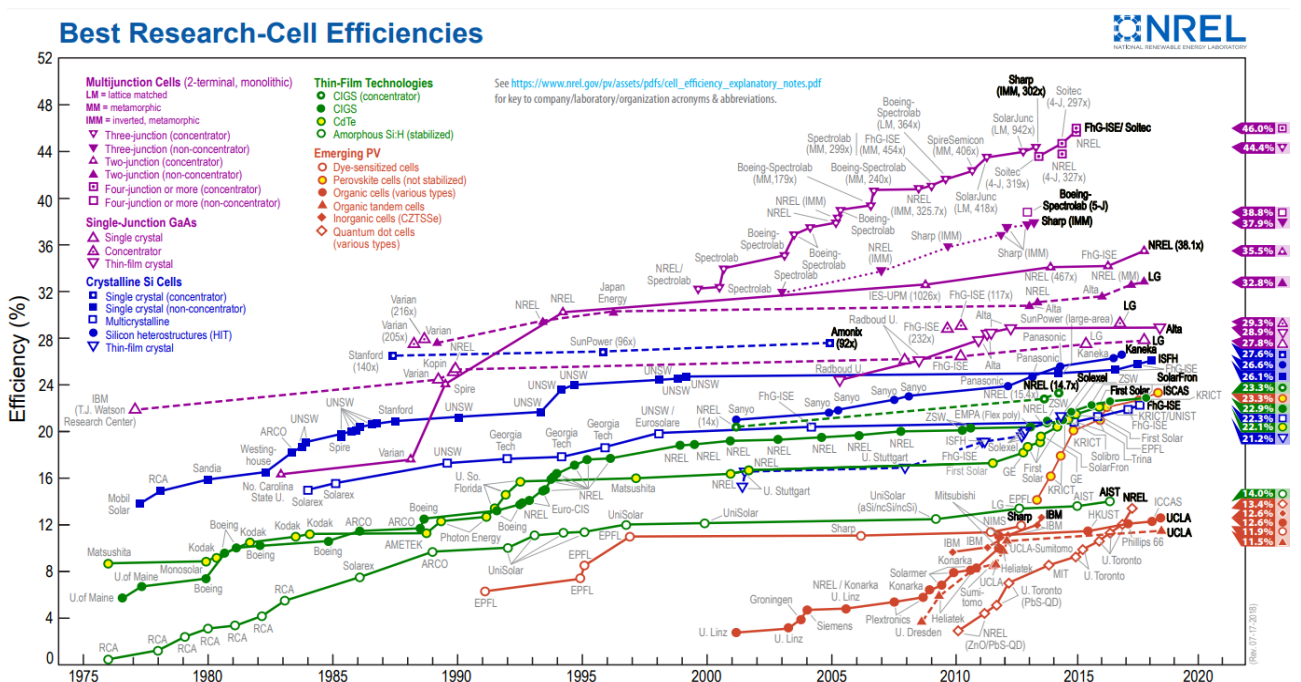
Figura 1: Crescimento da geração de energia elétrica a partir de fontes de energia renováveis.



Fonte: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018.

O avanço da eficiência de conversão de todos os tipos de tecnologias que empregam o efeito fotovoltaico, registrado pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL), órgão administrado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, está representado na Figura 2.

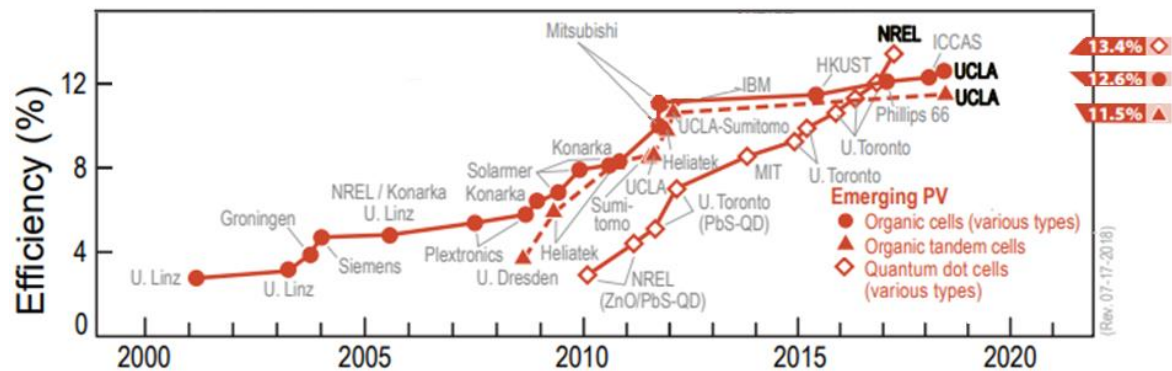
Figura 2: Valores de eficiência de conversão certificados pela NREL.



Fonte: NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2018

Enfatizando-se a tecnologia citada como emergente, na Figura 3 é possível observar com mais clareza o avanço dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos e as universidades e companhias envolvidas no desenvolvimento desta tecnologia.

Figura 3: Valores de eficiência de conversão certificados pela NREL relativos as tecnologias consideradas emergentes (células solares orgânicas e multicamadas – tandem- e baseadas em quantum dots).



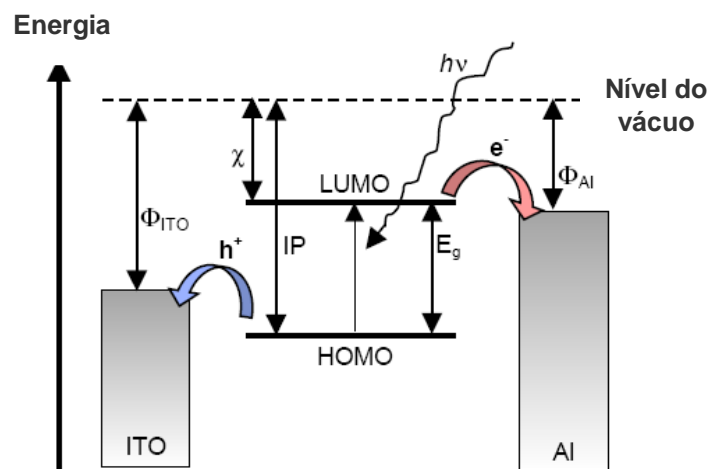
Fonte: NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 2018

O efeito fotovoltaico envolve a geração de pares elétron-buraco e sua subsequente coleta no eletrodo oposto. Em materiais inorgânicos, a absorção do fóton produz cargas livres diretamente, enquanto que nos materiais orgânicos a absorção do fóton gera éxcitons moleculares, formando um par ligado elétron-buraco, representado esquematicamente na Figura 4. (CHIECHI et al., 2013; HU et al., 2017). Esses éxcitons devem dissociar-se em cargas livres para serem transportados ao eletrodo. Esta dissociação ocorre em campos elétricos fortes, normalmente encontrados na interface polímero-metal, mas, o processo mais eficiente é o que envolve transferência de carga com uma molécula hóspede, em geral muito eletronegativa.

A Figura 4 sugere que a preparação de células fotovoltaicas poliméricas requer um polímero capaz de doar elétrons e moléculas capazes de aceitar os portadores de carga negativos. Desta forma cria-se uma heterojunção interna entre o polímero (aceitador de buracos e doador de elétrons) e a molécula (aceitadora de elétrons). Esta heterojunção é formada através da utilização de dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização. Esta diferença de níveis

energéticos favorece a dissociação do éxciton: o elétron poderá ser aceito pela espécie com a maior afinidade eletrônica e o buraco pelo material com o menor potencial de ionização.

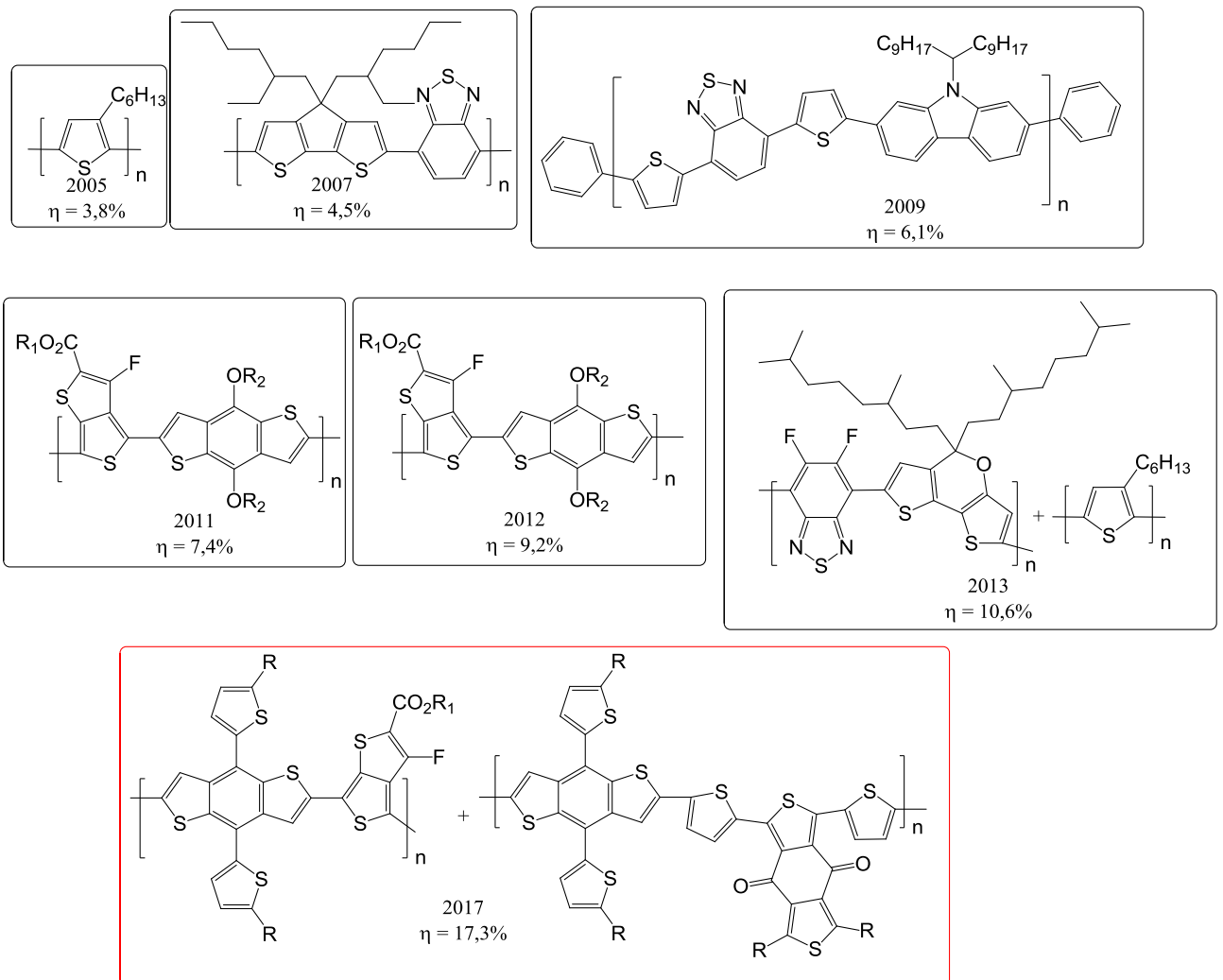
Figura 4: Esquema ilustrativo do funcionamento de uma célula fotovoltaica. Após a irradiação o elétron é promovido ao LUMO, levando a formação de um buraco no HOMO. Os elétrons são coletados no eletrodo de Al e os buracos no eletrodo de ITO. Φ : função trabalho; χ : afinidade eletrônica; IP: potencial de ionização; E_g : energia da banda proibida.



Fonte: O autor

Materiais orgânicos semicondutores, em particular os polímeros, apresentam-se, portanto, como os candidatos naturais para a camada ativa destes dispositivos. Este potencial justifica-se pela combinação das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados com a facilidade de processamento, leveza e possibilidade de fabricação de dispositivos flexíveis. Atualmente, as células solares poliméricas mais eficientes combinam um polímero conjugado com derivados solúveis de fulereno (C_{60} e C_{70}) atingindo uma eficiência de até 17,3%, como representado na Figura 5.

Figura 5: Evolução da eficiência das células solares orgânicas constituídas por um polímero conjugado entre 2005 e 2017. Os valores representam os recordes de eficiência (η) obtidos em dispositivos certificados.



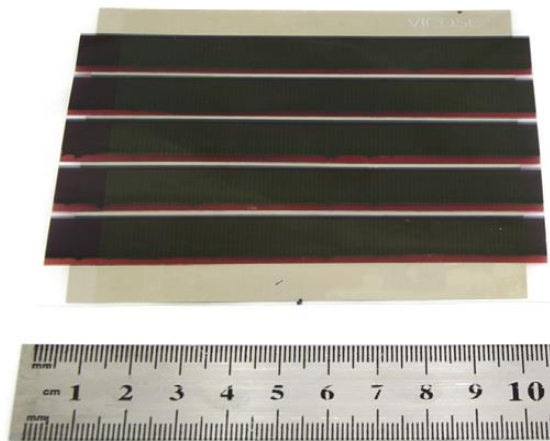
Fonte: Adaptado de CARSTEN et al., 2011; HE et al., 2012; KETTLE et al., 2011; MENG et al., 2018; YOU et al., 2013.

Além do elevado rendimento apresentado, os polímeros conjugados apresentam a possibilidade de processamento através de inúmeras técnicas, como impressão por rolo (ilustrada na Figura 6), impressão por jato de tinta, "spin coating", impressão por doctor blade e evaporação (processo seco). Dispositivos preparados através destas técnicas utilizam uma pequena quantidade de material orgânico, devido ao fato de que a camada ativa é extremamente fina (cerca de 100 nm), o que se torna um ponto positivo em termos de uso de material. Por fim, a possibilidade de modificação da estrutura química permite o controle dos níveis de energia do material, bem como a solubilidade desses compostos nos solventes comumente utilizados na

fabricação dos dispositivos.(JIA et al., 2018; VAK et al., 2016)

Figura 6: a) Células fotovoltaicas poliméricas preparadas através do processo “roll-to-roll” a partir da solução contendo um polímero conjugado e PCBM e b) fotografia de um equipamento de impressão por rolo, imprimindo células solares flexíveis.

(a)



(b)



Fonte: VAK et al., 2016

2.2. Polímeros conjugados

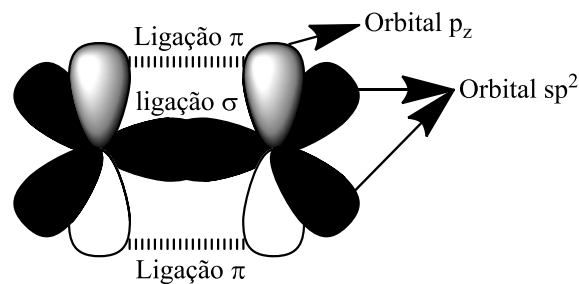
A descoberta dos polímeros condutores modificou o uso tradicional desses materiais na indústria eletrônica, causando nas últimas décadas um interesse significativo, tanto da indústria como na comunidade científica, devido a capacidade dos compostos conjugados apresentarem propriedades mecânicas características dos polímeros aliadas a condutividade de materiais metálicos ou semi-metálicos. (BURA; BLASKOVITS; LECLERC, 2016)

O primeiro polímero condutor descoberto e sintetizado foi o Poliacetileno (PA) em 1974, utilizando catalisadores de Ziegler-Natta. Este composto não apresentou condutividade elétrica em um primeiro momento (era um isolante, como todos os polímeros da época). Porém, em 1977, ao realizar a síntese do PA utilizando uma quantidade não-estequiométrica de um dos reagentes, observou-se que o material obtido apresentava um brilho metálico, característicos dos metais. Ao verificar o

comportamento elétrico desse polímero, uma condutividade elétrica próxima a do cobre foi observada. (H: SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, CK. CHIANG, 1977; HEEGER, ALAN J. ; MACDIARMID, ALAN G. ; SHIRAKAWA, 1974)

A principal característica estrutural desta nova classe de polímeros condutores é a alternância entre ligações simples e duplas (ligações σ e π). A hibridização dos carbonos nesta molécula é muito importante, uma vez que todos os átomos possuem três orbitais atômicos com hibridização sp^2 e um orbital atômico p_z perpendicular ao plano. (MOLITON; HIORNS, 2004) Um esquema de uma dupla ligação entre dois carbonos mostrando os orbitais hibridizados sp^2 e os orbitais p_z está apresentado na Figura 7.

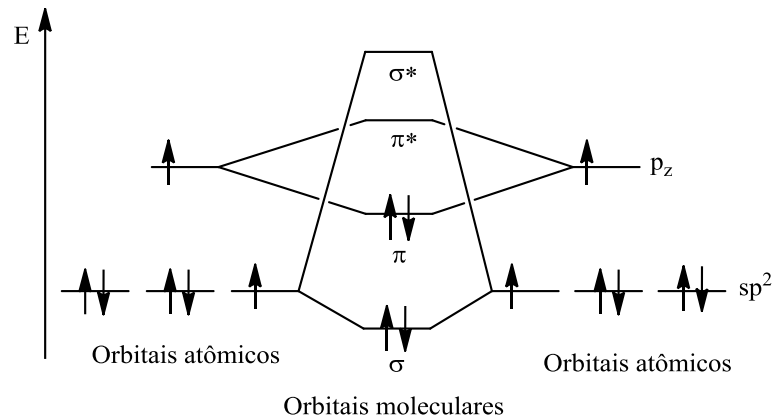
Figura 7: Esquema da ligação dupla entre dois carbonos com os orbitais.



Fonte: O autor.

A sobreposição frontal dos orbitais atômicos sp^2 gera orbitais moleculares σ ligantes e anti-ligantes e a sobreposição lateral dos orbitais p_z , ortogonais ao plano, gera orbitais moleculares π ligantes e anti-ligantes. A diferença de energia entre os orbitais ligante e antiligante σ é maior que a diferença entre os orbitais envolvidos na ligação π . O orbital π ligante é comumente associado ao orbital molecular de mais alta energia ocupado (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e o orbital π antiligante (π^*) é chamado de orbital molecular de mais baixa energia desocupado (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). A diferença energética entre estes orbitais é denominada de gap (ou band-gap). Um esquema da formação desses orbitais está representado na Figura 8. (LI; CHANG; YANG, 2017)

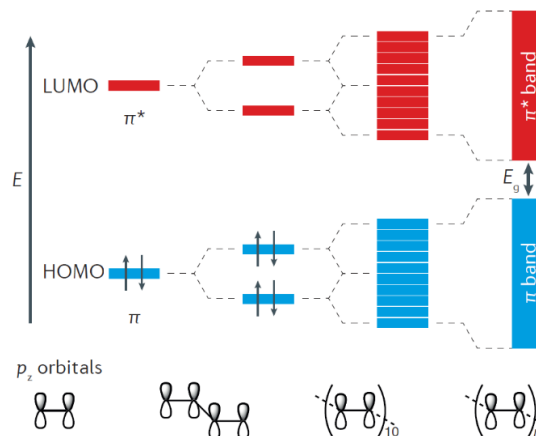
Figura 8: Esquema de formação dos orbitais ligantes e antiligantes moleculares.



Fonte: O autor, baseado ATKINS; JONES, 2012

O estudo da transição HOMO-LUMO para polímeros conjugados é de extrema importância na aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos. Num polímero conjugado, à medida que o número de meros aumenta, cresce a sobreposição dos orbitais moleculares das unidades, até o momento onde não há mais níveis de energia discretos. Neste momento a energia associada a estes orbitais assume um caráter contínuo. Esse caráter contínuo é análogo as bandas de condução e de valência presentes em materiais inorgânicos. (AJAYAGHOSH, 2003) A Figura 9 mostra a propagação da combinação linear dos orbitais moleculares e a formação das bandas análogas aos materiais inorgânicos.

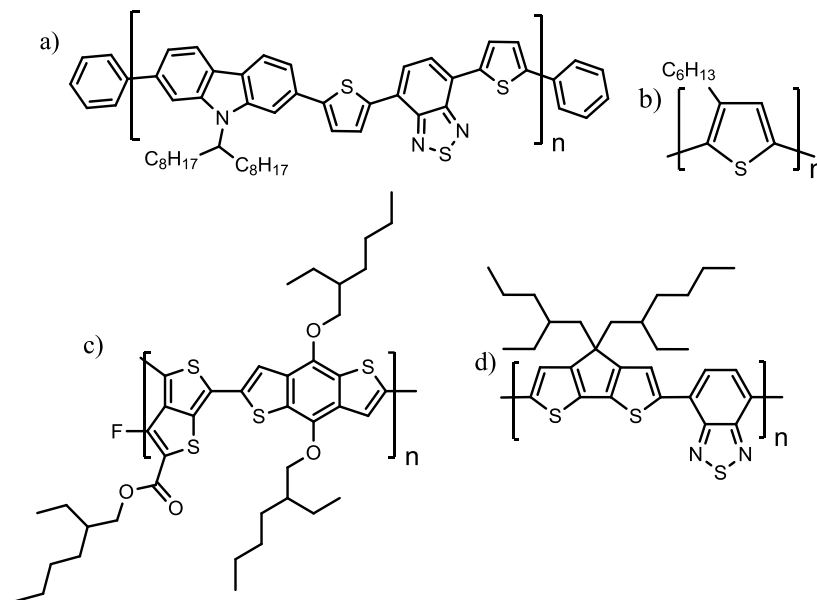
Figura 9: Combinação linear dos orbitais moleculares e a formação de bandas.



Fonte: Li, 2017.

Devido a possibilidade de modificação dos níveis de energia com o aumento do número de meros da cadeia polimérica e da possibilidade de obter diferentes estruturas através da preparação de copolímeros, estudos envolvendo a síntese de novas estruturas poliméricas são reportados na literatura. A Figura 10 apresenta alguns exemplos de estruturas que são amplamente utilizadas no campo da optoeletrônica.

Figura 10: Exemplo de alguns polímeros conjugados estudados, sendo eles: a) PCDTBT, b) P3HT, c) PCPDTBT, d) PTB7.



Fonte: O autor.

Existe uma ampla gama de aplicações para os polímeros conjugados, possibilitando a utilização desses em transistores de efeito de campo (OFET do inglês *organic field effect transistor*), janelas eletrocromáticas, supercapacitores orgânicos, diodos emissores de luz orgânicos (*organic light emitting diodes* – OLED) e por fim, o escopo deste trabalho que são células solares orgânicas.

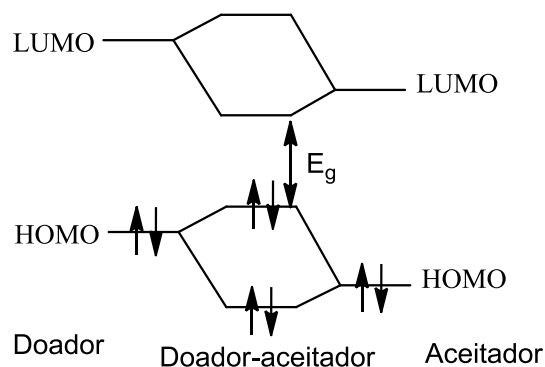
Para se obter um polímero que apresente um bom desempenho em células solares orgânicas é necessário modular sua estrutura química a fim de alterar os níveis energéticos do polímero e conseqüentemente, seu espectro de absorção, para que o mesmo apresente um perfil mais próximo possível do espectro da radiação solar. Outras características que também são necessárias são a boa solubilidade em

solventes orgânicos, absorvidade molar da ordem de 10^5 cm^{-1} , alta massa molar, alta mobilidade dos portadores positivos (buracos) e estabilidade química. Para alcançar este objetivo, uma das estratégias adotadas é a reação de copolimerização entre estruturas doadoras e aceitadoras de elétrons. (CHENG; YANG; HSU, 2009; SWAGER, 2017; ZHOU; YANG; YOU, 2012)

2.3. Copolímeros do tipo doador aceitador

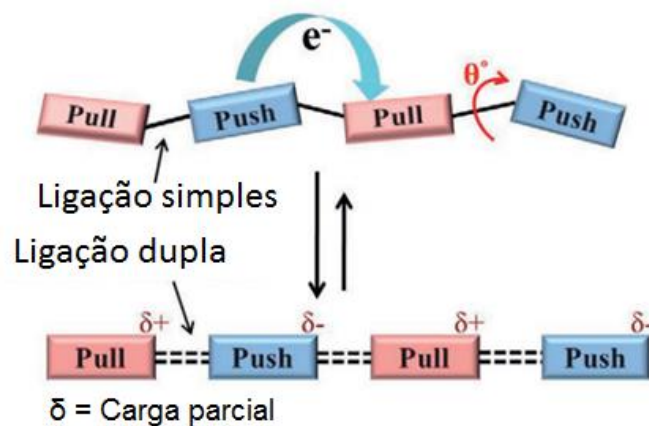
Um copolímero ideal do ponto de vista da construção de moléculas é constituído por uma unidade doadora rica em elétrons (D) e uma aceitadora propícia a receber elétrons (A), ou seja, uma estrutura que apresente um HOMO em alta energia, onde o elétron facilmente se desprende (doador) e uma estrutura com um LUMO estável, onde o elétron tende a ficar (aceitador). Isto é obtido através da combinação dos orbitais das duas unidades, obtendo-se um copolímero, que apresenta um orbital HOMO em alta energia e um orbital LUMO em baixa energia, diminuindo a E_{gap} . A Figura 11 mostra um esquema da combinação dos orbitais HOMO do doador e do aceitador, assim como a combinação dos orbitais LUMO, gerando os novos orbitais de fronteira do copolímero. (CHANDRAN; LEE, 2013; CHENG; YANG; HSU, 2009; KIPPELEN; BRÉDAS, 2009)

Figura 11: Esquema das interações entre os orbitais moleculares das unidades doadoras (D) e aceitadoras (A), as quais permitem a formação de uma espécie D-A que possui um baixo valor de E_g .



A combinação dessas unidades doadoras e aceitadoras gera um copolímero que combina um segmento que tem facilidade em doar elétrons (com características mais nucleofílicas) com um capaz de ganhar elétrons (com características mais eletrofílicas). Isto faz com que a separação de cargas e a formação do par eletrôn-buraco ($h^+ - e^-$) seja facilitado, devido as forças que agem dentro deste polímero (uma espécie de força que “empurra e puxa” elétrons). Este comportamento gera cargas parciais dentro do polímero, as quais estão representadas esquematicamente na Figura 12.

Figura 12: Esquema da formação de cargas parciais e planarização da estrutura em um copolímero doador aceitador.



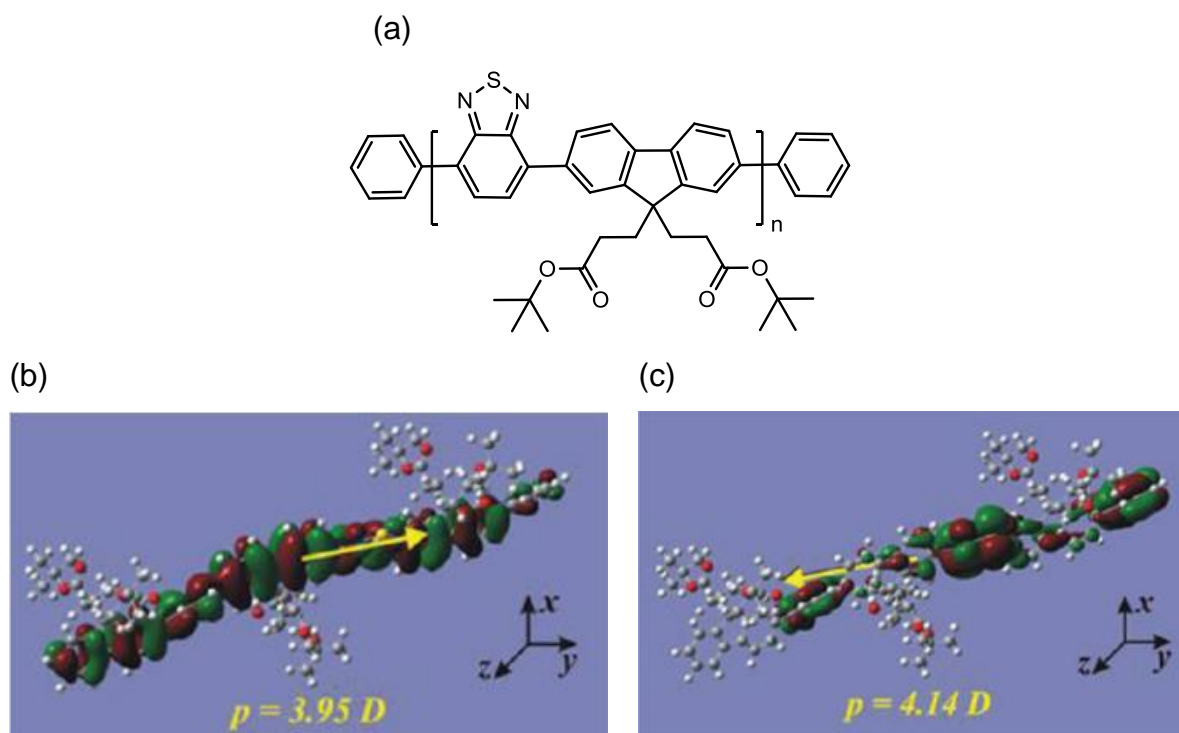
Fonte: SU; LAN; WEI, 2012

A Figura 12 exemplifica o que acontece nos polímeros conjugados quando ocorre um processo de excitação, levando a formação de cargas parciais, além da modificação das estruturas aromáticas dos cromóforos, de estruturas benzenóides para quinoidais, o que planariza o copolímero como um todo. (CHENG; YANG; HSU, 2009; ZHANG; WANG, 2012)

Estudos teóricos sobre a estrutura eletrônica de copolímeros D-A, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), corroboram com a formação de cargas parciais e planarização da estrutura no estado excitado, conforme citado anteriormente. Segundo Rodrigues et al, copolímeros contendo unidades de fluoreno (D) e benzotiadiazol (A) apresentam no estado excitado uma localização de cargas, conforme é possível observar na Figura 13. No estado fundamental, o copolímero,

representado por um trímero, apresenta uma delocalização de cargas por toda a cadeia (Fig. 13, b). Quando ocorre uma transição eletrônica do tipo HOMO-LUMO, a densidade eletrônica concentra-se principalmente no benzotiadiazol, gerando uma separação parcial de cargas (Fig. 13, c). Essa separação parcial de cargas é chamada de transferência interna de carga (ou ICT – *internal charge transfer*). (RODRIGUES et al., 2012; SU; LAN; WEI, 2012)

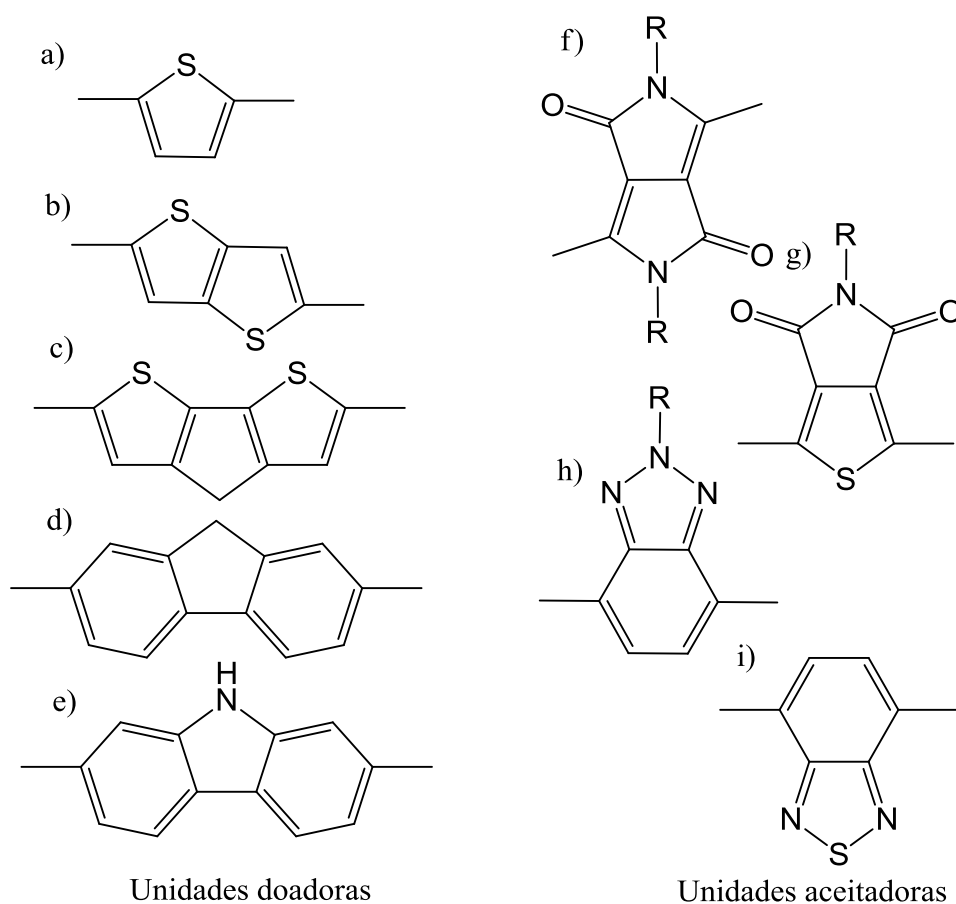
Figura 13: Distribuição da densidade de carga de um trímero de fluoreno-benzotiadiazol (a) no estado fundamental - HOMO (b) e no primeiro estado excitado LUMO (c). As setas em amarelo representam a orientação do momento de dipolo no plano cartesiano.



Fonte: RODRIGUES et al., 2012

Diversas estruturas químicas são comumente empregadas na síntese de copolímeros do tipo doador-aceitador (D-A). A Figura 14 apresenta alguns blocos que podem ser utilizados nas reações de copolimerização. (ZHANG; WANG, 2012; ZHOU; YANG; YOU, 2012)

Figura 14: Unidades doadoras e aceitadoras presentes em copolímeros do tipo doador-aceitador. Na imagem temos as unidades doadoras tiofeno (a), tieno [3,2-b]tiofeno (b), ciclopentaditiofeno (c), fluoreno (d) e carbazol (e) e as unidades aceitadoras: dicetopirrolpirrol (f), tiofenopirrol (g), benzotriazol (h) e benzotiadiazol (i).

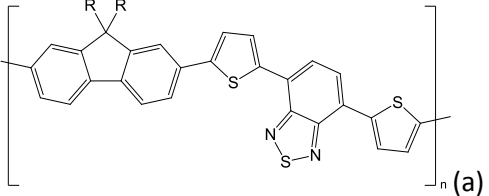
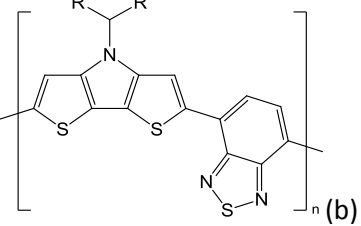
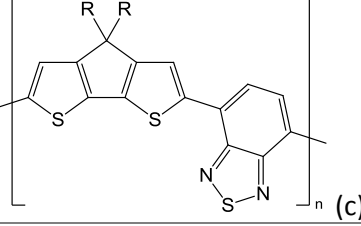
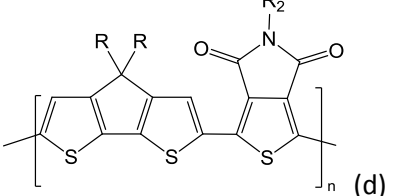


Fonte: O autor, baseado em ZHANG; WANG, 2012.

A combinação sistemática destas unidades permite um ajuste fino na energia dos orbitais de fronteira e, conseqüentemente no espectro de absorção. Na Tabela 1 estão apresentadas estruturas de copolímeros D-A e os respectivos valores de energia dos orbitais de fronteira.

Através da Tabela 1 é possível observar que os segmentos doadores e aceitadores utilizados na síntese do copolímero permitem um controle dos níveis de energia do composto. Este controle é importante quando se faz a escolha da espécie que atuará como material do tipo n (por exemplo, derivados de fulereno) na camada ativa, bem como na seleção dos eletrodos que serão utilizados na célula.

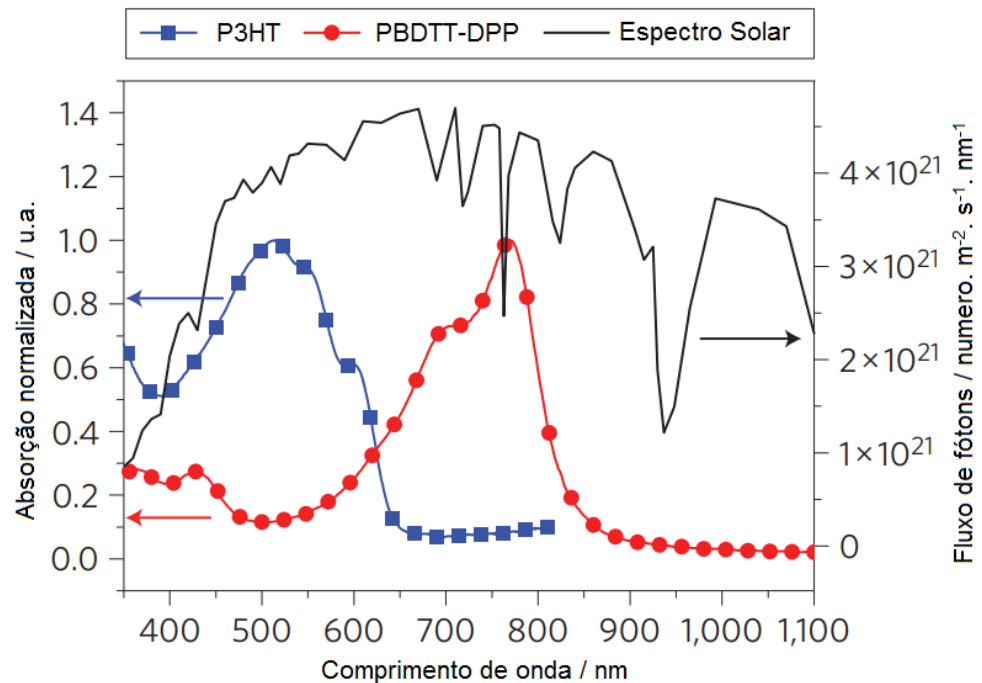
Tabela 1: Exemplos de copolímeros D-A e valores de energia dos orbitais de fronteira.

Copolímero	Energia dos orbitais de fronteira / eV		E_{gap} /eV	Refer.
	HOMO	LUMO		
 (a)	-5,8	-3,4	1,86	(INGANÄS et al., 2004)
 (b)	-4,89	-3,08	1,41	(YUE et al., 2009)
 (c)	-5,02	-3,58	1,45	(ALBRECHT et al., 2012)
 (d)	-5,26	-3,59	1,67	(GUO et al., 2011)

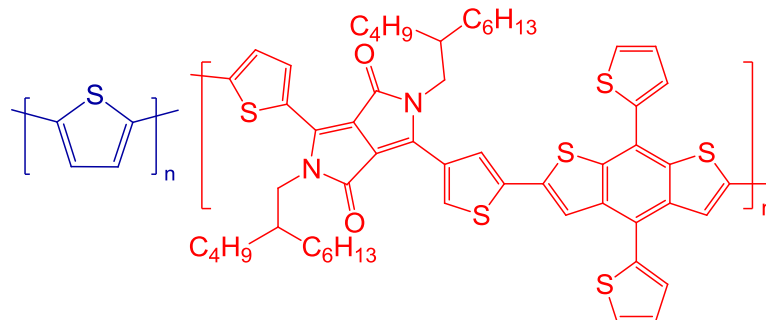
Outro ponto importante está relacionado ao controle dos níveis de energia e a possibilidade de controlar o espectro de absorção do material sintetizado. Na Figura 15 tem-se a comparação entre o espectro solar, o espectro de absorção de um copolímero baseado em diketopirrolpirrol como unidade aceitadora e benzoditiofeno como unidade doadora (PBDTT-DPP) e, por fim, o espectro de absorção do poli-3-hexiltiofeno(P3HT).(DOU et al., 2012a)

Figura 15: Comparação entre os espectros de absorção do PBDTT-DPP e do P3HT com o espectro de emissão solar (a). Estrutura do copolímero PBDTT-DPP (b).

a)



b)



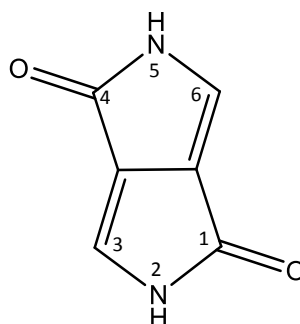
Fonte: DOU et al., 2012

Os polímeros apresentados na Figura 15 (a) servem como exemplo de como diferentes estruturas químicas podem ser utilizadas a fim de promover a maior coleta possível de fótons provenientes dos Sol. Observa-se ainda na Figura que o P3HT apresenta uma banda de absorção entre 400 e 600 nm ($E_g = 1,9$ eV), enquanto que no PBDTT-DPP a absorção está localizada entre 550 e 800 nm ($E_g = 1,4$ eV). Juntos os materiais atuam de forma complementar, cobrindo o espectro solar de 350 a 850 nm, tornando-se, portanto, uma boa combinação para a construção de camada ativa constituída por dois polímeros.

2.4. 2,5-Dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona (DPP)

O 2,5-Dihidropirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona, referido na literatura como dicetopirrolopirrol ou simplesmente por DPP, está ilustrado na Figura 16.

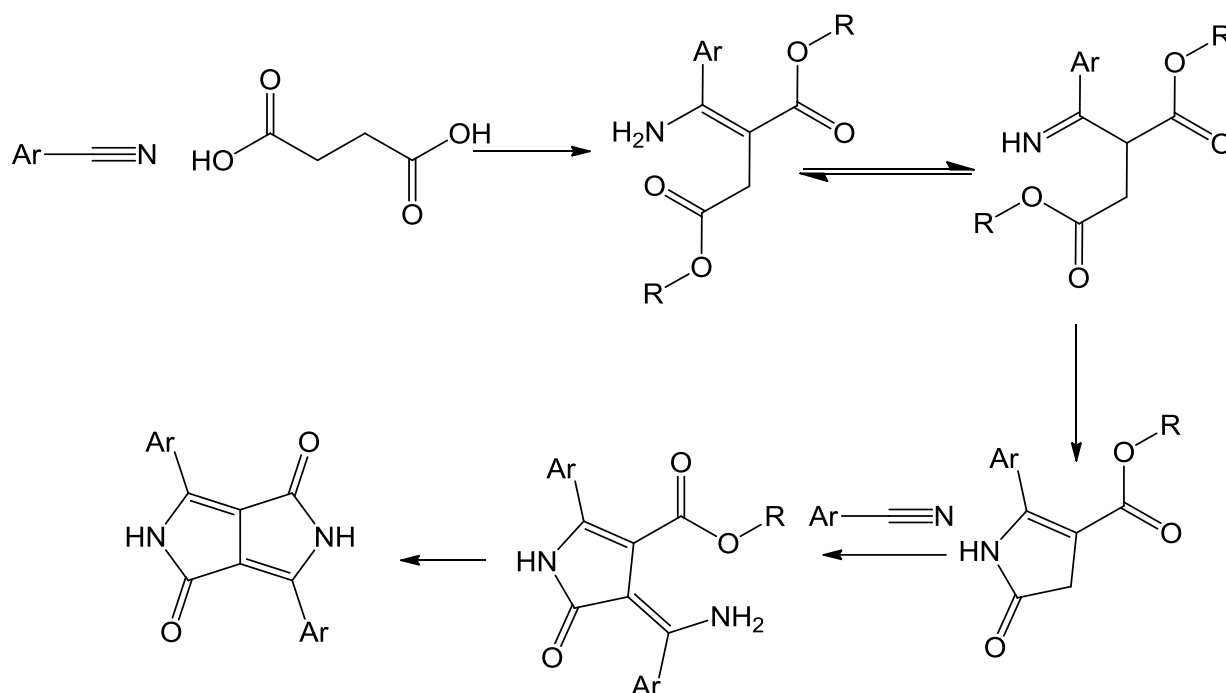
Figura 16: Estrutura química do dicetopirrolopirrol.



Fonte: o autor

Esta molécula foi primeiramente utilizada e comercializada pela empresa Cyba-Geigy, como corante de alta performance. O primeiro relato sobre o DPP na bibliografia científica foi em 1974, quando Farnum et al reportou um erro na reação de Reformatsky que gerou de 5 a 20% de um composto inesperado com uma forte coloração vermelha. Após isto, estudos levaram a diferentes rotas de síntese até uma rota utilizando o éster succínico como precursor, capaz de render cerca de 70% do composto. (CHANDRAN; LEE, 2013; TANG et al., 2017) A Figura 17 mostra a rota succínica para a síntese do DPP.

Figura 17: Rota succínica para a síntese do DPP.



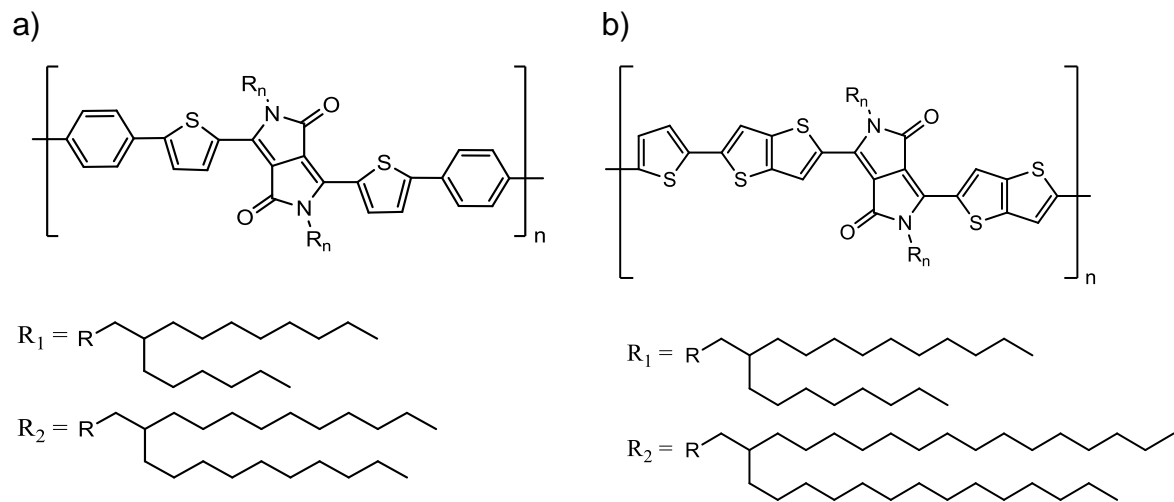
Fonte: o autor, baseado em CHANDRAN; LEE, 2013

A molécula do DPP apresenta uma versatilidade de reações nucleofílicas e eletrofílicas que podem ocorrer em seus átomos, possibilitando um controle nas propriedades dos materiais gerados. A adição de cadeias alquílicas, ramificadas ou lineares, nos nitrogênios presentes nas posições 2 e 5 do composto permitem o controle da solubilidade e da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares. É possível também adicionar grupos aromáticos nas posições 3 e 6, os quais por estarem conjugados com o núcleo de DPP possibilitam uma modificação dos níveis de energia da molécula e com isto, alteram a energia de gap do material formado. (GŁOWACKI et al., 2014; LUCARELLI et al., 2016).

A natureza aceitadora de elétrons e a estrutura planar de moléculas contendo como núcleo central o DPP fazem com que este composto receba uma grande atenção da comunidade científica quando busca-se sintetizar copolímeros conjugados que possam ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos. (LI et al., 2016) Outra característica importante destes materiais é a presença de fortes interações do tipo empilhamento π - π (π Stacking), o que facilita a transferência de elétrons de uma molécula para outra quando em estado sólido ou totalmente agregado, possibilitando a aplicação do material em transistores de efeito de campo. (NAIK et al., 2012). Porém

esta interação entre orbitais π é prejudicial a solubilidade. Devido a isto é inserido ao núcleo central do DPP cadeias laterais de diferentes tamanhos e funcionalidades. Por exemplo, a alquilação dos átomos de nitrogênio do DPP facilita a solubilidade sem eliminar o empilhamento π responsável pela condutividade do material. (LI et al., 2016). A Figura 18 apresenta as estruturas químicas do PDPPTPT e DPPTT, assim como as cadeias laterais que foram adicionadas.

Figura 18: Estruturas do PDPPTPT (a) e do DPPTT (b).



Fonte: o autor

Li e colaboradores reportaram várias alterações nas cadeias laterais em copolímeros derivados do DPP (Figura 18, a). Nesta referência, foi comprovado que o aumento das cadeias laterais em um copolímero contendo unidades de DPP ligadas a um segmento de tiofeno e fenila (PDPPTPT), faz com que a eficiência de conversão de energia (PCE) passe de 7,4%, em um copolímero com a ramificação 2-hexildecil, para 3,2% em um com 2-deciltetradecil como cadeia lateral, apontando que o aumento do tamanho dessas cadeias laterais influencia o rendimento da célula solar. (LI et al., 2016)

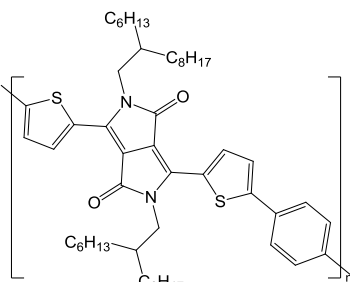
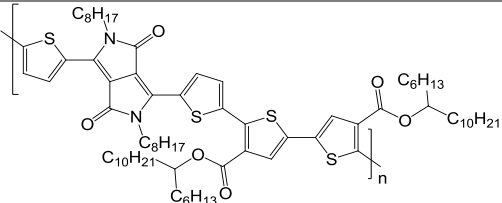
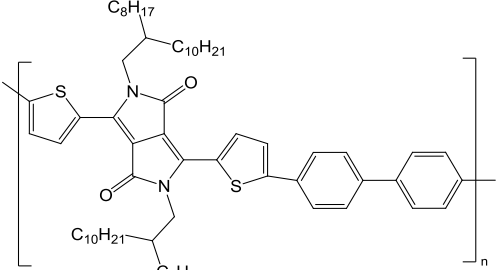
Shin e colaboradores, em 2015, relataram a modificação em cadeias laterais de um copolímero de DPP, bitiofeno e tiofeno (DPPTT), apresentado na Figura 18 (b),

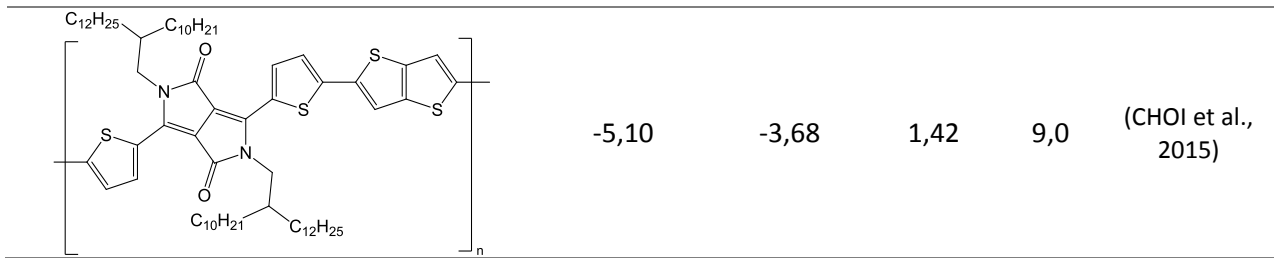
mostrando que cadeias alquílicas menores, como 2-octildecil, tem PCE's maiores que copolímeros que possuem cadeias maiores, como as que contem 2-octadecildocosil (5,6 % para o primeiro em comparação com 0,78% do segundo). (SHIN et al., 2015)

A unidade de DPP é normalmente associada a outras moléculas mais ricas em elétrons, possibilitando a formação de um par aceitador-doador. Entre as moléculas que são adicionadas a estrutura central do DPP, as mais comuns são derivados de tiofenos. Esta escolha acontece devido à natureza rica em elétrons do tiofeno, o qual apresenta um par de elétrons livres no orbital p_z participante da conjugação, que facilita a transferência de carga para o centro da molécula e um par de elétrons livres no orbital sp^2 que ajuda a estabilizar o átomo de enxofre. (BUJAK et al., 2013; LIU et al., 2013; ZHANG; WANG, 2012)

A Tabela 2 relaciona alguns exemplos de trabalhos publicados com derivados do DPP, apresentando as energias do HOMO e do LUMO dos copolímeros formados, o band-gap e o rendimento das melhores células publicadas nestes artigos, mostrando a versatilidade desta unidade aceitadora.

Tabela 2: Copolímeros derivados do DPP utilizados em células solares.

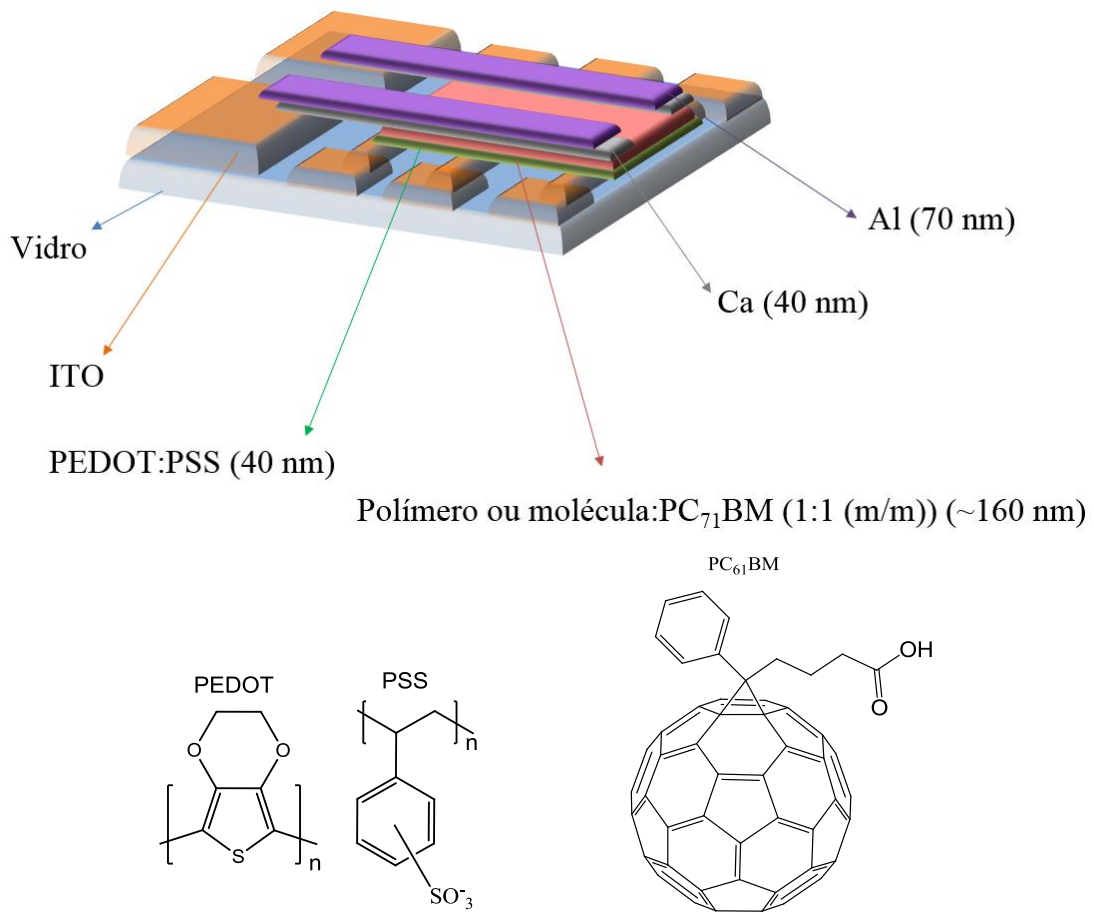
Copolímero	HOMO / eV	LUMO/ eV	E_{gap} /eV	η / %	Refer.
	-5,35	3,53	1,53	5,5	(BIJLEVELD et al., 2010)
	-5,21	-3,41	1,39	4,8	(HEUVEL et al., 2018)
	-5,39	-3,59	1,63	5,7	(LI et al., 2014)



2.5. Princípios de funcionamento das células solares orgânicas de heterojunção de volume.

As células solares orgânicas (OSC's – do inglês, *Organic solar cell*) são montadas em uma arquitetura com várias camadas sobrepostas, afim de maximizar vários processos que ocorrem dentro da mesma. Considerando a estrutura de uma célula convencional, a primeira camada é constituída por um filme de óxido de índio e estanho (ITO), o qual é depositado sobre um substrato transparente (flexível ou não). Em seguida é depositada uma camada de Poli (etileno-dioxitiofeno) - ácido Poliestirenosulfônico (PEDOT:PSS), a qual tem como função atuar como uma camada transportadora de buracos. Sobre este material deposita-se a camada ativa, a qual é constituída por um material doador de elétrons (normalmente um polímero conjugado) e um aceitador de elétrons (derivados do fulereno). Por fim deposita-se uma finíssima camada de fluoreto de lítio (ou cálcio), seguida da deposição de um metal com função trabalho menor que a do ITO. A Figura 19 mostra um esquema de uma célula solar com esta geometria e a estrutura química do PEDOT:PSS e do ([6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester (PCBM). (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007)

Figura 19: Esquema de montagem de uma célula solar e as estruturas químicas do PEDOT:PSS e do [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester.

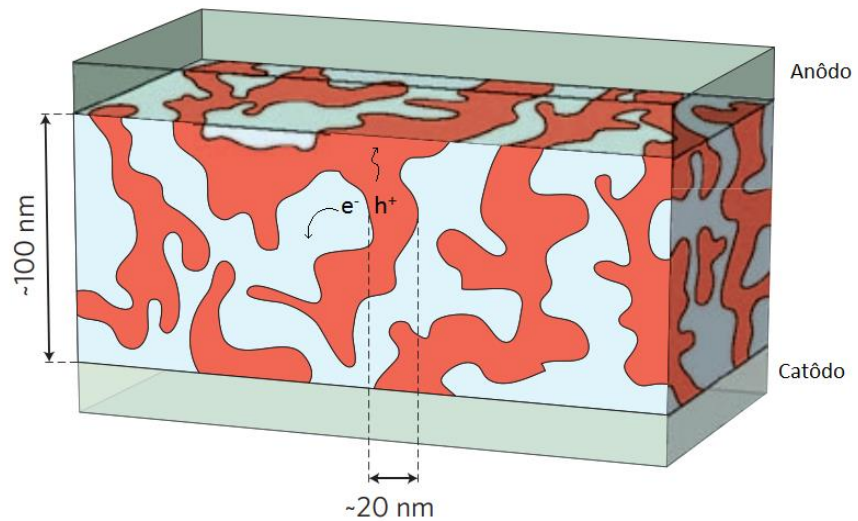


Fonte: o Autor.

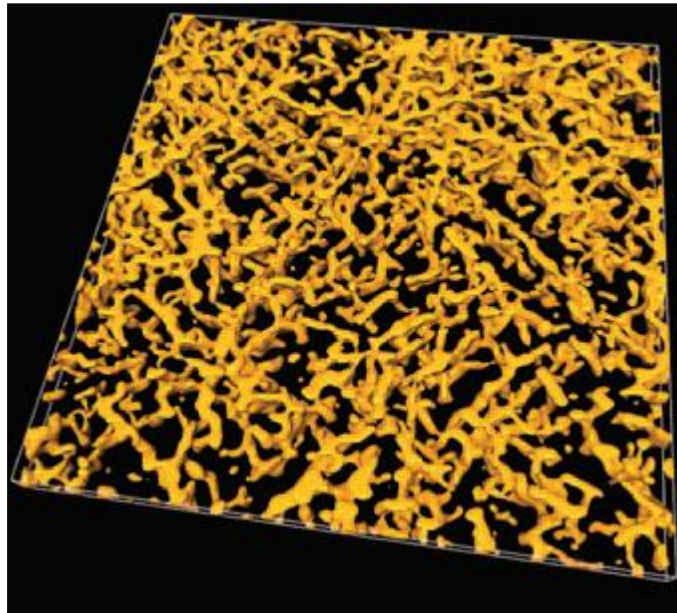
Nas células de heterojunção volumétrica é necessário que na camada ativa seja formada uma rede de percolação. A Figura 20 apresenta um esquema de uma rede de percolação, a qual é caracterizada pela presença de uma rede interpenetrante formada pelas cadeias poliméricas e pelo PCBM. Uma rede bicontínua deve ser formada em toda sua extensão sem grandes domínios isolados, ou seja, sem “ilhas” de polímeros isolados em meio ao fulereno, assim como o mesmo deve acontecer para o fulereno. (CHIECHI et al., 2013; LI; CHANG; YANG, 2017)

Figura 20: Estrutura de uma rede de percolação de elétrons e buracos (a) e imagem tomográfica de uma mistura P3HT:PCBM (b).

a)



b)



Fonte: LI; ZHU; YANG, 2012.

É nesta rede de percolação que a célula solar de heterojunção de volume se diferencia da célula bicamada. Em uma célula bicamada, como as camadas de polímero e fulereno estão separadas e não intimamente ligadas, a área de contato é significativamente menor, diminuindo a quantidade de exciton coletados, pois estes difundem apenas cerca de 10 nm dentro do polímero, o que é bem menor do que a profundidade de penetração da luz num dispositivo bicamada. (BLOM et al., 2007; BRABEC et al., 2010; LI; ZHU; YANG, 2012)

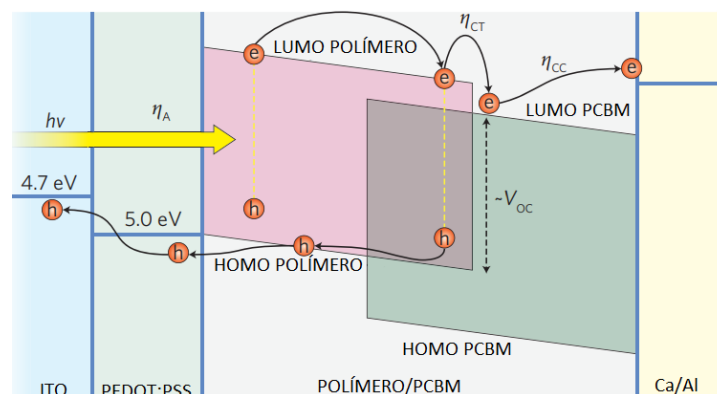
Na célula de heterojunção de volume, a maior área de contato, com ajuste fino da morfologia para se ter domínios na faixa nanométrica, de 5 a 20 nm- como exibido na Figura 20 leva a um aumento do rendimento.(BLOM et al., 2007)

Porém este tipo de dispositivo é sensível a inúmeros fatores durante processamento, como por exemplo proporção da mistura PCBM:polímero, quantidade de aditivo, tipo de deposição e vários parâmetros operacionais, sendo necessário sempre a otimização do dispositivo.

Como já citado anteriormente, a absorção de luz em uma célula solar envolve a criação de cargas livres. Um esquema dos processos envolvidos e os níveis de energia de uma OSC, cuja camada ativa é constituída por um polímero conjugado e um derivado de fulereno, está representada na Figura 21. A eficiência quântica externa (EQE) é definida pela razão entre as cargas fotogeradas que foram coletadas nos respectivos eletrodos e o número de fótons incidentes. A EQE (também denominada de η) depende da eficiência individual dos seguintes processos: absorção da radiação solar (η_A); difusão do éxciton (η_{ED}); separação das cargas (η_{CS}) e coleta das cargas nos respectivos eletrodos (η_{CC}). Desta forma, a EQE num determinado comprimento de onda pode ser descrita pela equação 1: (CHENG; YANG; HSU, 2009; LI; ZHU; YANG, 2012)

$$EQE(\lambda) = \eta_A(\lambda) \times \eta_{ED}(\lambda) \times \eta_{CS}(\lambda) \times \eta_{CC}(\lambda) \quad \text{Equação 1}$$

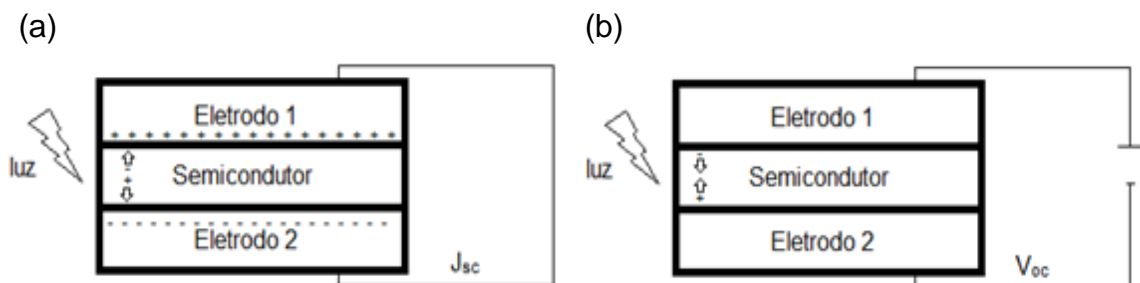
Figura 21: Esquema dos processos que ocorrem em um dispositivo fotovoltaico.



Fonte: Adaptado LI; ZHU; YANG, 2012.

A caracterização das OSCs é realizada através da análise de uma curva de tensão (V) versus corrente elétrica (J). A partir desta curva é possível obter informações sobre o funcionamento e o rendimento do dispositivo. Ao não aplicar tensão no dispositivo, surge, devido a diferença da função trabalho entre os eletrodos, uma equalização de cargas, levando ao acúmulo destas no eletrodo. Isto faz com que um campo elétrico interno seja criado, semelhante ao de um capacitor, como ilustrado Figura 22 (a). Quando esta situação ocorre, as cargas geradas pela incidência da luz aceleram em direção aos eletrodos, gerando uma corrente elétrica. Esta corrente é chamada de corrente de curto circuito (J_{sc}). Ao aumentar a tensão este efeito é reduzido até se ter uma situação de equilíbrio, onde as cargas geradas no semicondutor orgânico não são aceleradas e se recombinam, como mostrado na Figura 22 (b). A esta tensão é dada o nome de tensão de circuito aberto (V_{oc}). (BARTESAGHI et al., 2015; COUTINHO, 2015)

Figura 22: Esquema simplificado do que ocorre nos eletrodos e no semicondutor durante a realização da curva V versus J.



Fonte: O autor

Através desses parâmetros apresentados podemos retirar duas informações importantes: o rendimento e o fator de preenchimento. O rendimento (η) é definido através da razão entre a potência elétrica máxima gerada (P_{max}) e a potência luminosa aplicada (P_{in}), de acordo com a equação 2. Já o fator de preenchimento é calculado de acordo com a equação 3. (BARTESAGHI et al., 2015)

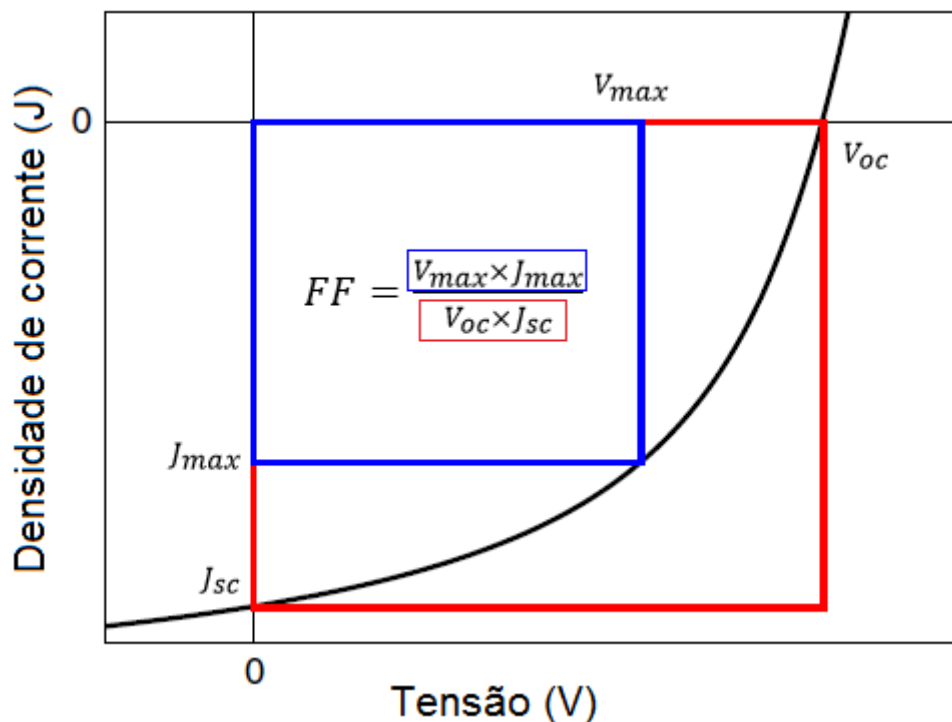
$$\eta = \frac{P_{in}}{P_{max}}$$

Equação 2

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{Equação 3}$$

A Figura 23 apresenta onde encontram-se estes parâmetros em um gráfico de densidade de corrente por tensão (gráfico JxV), neste gráfico a razão entre a área azul pela área vermelha nos dá o fator de preenchimento, quanto mais próxima a curva se encontrar do quadro vermelho, maior será este fator. Além disto, o quadro azul é onde se obtém a maior potência possível do dispositivo.

Figura 23: Esquema simplificado de um gráfico de densidade de corrente por tensão J.

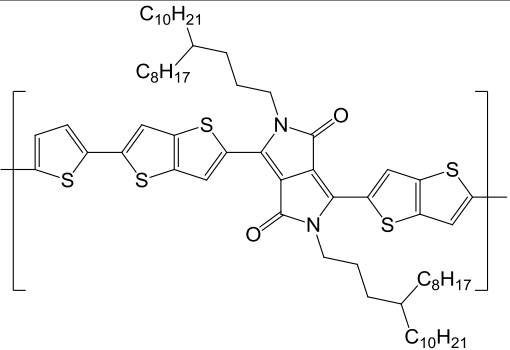
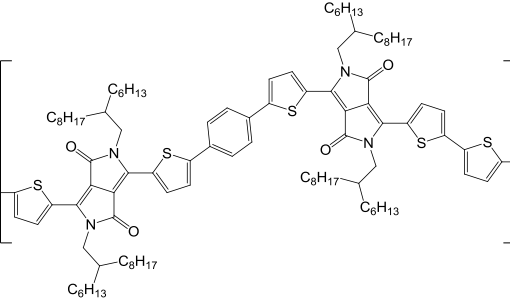
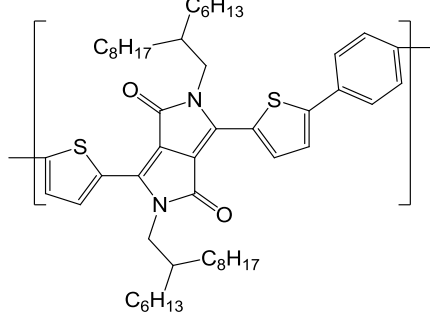
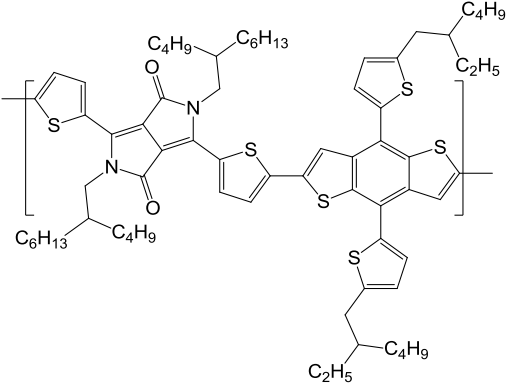


Fonte: Baseado em BARTESAGHI et al., 2015

O potencial de circuito aberto é diretamente ligado a dois níveis de energia dentro da célula solar. Um deles é o HOMO do polímero doador (camada ativa) e o outro nível de energia é o LUMO do aceitador (PCBM). (CHENG; YANG; HSU, 2009) Este potencial então varia de acordo com a estrutura do polímero e o derivado de fulereno que é utilizado na fabricação da célula solar. Devido a isto, diferentes segmentos doadores de elétrons ligados ao DPP acabam alterando a eficiência e demais parâmetros do dispositivo. A Tabela 3 apresenta algumas moléculas derivadas

de DPP com que foram construídos dispositivos em heterojunção de volume, assim como os parâmetros obtidos para as células solares de maior desempenho.

Tabela 3: Células solares poliméricas utilizando DPP como camada ativa.

Copolímero	V_{oc} / V	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	Composto n	$\eta / \%$	Refer.
	0,59	19,0	PC ₇₁ BM	7,0	(ASHRAF et al., 2015)
	0,75	15,9	PC ₇₁ BM	8,0	(HENDRIKS et al., 2013)
	0,80	10,8	PC ₇₁ BM	5,5	(BIJLEVELD et al., 2010)
	0,73	14,0	PC ₇₁ BM	6,6	(DOU et al., 2012b)

2.6. Fotofísica de sistemas conjugados

A palavra luminescência vem do latim (“*Lumen*” – luz) e foi introduzida pela primeira vez pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann. Este fenômeno envolve a emissão de luz por uma substância e ocorre devido ao decaimento radiativo proveniente de estados eletrônicos excitados e normalmente está dividido em duas categorias: fluorescência e fosforescência, as quais são dependentes da natureza do decaimento do estado excitado para o estado fundamental. A Figura 24 apresenta o comportamento de moléculas fluorescentes quando submetidas a iluminação por luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Figura 24: Fenômeno da fluorescência apresentado por algumas moléculas aromáticas.

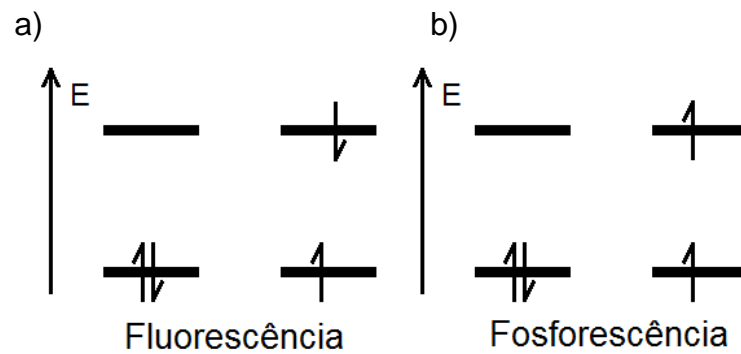


Fonte: O autor.

Na fluorescência o decaimento ocorre a partir de estados singletos excitados e, devido a isto, os spins dos elétrons estão desemparelhados (Figura 25, a) e a transição é permitida por spin, gerando um fenômeno com tempo de decaimento na faixa de nanosegundos. Na fosforescência, a emissão de luz ocorre a partir de estados tripletes excitados, com elétrons emparelhados (Figura 25, b) que, como

consequência, tem um decaimento proibido, causando neste fenômeno uma emissão na faixa de milissegundos a segundos. (LAKOWICZ, 1999)

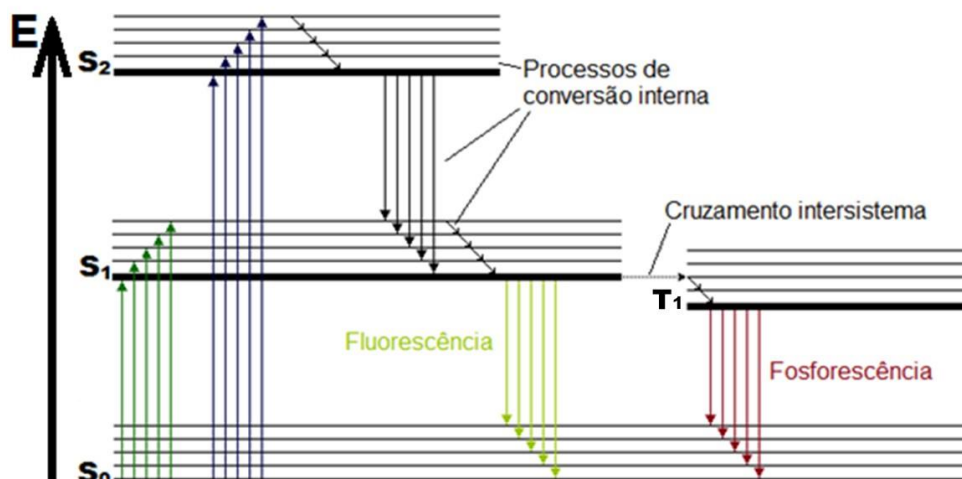
Figura 25: Esquema simplificado dos estados eletrônicos envolvidos na fluorescência (a) e na fosforescência (b).



Fonte: O autor.

As transições eletrônicas que ocorrem em uma molécula podem ser ilustradas através de um diagrama de Jablonski. No diagrama, apresentado na Figura 26, as barras horizontais de maior espessura representam os níveis eletrônicos (n); as mais delgadas simbolizam os diversos estados vibracionais que existem dentro de um nível eletrônico. As flechas na vertical indicam as transições energéticas que ocorrem devido a absorção ou emissão de luz. (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

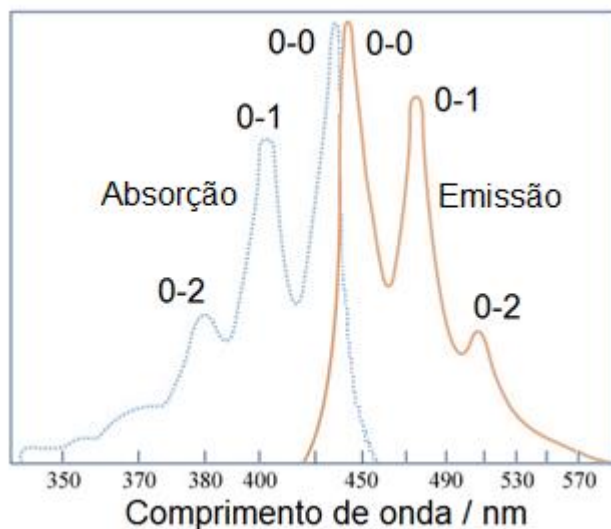
Figura 26: Diagrama de Jablonski, representam os processos de absorção e emissão radiativa.



Fonte: O Autor.

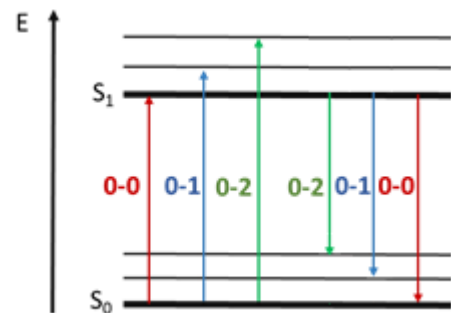
Nos processos de emissão radiativa, observa-se que a energia relacionada ao processo de decaimento (seja ele através de fluorescência ou fosforescência) é sempre menor que a energia absorvida pelas moléculas. Um exemplo desse fato é ilustrado através dos espectros de absorção e emissão do perileno. Como esta molécula possui uma estrutura rígida, seu espectro apresenta bandas definidas e estruturadas, características da presença de estruturas vibrônicas. Na Figura 27 estão representados os espectros de absorção e emissão sobrepostos do perileno, onde as bandas relativas as transições 0-0, 0-1 e 0-2 estão assinalados nos espectros (Fig. 27, a) e representadas esquematicamente na Figura 27, b) (LAKOWICZ, 1999)

Figura 27: Espectros de absorção e emissão do perileno em solução (a) e esquema representando as transições observadas (b)



(a)

Fonte: LAKOWICZ, 1999.



(b)

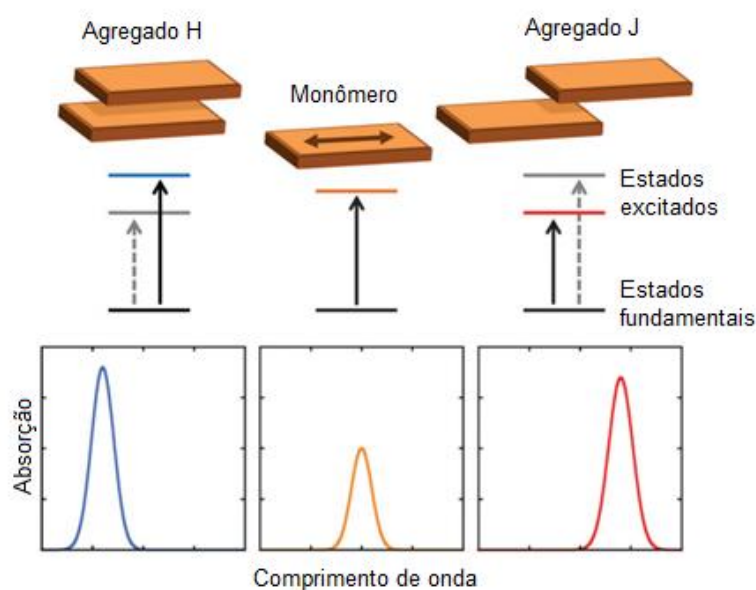
Outra característica presente no espectro da Figura 27 é que existe um pequeno deslocamento batocrômico entre os espectros de absorção e de emissão. Este deslocamento está ligado principalmente ao princípio de Frank-Condon e ao fato de que durante o relaxamento da molécula, há perdas inerentes de energia para o solvente e perdas térmicas. (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)

Como os polímeros conjugados possuem fortes interações do tipo empilhamento π , as técnicas espectroscópicas de absorção e emissão de fluorescência podem ser utilizadas para monitorar a presença dessas interações, tanto

em solução quanto no estado sólido. A possibilidade de formação de agregados no estado sólido influencia a eficiência da célula pois, esse estado promove um melhor transporte dos portadores de carga gerados.(SPANO; SILVA, 2014)

Classicamente dois tipos de agregado podem existir: o agregado H, onde as moléculas empilham-se paralelamente (uma molécula sobre a outra) e o agregado J, onde as moléculas empilham-se lado a lado, organizando-se diagonalmente. A Figura 28 contém um esquema dos dois tipos de agregado. De acordo com o tipo do agregado formado, o espectros de absorção (ou emissão) pode apresentar um deslocamento batocrômico (agregado J) ou hipsocrômico (agregado H) quando comparado com o espectro da espécie isolada (HESTAND; SPANO, 2017; SPANO; SILVA, 2014)

Figura 28: Tipos de agregados formados.

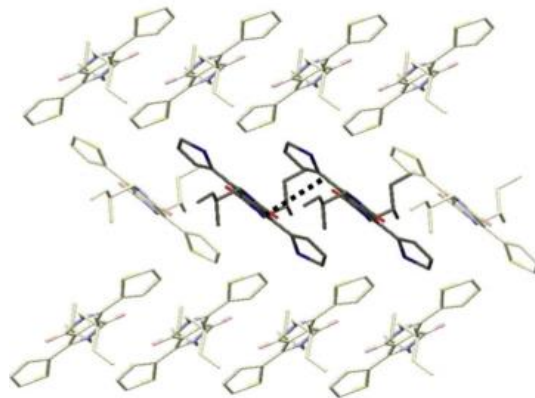


Fonte: Adaptado de Pescitelli; Bari; Berova, 2014

Moléculas de DPP podem se empilhar de ambas as maneiras, dependendo do grupo ligado ao núcleo central. Zhou e colaboradores trabalharam com derivados de DPP com um único anel de tiofeno ligado ao núcleo central e o estudo levou a conclusão que este derivado formava agregados com empilhamento cabeça-cauda (agregados J), os quais apresentavam uma distância interplanar de 3,65 Å. Esta

distância é representada pela linha pontilhada presente entre duas unidades da molécula (Figura 29). (ZHOU et al., 2016)

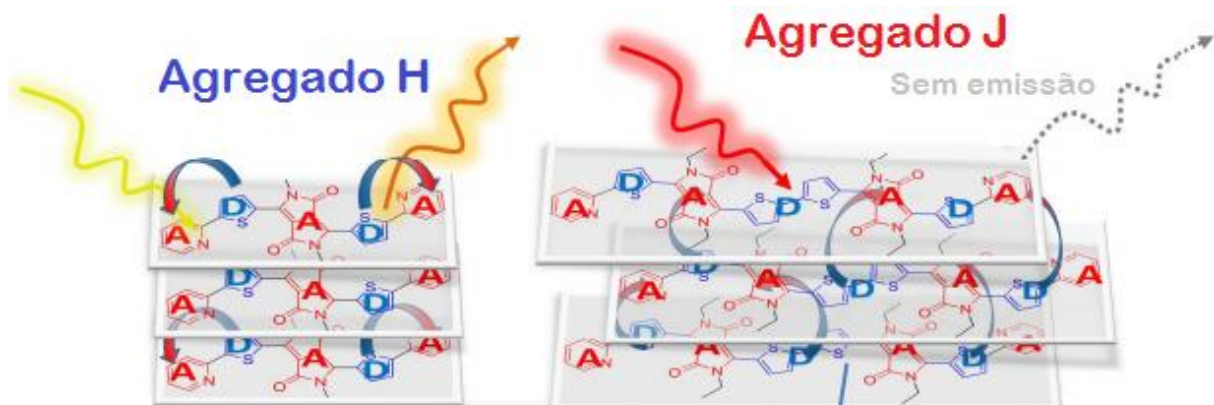
Figura 29: Moléculas de DPP empilhadas na conformação cabeça-cauda.



Fonte: ZHOU et al., 2016

Já Wawrzinek e colaboradores modificaram os grupos ligados ao núcleo do DPP de maneira a forçar empilhamentos diferentes. Com isto chegaram à conclusão que quando havia a formação do agregado H, a emissão de fluorescência era favorecida. Porém, quando um agregado J era formado ocorria uma extinção (quenching) da fluorescência, devido a um processo de transferência de carga entre as moléculas. A Figura 30 ilustra o empilhamento formado pelas diferentes moléculas estudadas. (WAWRZINEK et al., 2017)

Figura 30: Derivados de DPP com diferentes tipos de empilhamentos.



Fonte: WAWRZINEK et al., 2017

3. OBJETIVO

Sintetizar e caracterizar moléculas e copolímeros derivados do dicetopirrolpirrol (DPP) e verificar a aplicabilidade desses materiais em dispositivos optoeletrônicos.

3.1. Objetivo específico

- Sintetizar compostos derivados do DPP (DPP_Th, DPP_Th_Br, DPP_3Th e pDPP_3Th);
- Confirmar a estrutura química e a pureza dos compostos através das técnicas espectrocópica de ressonância magnética nuclear (^1H -RMN) e espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier;
- Analisar o comportamento fotofísico dos materiais sintetizadas através de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e espectroscopia de emissão de fluorescência, tanto em soluções quanto em filmes;
- Caracterizar as propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados;
- Avaliar a aplicabilidade dos compostos sintetizados como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

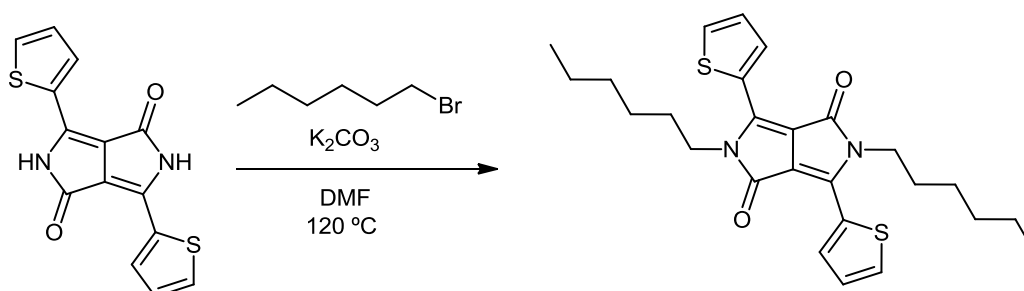
Reagentes da Sigma-Aldrich foram adquiridos para este trabalho, os quais foram utilizados sem prévia purificação.

4.2. Síntese dos Compostos:

4.2.1. Síntese do 2,5-dihexil-3,6-di (tiofen-2-il) pirrolo [3,4-c] pirrol-1,4 (2H,5H) -diona (DPP_Th)

O 2,5-dihexil-3,6-di (tiofen-2-il) pirrolo [3,4-c] pirrol-1,4 (2H, 5H)-diona (DPP_Th) foi sintetizado conforme representado na Figura 31.

Figura 31: Representação esquemática da reação de alquilação do DPP.



Fonte: O autor

O derivado do DPP foi obtido utilizando a metodologia proposta por Kwon e colaboradores (KWON et al., 2015). Inicialmente, foram pesados 0,50 g (1,68 mmol) de 3,6-(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona e 0,71g (5,12 mmol) carbonato

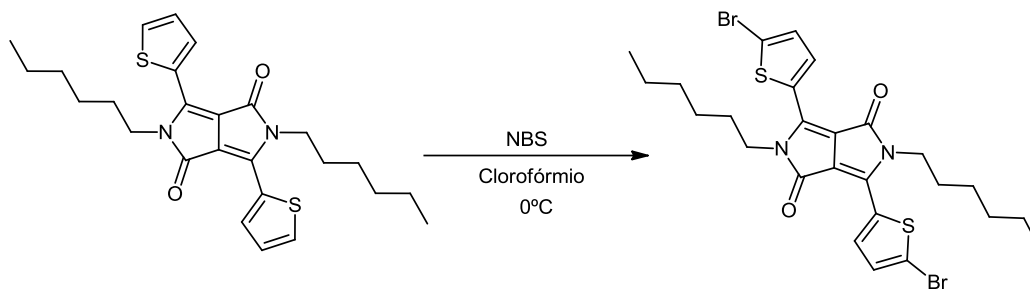
de potássio (K_2CO_3), os quais foram adicionados em um balão de fundo redondo de duas bocas. A mistura foi submetida a um ciclo de 3 repetições de vácuo e nitrogênio de grau de pureza 4.6 (99,996% de N_2), mantendo o fluxo de nitrogênio ao final dos ciclos. Após foram adicionados 17 mL de dimetilformamida anidra (DMF) ao meio reacional e a mistura foi agitada e aquecida a $120^\circ C$ por 1 hora. Após este tempo foram adicionados 6 mL de 1-bromohexano, gota a gota. Esta mistura reacional foi mantida então por 24 horas. Após este período, o meio foi resfriado a temperatura ambiente e 22 mL de água ultrapura foram adicionados ao balão, formando um sólido roxo, que foi mantido sob agitação por mais 1 hora para a solubilização do composto. Posteriormente esta mistura foi transferida para um funil de separação onde foi realizada uma extração com clorofórmio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente removido através de rotoevaporação. O 2,5-dihexil-3,6-di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_Th) bruto foi em seguida seco a vácuo. O composto obtido foi purificado em uma coluna cromatográfica com fase estacionária de sílica gel Sigma-Aldrich (230-400 mesh) e fase móvel de $CHCl_3$. O rendimento final obtido foi de cerca 48%.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8,94 (dd, 2H, $J=1,1Hz$, $J=3,9Hz$); 7,65 (dd, 2H, $J=1,1Hz$, $J=5,0Hz$); 7,29 (dd, 2H, $J=4,3Hz$, $J=5,3Hz$); 4,07 ppm (t, 4H, $J=7,8Hz$); 1,75 ppm (m, 4H); 1,37 ppm (m, 12H); 0,88 ppm (t, 6H, $J=6,8Hz$)

4.2.2. Síntese do 3,6-bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-di-hexilpirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_Th_Br).

O derivado halogenado do DPP_Th foi sintetizado seguindo o esquema representado na Figura 32.

Figura 32: Representação esquemática da reação da halogenação do DPP_Th.



Fonte: O autor

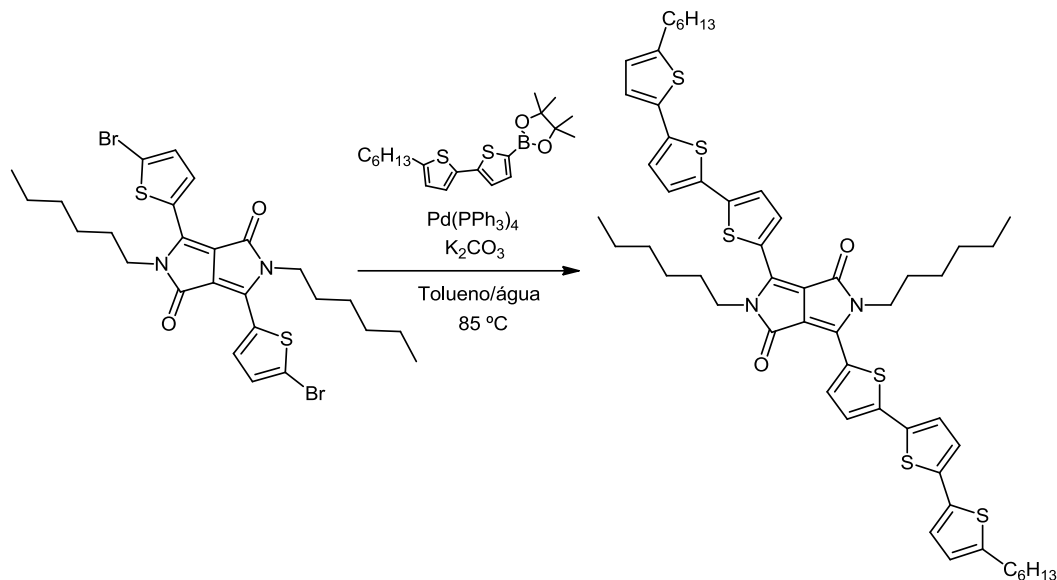
Para a síntese do 3,6-bis(5-bromotiofen-2-il)-2,5-di-hexilpirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona (DPP_Th_Br), a metodologia utilizada foi a proposta por Kirkus e colaboradores.(KIRKUS et al., 2012) Foram pesados 0,43 g (0,91 mmol) de DPP_Th em um balão e em seguida dissolvidos em 30 mL de clorofórmio. A solução foi então colocada em banho de gelo. Em seguida, foram pesados 0,40g (2,26 mmol) de N-bromosuccinimida e adicionados lentamente ao meio reacional. A mistura reacional foi então protegida da luz e deixada em agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente foram adicionados cerca de 100 mL de metanol, lavando o sólido em 3 porções de 30 mL. Após esta lavagem, o sólido foi filtrado e seco. O rendimento desta reação foi de 86%.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.69 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 3.99 (t, $J = 7,8$ Hz, 4H), 1,72 (m, 4H), 1,35 (m, 12H), 0.89 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H).

4.2.3. Síntese do composto 2,5-dihexil-3,6-bis (5''-hexil-[2,2':5',2''-tertiofeno]-5-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_3Th)

Através de um acoplamento do tipo Suzuki foi obtido um dos compostos finais deste trabalho, o 2,5-dihexil-3,6-bis (5''-hexil-[2,2':5',2''-tertiofeno]-5-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_3Th). Um esquema contendo a rota reacional para a obtenção desta molécula está representada na Figura 33.

Figura 33: Representação esquemática da síntese do DPP_3Th.



Fonte: O autor

Inicialmente, em um balão de fundo redondo, 0,10 g (0,16 mmol) de DPP_Th_Br e 0,56 g (4,08 mmol) de K_2CO_3 foram adicionados; em seguida foi realizado três ciclos de troca de atmosfera, alternando-se vácuo e passagem de nitrogênio de pureza 4.6. A esta mistura, foi adicionado 0,14 g (0,36 mmol) de 2-(5'-hexil- [2,2'-bitiofen] -5-il)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (BiTh) solubilizado em 1 mL de tolueno. Em seguida foi preparado em um tubo de ensaio uma mistura que consistia de 2 mL de água, 2 mL de tolueno e 3 gotas de Aliquat 336, que foram posteriormente adicionados ao meio reacional com uma seringa. O sistema foi mantido, sob agitação e circulação de nitrogênio, durante 30 minutos.

Após este tempo foram pesados 0,06g (0,0556 mmol) de Tetraquis Trifenilfosfina paládio 0 ($Pd(PPh_3)_4$) que foi solubilizado em 1 mL de tolueno e adicionado com seringa. A temperatura foi então elevada a 85 °C e o sistema foi mantido sob agitação por 24 horas. Após este período o balão foi resfriado a temperatura ambiente e os compostos obtidos foram precipitados em metanol, filtrados e secos. O produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna, utilizando sílica gel Sigma-Aldrich (230-400 mesh), e uma fase móvel de clorofórmio. O rendimento desta reação foi de 35%.

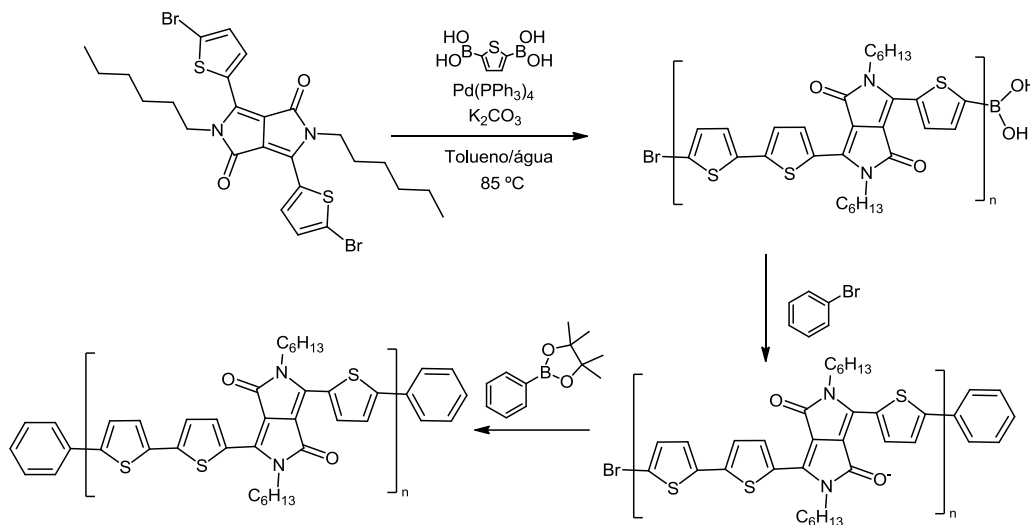
1H RMN (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 8,95 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,30 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H), 7,23 (d, $J = 3,9$ Hz, 2H), 7,04 (t, $J = 3,4$ Hz, 4H), 6,71 (d, $J = 3,7$ Hz, 2H), 4,10 (t, $J =$

7,6 Hz, 4H), 2,81 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 1,62-1,85 (m, 12H), 1,20-1,45 (m, 32H), 0,89 (t, J = 6,7 Hz, 16H).

4.2.4. Síntese do Poli-[3-([2,2'-bitiofen]-5-il)-2,5-dihexil-6-(tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona] (Poli_DPPD_3Th).

Através do acoplamento do tipo Suzuki, um copolímero derivado do DPP foi obtido. O esquema sintético utilizado para a obtenção do Poli-[3-([2,2'-bitiofen]-5-il)-2,5-dihexil-6-(tiofen-2-il)pirrolo [3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona] está apresentado na Figura 34.

Figura 34: Representação esquemática da reação de síntese do poli-DPP_3Th



Fonte: O autor

Para sintetizar o Poli-[3-([2,2'-bitiofen]-5-il)-2,5-dihexil-6-(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona] (Poli_DPPD_3Th) foram adicionados em um balão de fundo redondo, 0,10 g (0,17 mmol) de DPP_Th_Br, 1,0 g (7,52 mmol) de K₂CO₃ e 0,03 g (0,17 mmol) de ácido 2,5-tiofenenedilbisborônico. Após isto foi adicionado ao meio reacional 2 mL de água, 3 mL de tolueno e 3 gotas de Aliquat 336. O meio foi deixado então, sob circulação de nitrogênio, durante 30 minutos.

Posteriormente foram pesados 0,09 g (0,0778 mmol) de Tetraquis Trifenilfosfina paládio 0 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Após a adição do catalisador ao meio reacional, a temperatura foi elevada a 85 °C e o sistema mantido sob agitação por 110 horas. Após 72 horas do início da reação foi adicionado 0,5 mL de 1-bromobenzeno. Para finalizar a polimerização, 0,02 g de éster fenil borônico foi adicionado ao meio reacional após 96 horas do início da reação. Este procedimento foi realizado a fim de finalizar a reação de polimerização. Após as 110 horas o balão foi resfriado a temperatura ambiente e os compostos obtidos foram precipitados com metanol, lavados com metanol e água gelada, filtrados e secos. Em seguida foi realizada a purificação por Soxhlet, primeiramente com metanol, seguida por hexano e por fim com acetona, cada uma com tempo de refluxo de 24 horas. O sólido resultante foi seco sob atmosfera reduzida.

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-VIS e de Emissão de Fluorescência

As propriedades ópticas dos compostos sintetizados foram avaliadas através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 – Varian (LAMAQ/DAQBi – UTFPR), e por espectroscopia de fotoluminescência (PL), utilizando um espectrofotômetro de fluorescência Varian modelo Cary Eclipse (LAMAQ/DAQBi – UTFPR).

A emissão dos compostos analisados foi monitorada com diferentes excitações, utilizando uma faixa de monitoramento de 500 a 900 nm. As aberturas de monitoramento variaram de 2,5 mm a 10 mm, dependendo da amostra utilizada e da concentração e por fim, a resolução utilizada no equipamento foi de 0,5 a 1 nm, variando de acordo com o ruído gerado na análise.

4.3.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Varian, modelo 640 IR. A amostra foi preparada através da evaporação de uma solução concentrada do composto, solubilizado em clorofórmio, sobre uma placa de silício. Em seguida a análise foi realizada no modo transmissão, fazendo-se 32 varreduras no intervalo entre 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ^1H RMN foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker, modelo DPX 200 MHz, com campo magnético de 4,7 Tesla, que se encontra no LabRMN/DQUI da Universidade Federal do Paraná. Todas as medidas foram realizadas em (CDCl_3) contendo tetrametilsilano (TMS).

4.3.4. Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, utilizando-se um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research modelo 273A. Os eletrodos utilizados foram uma placa de platina como contra-eletródo e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.) como referência. Os reagentes, de grau analítico, foram usados sem tratamento. O meio eletrolítico para análise foi composto de uma solução de 0,1 mol L^{-1} mol/L de fosfato de tetrabutílamôniohexaflúor (NBu_4PF_6) em acetonitrila (ACN). Sob o eletrodo de trabalho (placa de PET recoberta com ITO) foi depositado por dip coating a amostra a ser analisada. A velocidade de varredura empregada nas análises foi de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.4. Montagem das Células Solares

A montagem dos dispositivos foi realizada em parceria com o Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC-USP). Para a construção das células solares, primeiramente, substratos de vidro de 1cm x 0,45 cm, recobertos com ITO foram lavados com água e sabão neutro, seguidos por enxague com água ultra-pura. Em seguida os substratos foram colocados em uma solução de extran sob ultrassom. Após este procedimento, as placas foram novamente lavadas com água ultra-pura (procedimento repetido por três vezes) e com solventes (acetona e álcool isopropílico). Após a limpeza, os substratos foram então submetidos ao processo de fotolitografia, seguido por outra limpeza (seguindo o procedimento descrito anteriormente). Sob o ITO limpo e seco, a camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS, Baytron) foi depositada por spin coating, a 2000 rpm durante 60 s. O substrato foi transferido à atmosfera inerte (Glove box) e submetido a um tratamento térmico a 120 °C por 10 min. Se estima que o filme de PEDOT:PSS depositado através do procedimento descrito tenha uma espessura de aproximadamente 40 nm.

Em seguida foram preparadas soluções para a deposição da camada fotoativa. Para a fabricação do dispositivo bicamada, uma solução de DPP_3Th em o-clorobenzeno com concentração de 1,7 mg/mL foi preparada. No dispositivo de heterojunção de volume, a solução para a deposição consistia de uma mistura de 7,5 mg de DPP_3Th e 7,5 mg de PC₇₁BM, dissolvidos em 1 mL de clorofórmio. Estas duas soluções permaneceram separadamente sob agitação e aquecimento durante 4 horas, sendo que a solução em clorobenzeno precisou ser filtrada para retirada de DPP_3Th que não havia solubilizado.

A camada fotoativa foi depositada sob atmosfera inerte por meio de spin-coating a 700 rpm por 30 s, seguida de 1000 rpm por 30 s. A área ativa da célula solar orgânica preparada foi de 0,27 cm².

Um evaporador térmico à vácuo da marca Braum foi utilizado para depositar a camada transportadora de elétrons (C₇₀) no dispositivo bicamada e para a deposição dos eletrodos metálicos. Os eletrodos metálicos utilizados consistiram de um filme de 40 nm de cálcio, recobertos por uma camada protetora de Al com 70 nm de espessura.

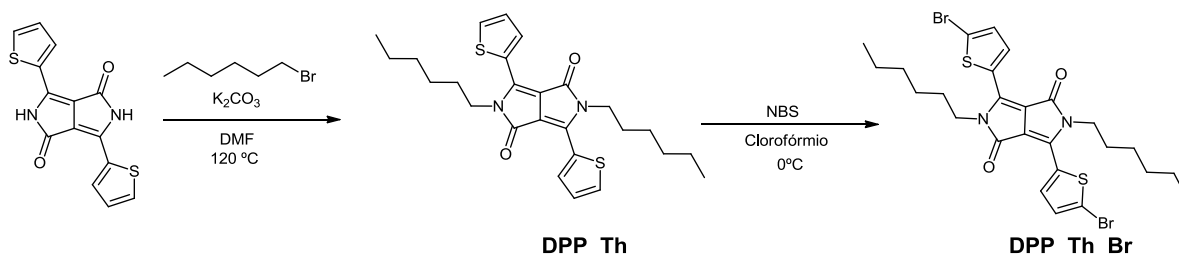
As curvas de corrente vs tensão do dispositivo fotovoltaico foram realizadas sob iluminação utilizando uma lâmpada com filtro Air Mass 1.5, oriunda de um simulador solar Oriel Newport Sol 3A com uma intensidade de 100 mW cm^{-2} .

5. RESULTADOS

A molécula de partida utilizada neste trabalho foi um derivado do DPP, o 3,6-Di(tiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona. Devido a sua baixa solubilidade, o primeiro procedimento experimental adotado foi substituir os hidrogênios dos nitrogênios da lactama por cadeias alquílicas. Seguindo a metodologia proposta por Kwon et al, o DPP foi alquilado com hexilas de forma a reduzir o já mencionado π Stacking, e conseqüentemente, promover o aumento da solubilidade do composto. (KWON et al., 2015)

Em seguida foi necessário realizar a substituição dos hidrogênios das posições 2 e 5 do DPP_Th por um átomo de bromo, de maneira a preparar o composto para reações subseqüentes. Um esquema simplificado das reações realizadas até a síntese do DPP_Th_Br está apresentado na Figura 35.

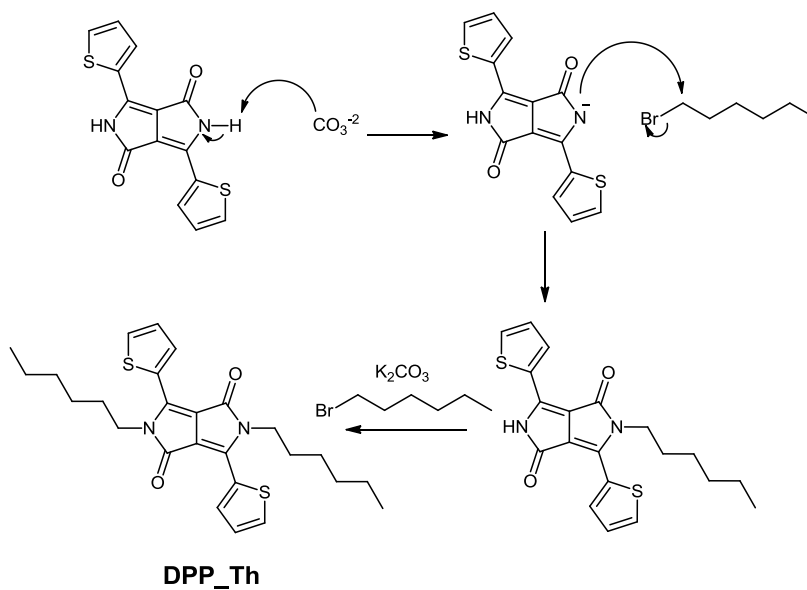
Figura 35: Representação esquemática da alquilação e halogenação do DPP.



Fonte: O autor

Nas Figuras 36 e 37, tem-se o mecanismo das reações de alquilação e halogenação respectivamente. Conforme é possível observar na Figura 36, a primeira etapa da reação ocorre quando o carbonato abstrai o hidrogênio ligado aos nitrogênios das posições 2 ou 5 e gerando um ânion do DPP, caracterizando uma substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Em seguida o ânion do DPP ataca o carbono com densidade de carga positiva do 1-bromohexila, clivando a ligação carbono-bromo e gerando uma ligação carbono-nitrogênio. Esta etapa gera como produtos, o íon brometo e o produto monoalquilado. O produto dialquilado (DPP_Th) é obtido após o ataque da base no segundo átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio da lactama.

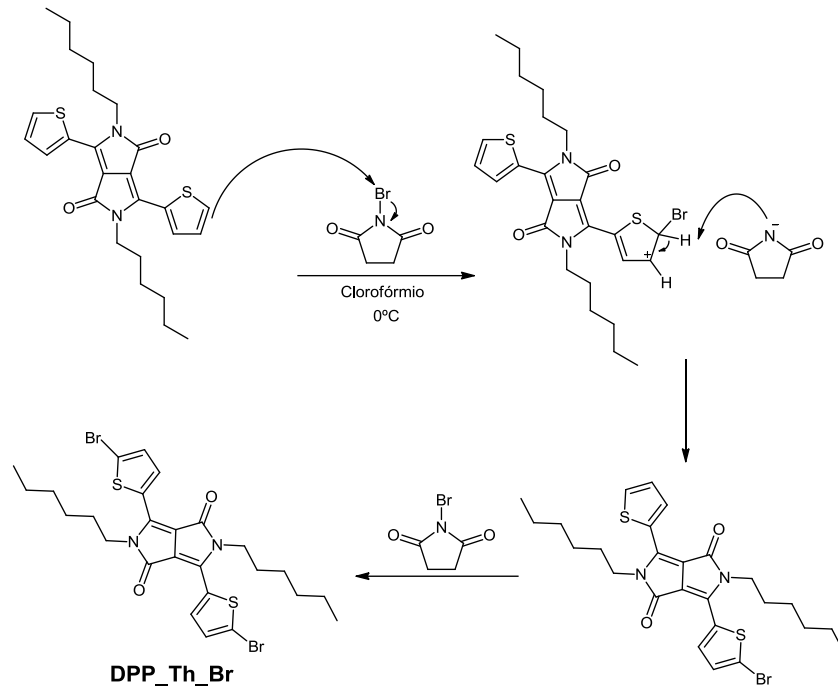
Figura 36: Representação do mecanismo proposto para a reação de alquilação do DPP.



Fonte: O autor

A reação de halogenação do DPP_Th foi realizada com N-Bromosuccinamida (Figura 37), pois este composto oferece condições de reações mais brandas e realiza a adição de bromo apenas nas posições mais reativas do tiofeno (posições 2 ou 5).

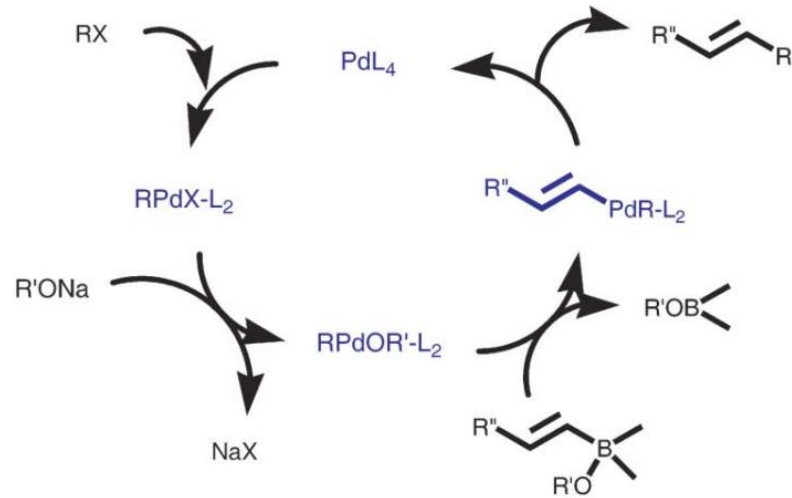
Figura 37: Representação do mecanismo proposto para a reação de halogenação do DPP_Th.



Fonte: O autor

Após a halogenação, a etapa de reação seguinte consistiu na adição de dois anéis de tiofeno nas posições 2 e 5 do derivado DPP-Th_Br. A reação utilizada para esta inserção foi o acoplamento de Suzuki, que consiste num ciclo catalítico de paládio, onde há uma adição oxidativa do paládio, formando um composto $R(PdL_2)X$, onde R é uma molécula orgânica e X um halogênio, seguido de transmetalacão, onde há a eliminação de um sal e posterior eliminação redutiva, retornando o paládio a seu estado inicial. A Figura 38 apresenta um esquema geral da reação de Suzuki (SUZUKI, 2005)

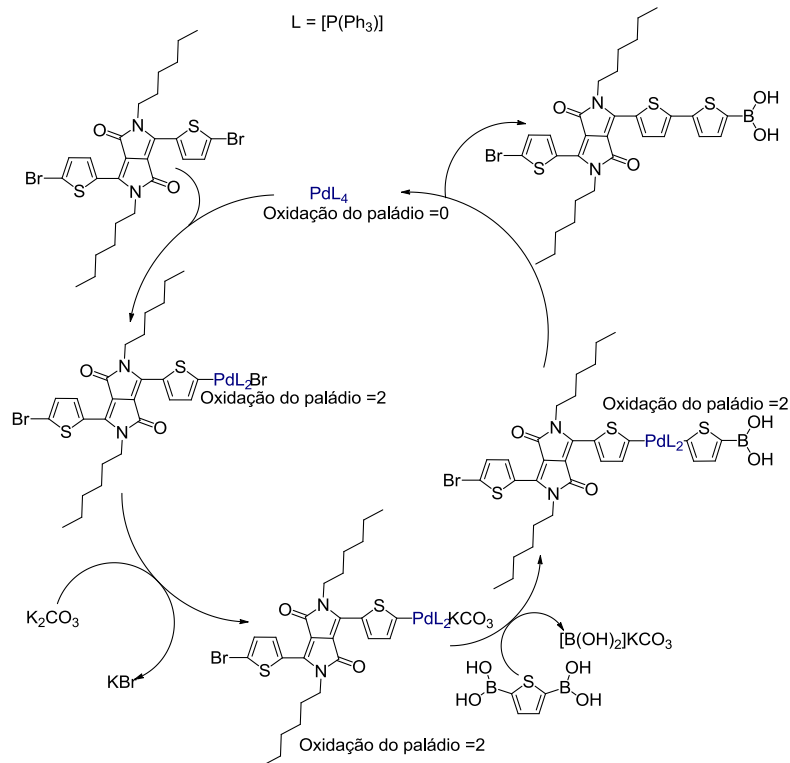
Figura 38: Representação do ciclo catalítico do acoplamento de Suzuki.



Fonte: SUZUKI, 2005.

Baseado no ciclo da Figura 38, supõem-se que para o derivado do DPP a reação que ocorre no ciclo catalítico com paládio é a que está exibida na Figura 39.

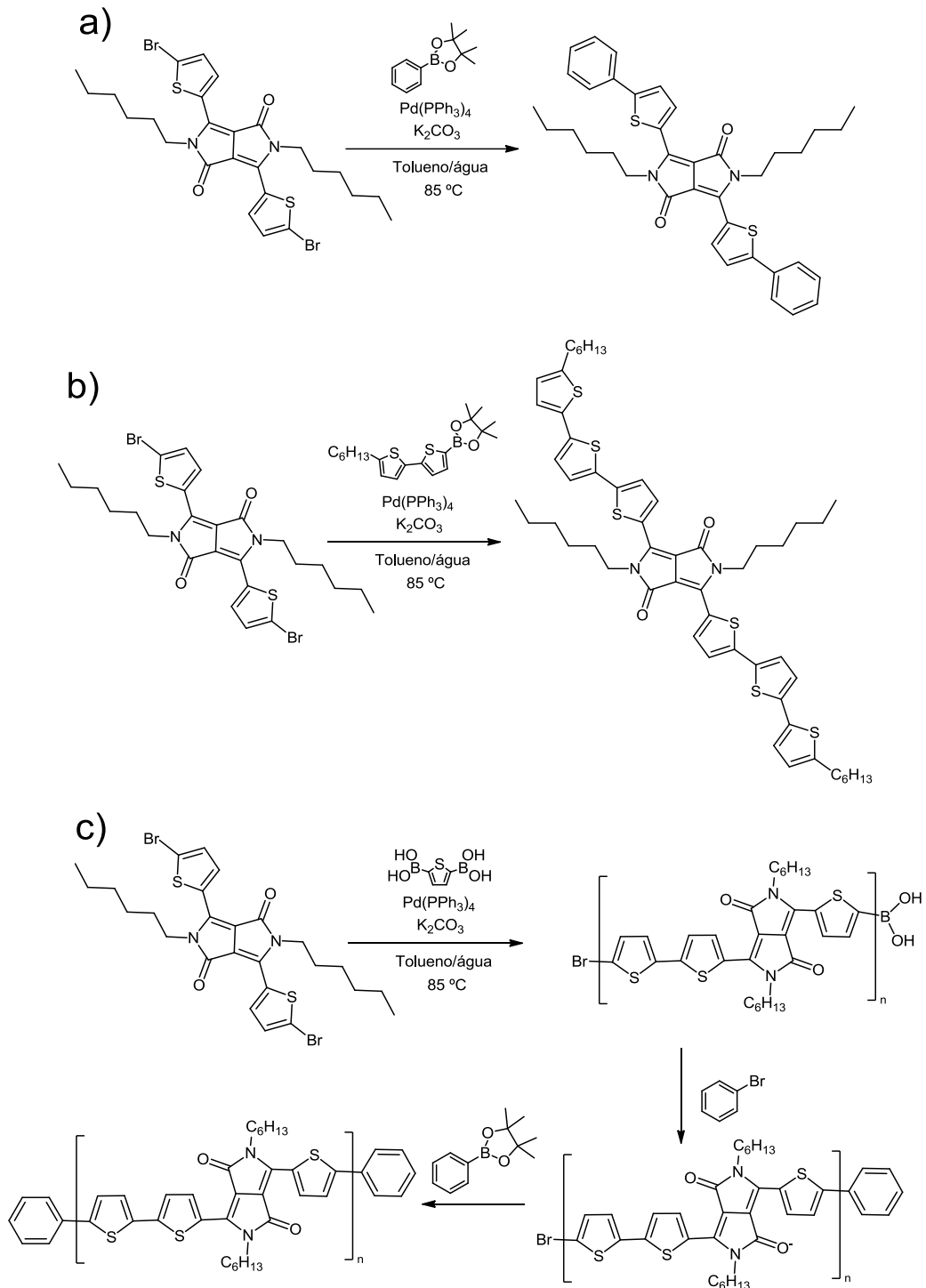
Figura 39: Representação do ciclo catalítico de Suzuki proposto para a reação de polimerização do Poli-DPP_3Th.



Fonte: SUZUKI, 2005.

Esta rota sintética também foi utilizada para a síntese dos compostos DPP_Th_Ph (resultados apresentados no anexo I) e DPP_3Th. A rota reacional utilizada para os compostos sintetizados está representada na Figura 40.

Figura 40: Representação esquemática da reação de síntese do DPP_Th_Ph (a), DPP_3Th (b) Poli-DPP_3Th (c).



Fonte: O autor

Após a síntese, os compostos obtidos neste trabalho foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos até o momento, iniciando-se pela caracterização estrutural das moléculas, seguido das caracterizações fotofísicas e eletroquímicas. Os testes preliminares envolvendo a utilização dos materiais como camada ativa em células solares orgânicas também serão abordados ao longo do capítulo.

5.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Uma das primeiras análises utilizadas para confirmar a obtenção dos compostos foi a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR dos derivados de DPP sintetizados neste trabalho estão apresentados na Figura 41.

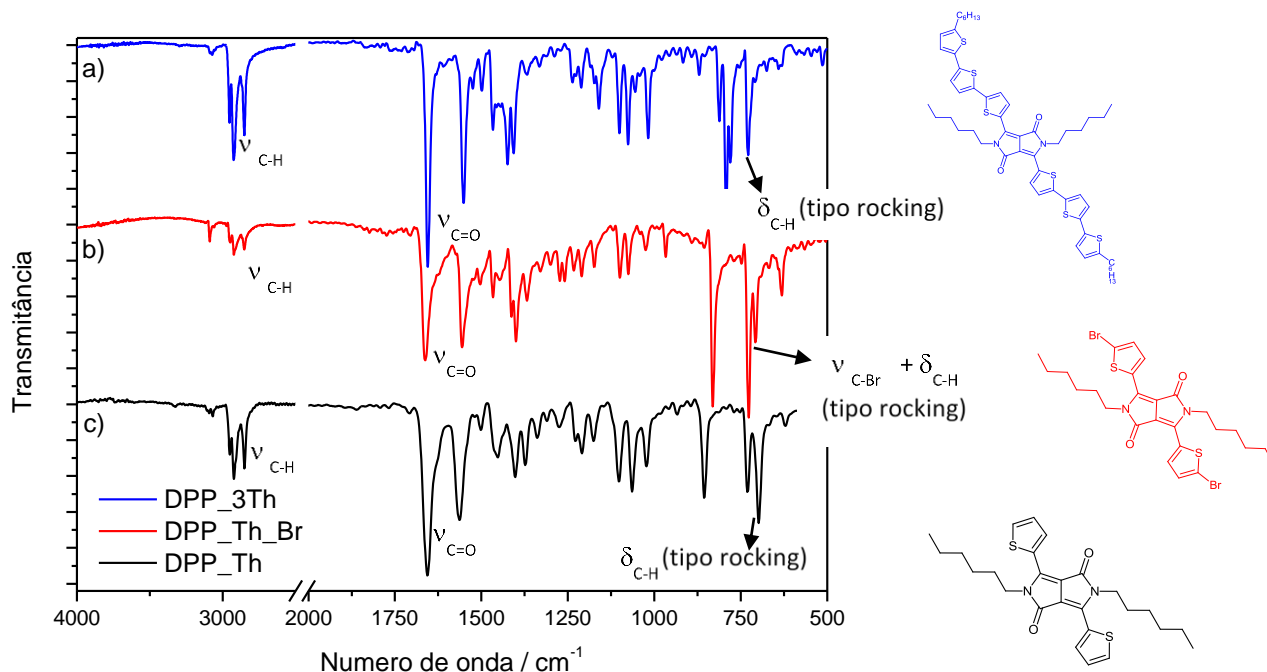
O espectro do DPP_Th (Figura 41, c) foi utilizado para a obtenção de informações iniciais sobre o sucesso da reação de alquilação. Na Tabela 4 encontra-se a atribuição das principais bandas, as quais estão de acordo com os dados encontrados na literatura. (KANIMOZHI et al., 2010)

As bandas em 2950, 2923 e 2850 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 alifáticos, referentes as alquilas inseridas na reação. Em 1454 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída a deformação angular da ligação C=C aromática. Por fim, as bandas em 730 e 698 cm^{-1} são atribuídas deformações angulares C-C, do tipo rocking. As demais bandas identificadas estão apresentadas na Tabela 4. (SMITH, 1999)

O espectro do DPP_Th_Br (Figura 41, b) é semelhante ao seu precursor, apresentando pequenos deslocamentos no número de onda das transições e uma modificação na intensidade relativa das bandas, quando comparado com o composto não-halogenado. Uma mudança significativa ocorre na banda localizada em 727 cm^{-1} . Quando analisada a intensidade relativa desta banda em relação à banda adjacente (707 cm^{-1}), é possível notar que houve uma inversão da intensidade das mesmas. Esta inversão (aumento da intensidade da banda em 727 cm^{-1}) foi atribuída a inserção do bromo nos carbonos 2 e 5 do DPP_Th, pois o estiramento da ligação C-Br localiza-

se na mesma região da banda da deformação angular C-C do tipo “rocking” da cadeia lateral.

Figura 41: Espectro de infravermelho dos derivados de DPP sintetizados.



Fonte: O Autor

Tabela 4. Atribuição das absorções características dos compostos DPP_Th, DPP_Th_Br e DPP_3Th.

Banda / cm ⁻¹	Atribuição
3093	ν(C-H) assimétrico de alcanos
3070	ν(C-H) simétrico de alcanos
2950 - 2923	νC-H, (CH ₂) _n ,CH ₃
2850	νC-C, (CH ₂) _n ,CH ₃
1656	νC=O
1564-1500	νC=C
1454	δC-C
1402	δCH ₃
1338-1274	νC-N
1209	νC-S
770	δC-H (aromático)
730	δC-C (tipo rocking) e νC-Br
698	δC-C

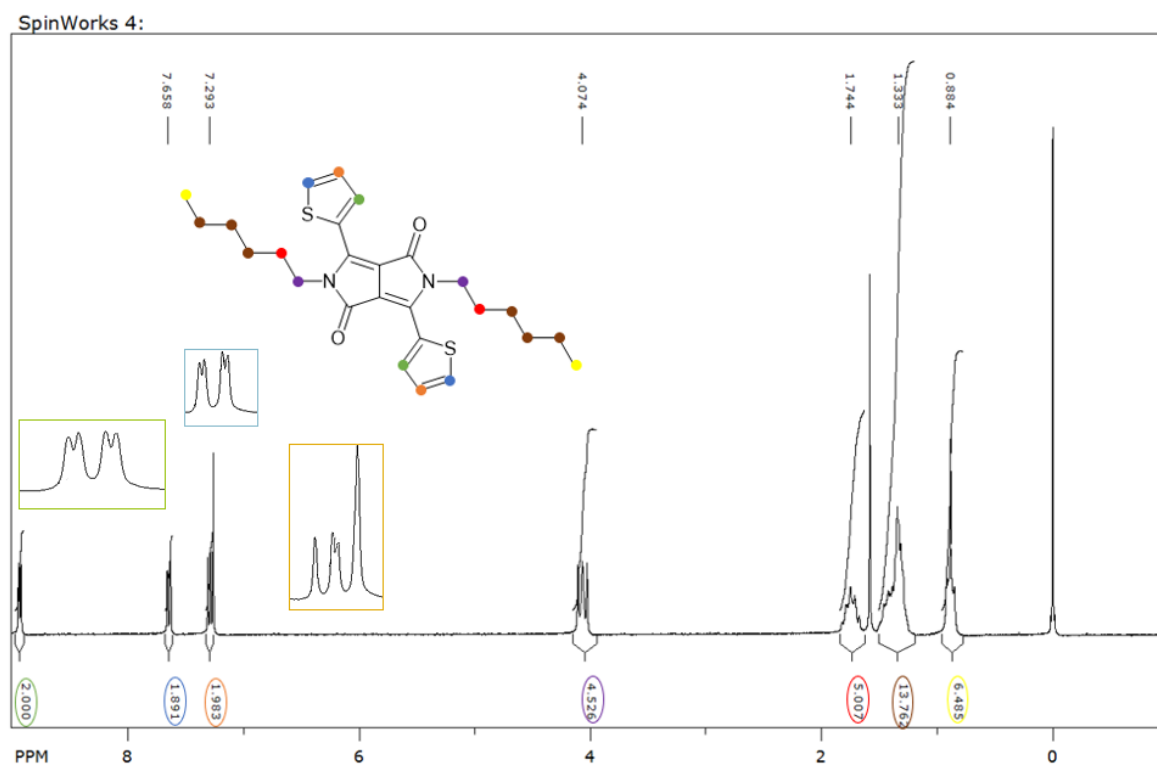
O espectro de FTIR do DPP_3Th (Figura 41, a) não apresentou grandes diferenças em relação aos resultados do DPP_Th, uma vez que os compostos não apresentam grandes divergências nas ligações químicas envolvidas. As bandas características se mantêm, porém, suas intensidades relativas sofreram algumas alterações.

5.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H).

A fim de investigar a estrutura química dos compostos sintetizados foram realizadas análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN).

A Figura 42 mostra o espectro obtido para o composto DPP_Th, com a identificação dos carbonos aos quais os hidrogênios estão ligados realizada por cores, para melhor visualização. Os dados obtidos através do espectro estão exibidos na Tabela 5. De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que o composto obtido após a purificação em coluna cromatográfica é o 2,5-dihexil-3,6-di (tiofen-2-il) pirrolo [3,4-c] pirrol-1,4 (2H, 5H)-diona (DPP_Th).

Figura 42: Espectro de ^1H RMN do DPP_Th.



Fonte: o Autor.

Tabela 5: Atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN para o DPP_Th.

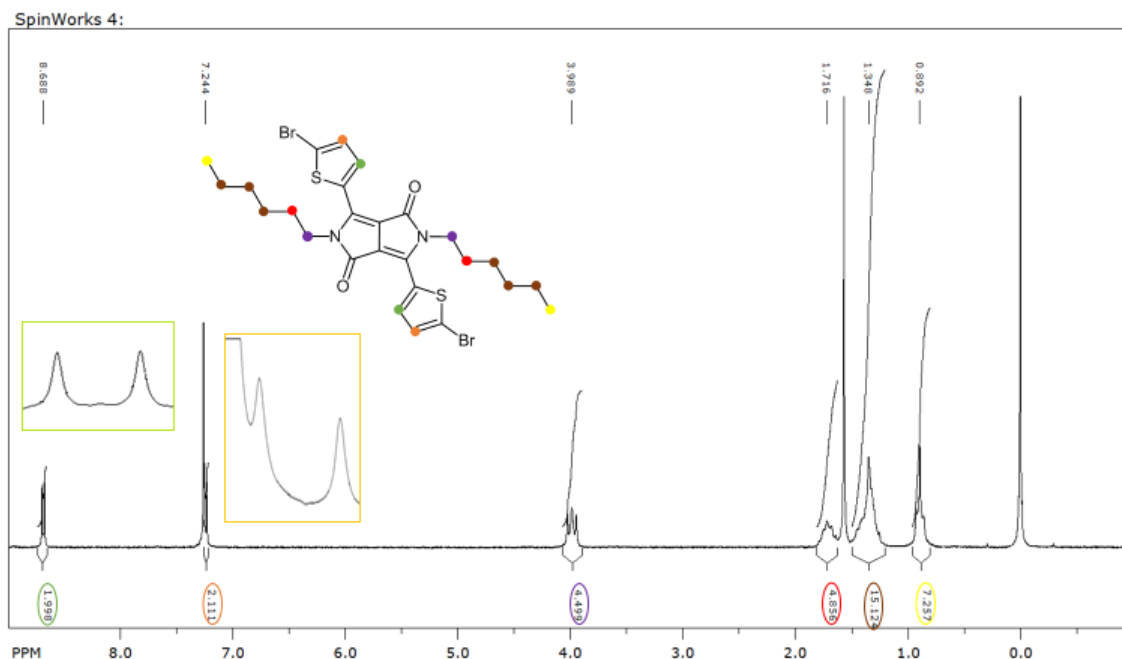
Sinal / ppm	Indicação do C	Número de Hidrogênios	Tipo/Constantes de acoplamento
8,94	Verde	2	dd, $J_1=1,1\text{Hz}$, $J_2=3,9\text{Hz}$
7,65	Azul	2	dd, $J_1=1,1\text{Hz}$, $J_2=5,0\text{Hz}$
7,29	Laranja	2	dd, $J_1=4,3\text{Hz}$, $J_2=5,3\text{Hz}$
4,07	Roxo	4	t, $J=7,8\text{Hz}$
1,65 a 1,85	Vermelho	4	m
1,24 a 1,50	Marrom	12	m
0,88	Amarelo	6	t, $J=6,8\text{Hz}$

dd: duplo dubleto; t: tripleto; m: multipleto; J: constante de acoplamento

O composto analisado em seguida foi o DPP_Th_Br. O espectro obtido para este composto está apresentado na Figura 43 e as respectivas atribuições estão representadas na Tabela 6. A principal informação obtida através desse espectro é o desaparecimento do sinal em 7,65 ppm, relativo aos hidrogênios das posições 2 e 5 do DPP_Th, o que confirma a obtenção do produto desejado. Também foram

observados deslocamentos químicos dos sinais dos hidrogênios das posições 3 e 4 dos anéis de tiofeno, devido ao caráter retirador de elétrons do átomo de bromo.

Figura 43: Espectro de ^1H RMN do DPP_Th_Br.



Fonte: o Autor.

Tabela 6: Atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN para o DPP_Th_Br.

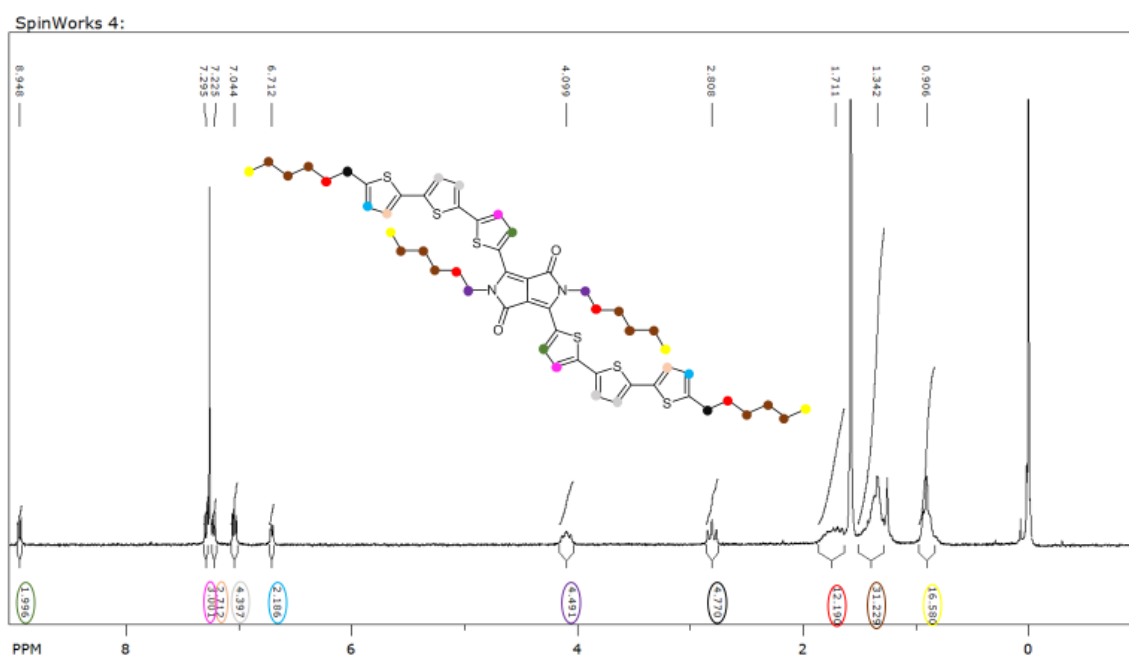
Sinal / ppm	Indicação do C	Número de hidrogênios	Tipo/Constantes de acoplamento
8,69	Verde	2	d, $J = 4,2$ Hz
7,24	Laranja	2	d, $J = 4,2$ Hz
3,99	Roxo	4	t, $J = 7,8$ Hz
1,65 a 1,85	Vermelho	4	m
1,24 a 1,50	Marrom	12	m
0,89	Amarelo	6	t, $J = 6,8$ Hz

dd: duplo duplete; t: triplete; m: multiplete; J: constante de acoplamento

Para o DPP_3Th (Figura 44 e Tabela 7) foi observado que a inserção de anéis de tiofeno acarreta no surgimento de 3 novos picos, localizados em 7,23, 7,04 e 6,71 ppm. Esses sinais são referentes aos hidrogênios ligados aos átomos de carbono dos anéis de tiofeno. Além disto, a inserção de uma cadeia alquílica nas extremidades da molécula leva a presença de um sinal em 2,81 ppm, referente aos hidrogênios do

grupo $-CH_2-$ ligado diretamente ao tiofeno. Os resultados obtidos para as três moléculas sintetizadas estão de acordo com o esperado e se apresentam coerentes com os dados citados na literatura.(KIRKUS et al., 2012; WIOSNA-SALYGA et al., 2015).

Figura 44: Espectro de 1H RMN do DPP_3Th.



Fonte: o Autor.

Tabela 7: Atribuição dos sinais observados no espectro de 1H RMN para o DPP_3Th.

Sinal / ppm	Indicação do C	Número de hidrogênios	Tipo/Constantes de acoplamento
8,95	Verde.	2	d, J = 4,2 Hz.
7,30	Pink	2	d, J = 4,2 Hz.
7,23	Salmão claro	2	d, J = 3,9 Hz.
7,04	Cinza claro	4	t, J = 3,4 Hz.
6,71	Azul claro	2	d, J = 3,7 Hz.
4,10	Roxo	4	t, J = 7,5 Hz
2,81	Preto	4	t, J = 7,6 Hz
1,62 a 1,85	Vermelho	12	m
1,20 a 1,45	Marrom	32	m
0,88	Amarelo	16	m

dd: duplo dubleto; t: tripleto; m: multipleto; J: constante de acoplamento

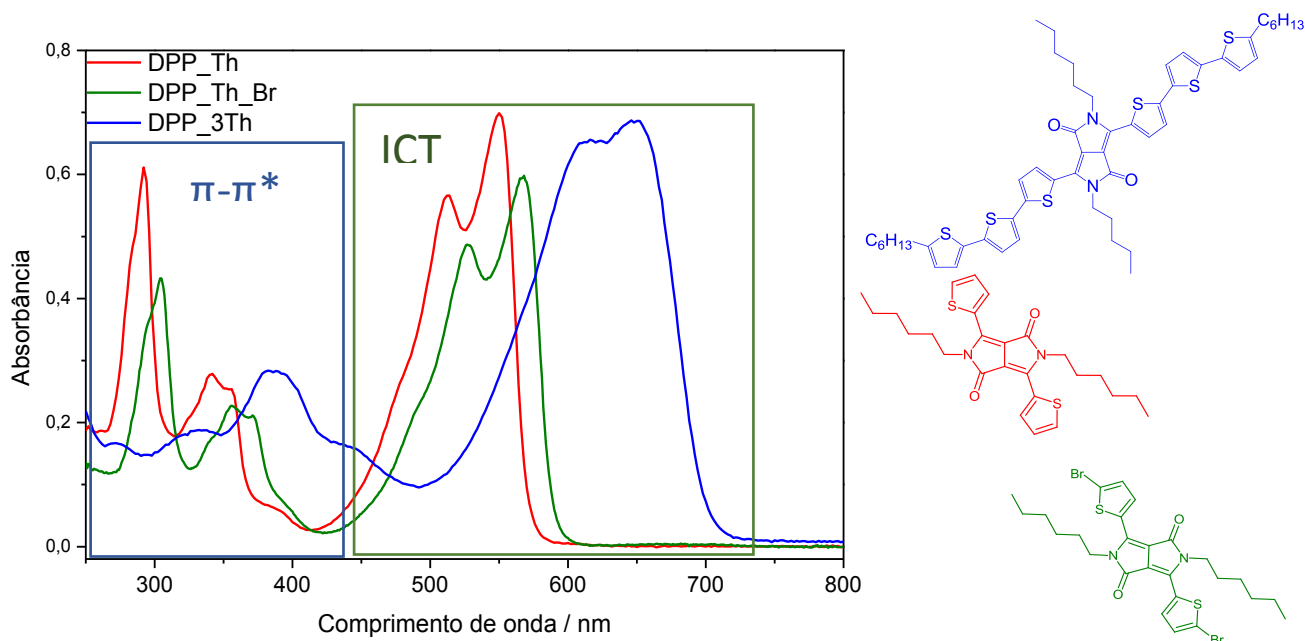
A fim de verificar a obtenção do copolímero pDPP_3Th, análises de ^1H RMN foram realizadas. Porém, devido a pobre solubilidade do material em CDCl_3 , os resultados obtidos não permitiram uma análise que confirmasse se a estrutura desejada foi realmente alcançada. O espectro de ^1H RMN para o copolímero pDPP_3Th está exibido no Anexo 2.

5.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível.

Os materiais sintetizados apresentam a possibilidade de serem utilizados como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. Assim, é de primordial importância o estudo da interação desses compostos com a luz. Devido a isso, uma das técnicas espectroscópicas utilizadas é a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. Nesta técnica é possível obter informações a respeito das transições eletrônicas que ocorrem quando elétrons são excitados a partir do estado fundamental. A Figura 45 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos compostos sintetizados neste trabalho em solução de clorofórmio.

Os espectros dos derivados de DPP apresentados na Figura 45 apresentam três bandas principais, localizadas entre 250 a 450 nm e 470 a 700 nm. Para o DPP_Th observa-se transições em 291, 341, 512 e 549 nm. Para o DPP_Th_Br estas transições sofrem um deslocamento de cerca de 14 nm, localizando-se nos comprimentos de onda de 304, 355, 526 e 568 nm. Este deslocamento em relação ao composto não halogenado deve-se ao fato do caráter retirador de elétrons do bromo. Para o DPP_3Th, as transições eletrônicas na região de mais alta energia apresentam um deslocamento de cerca de 40 nm em relação ao DPP_Th. As bandas deste composto localizam-se em 380, 615 e 650 nm.

Figura 45: Espectro de absorção na região do ultravioleta-vísivel (C = 0,01 mg/mL)



Fonte: O autor

ICT: transferência interna de carga (*internal charge transfer*)

As bandas de maior energia, localizadas entre 291 e 380 nm, são associadas a transições do tipo $\pi-\pi^*$. Para as bandas de menor energia, localizadas entre 430 a 750 nm, atribuiu-se à presença de um processo de transferência interna de carga (ICT-do inglês *internal charge transfer*). (PONNAPPA et al., 2017; SAHU et al., 2012; WANG et al., 2015; YU et al., 2015)

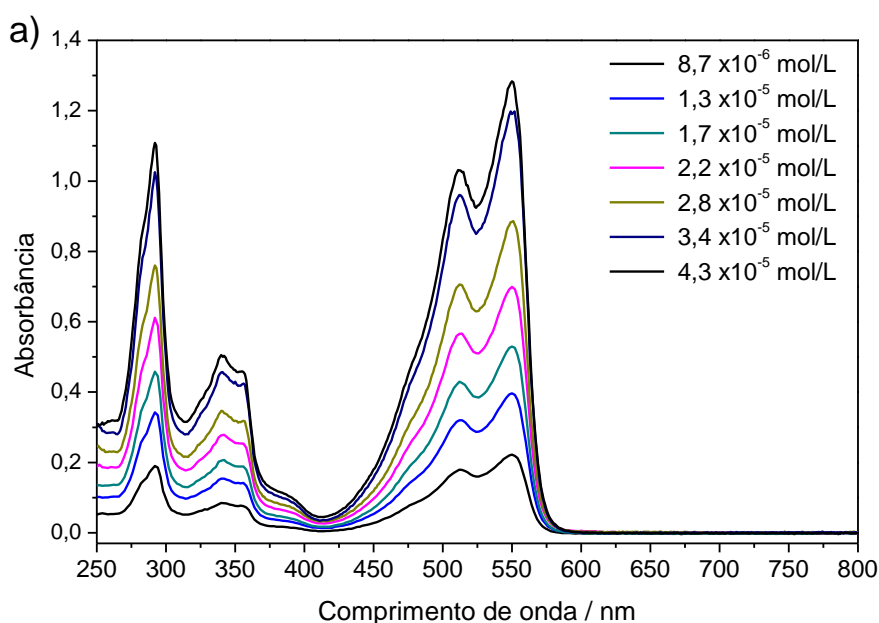
Em relação a banda de transferência interna de carga (430 nm a 750 nm) nota-se a presença de ombros, característicos da existência de uma estrutura vibrônica. Para o DPP_Th, observa-se um pico principal em 549 nm e ombros em 512 nm e 477 nm. No derivado dibromado (DPP_Th_Br) e no DPP_3Th estas transições apresentaram um considerável deslocamento batocrômico: no DPP_Th_Br o pico principal está localizado em 568 nm, e os ombros em 526 nm e 492 nm. Já no DPP_3Th o pico principal apresentou um deslocamento de cerca de 101 nm (pico em 650 nm e ombros em 568 e 549 nm). Este deslocamento está associado a diminuição da energia da transição HOMO-LUMO e ao aumento da conjugação π nessas moléculas. (KIRKUS et al., 2012).

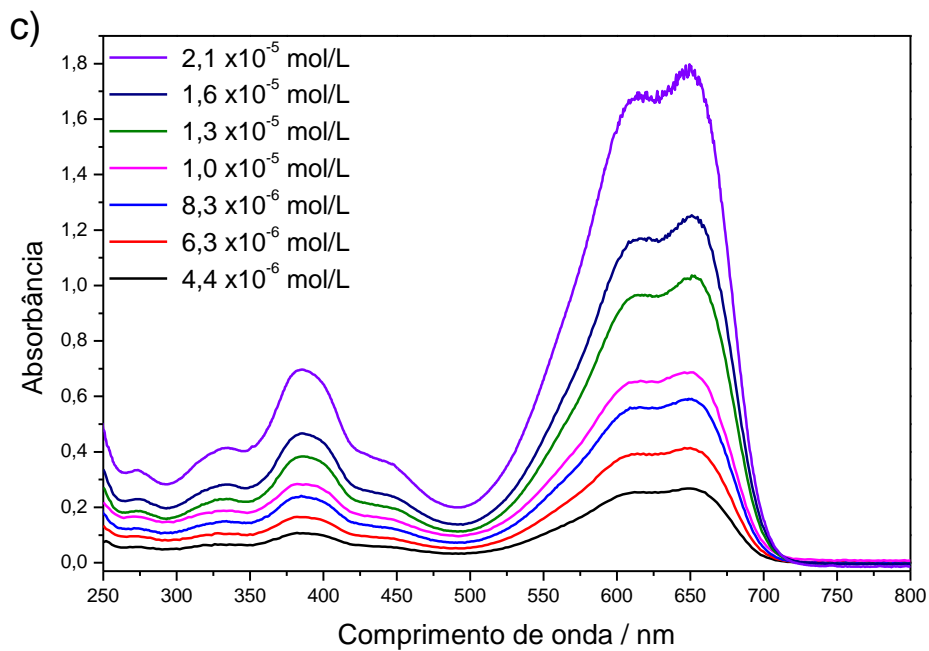
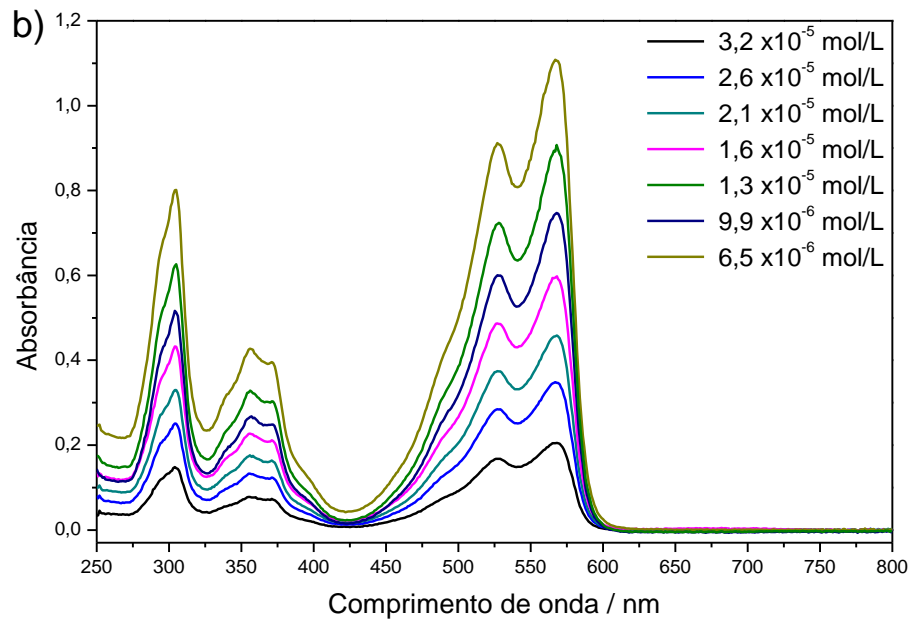
Apesar dos deslocamentos citados no parágrafo anterior, o perfil dos espectros é semelhante, indicando que as transições eletrônicas assinaladas nos três

compostos são as mesmas. Desta forma, assume-se que na banda atribuída a transferência interna de carga (ICT) têm-se uma transição puramente eletrônica (pico principal) e duas transições vibrônicas (0-1 e 0-2) (KARSTEN; JANSSEN, 2011; WIOSNA-SALYGA et al., 2015).

A possibilidade de formação de agregados moleculares em solução foi estudada através da influência da concentração no comportamento espectroscópico das soluções dos derivados de DPP em CHCl_3 . Os espectros de absorção na região do UV-Vis para estes derivados estão apresentados na Figura 46. Os valores de absorvidade molar obtidos para estes compostos foram de $3,16 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o DPP_Th, $3,53 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o DPP_Th_Br e $7,79 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o DPP_3Th. Estes valores atendem a um dos requisitos para a utilização dos compostos em camadas ativas em células solares orgânicas.

Figura 46: Espectros de absorção dos derivados do DPP em diferentes concentrações. DPP_Th (a), DPP_Th_Br (b) e DPP_3Th (c).



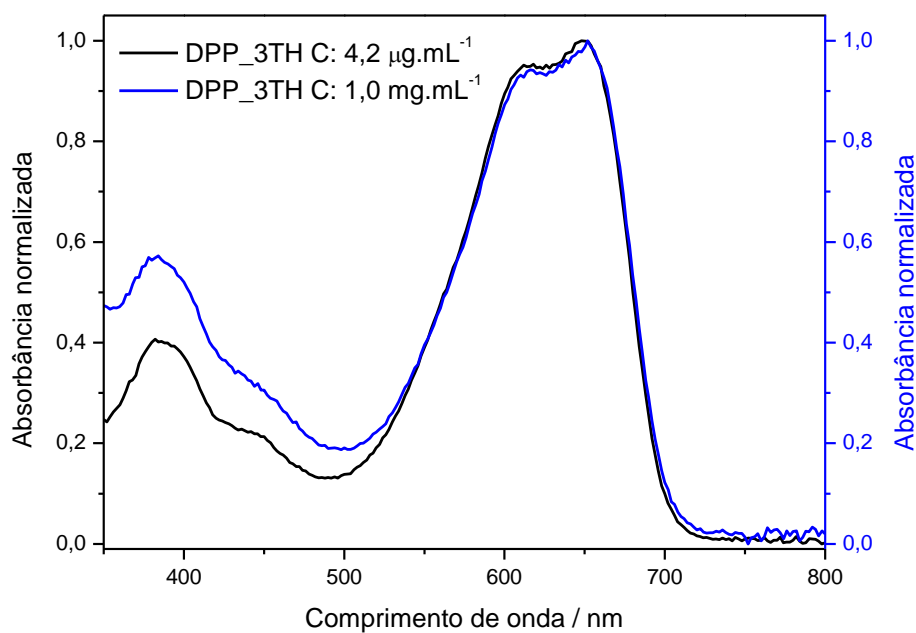


Fonte: O autor.

Através da análise dos espectros da Figura 46 observou-se que os perfis dos espectros independem da concentração da amostra na faixa de concentração estudada. Como nos derivados do DPP é bastante comum observar deslocamentos dos comprimentos de onda associados aos processos de transferência interna de carga (ICT), foi realizado um ensaio onde cerca de 50 μL de uma solução de DPP_3Th na concentração de 1mg mL^{-1} foi confinado entre duas lamínulas de vidro. Este sistema foi levado ao espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis para o

registro da análise. A Figura 47 mostra o espectro da solução concentrada sobreposta a diluída.

Figura 47: Espectro de absorção normalizado para a solução concentrada e diluída do DPP_3Th.

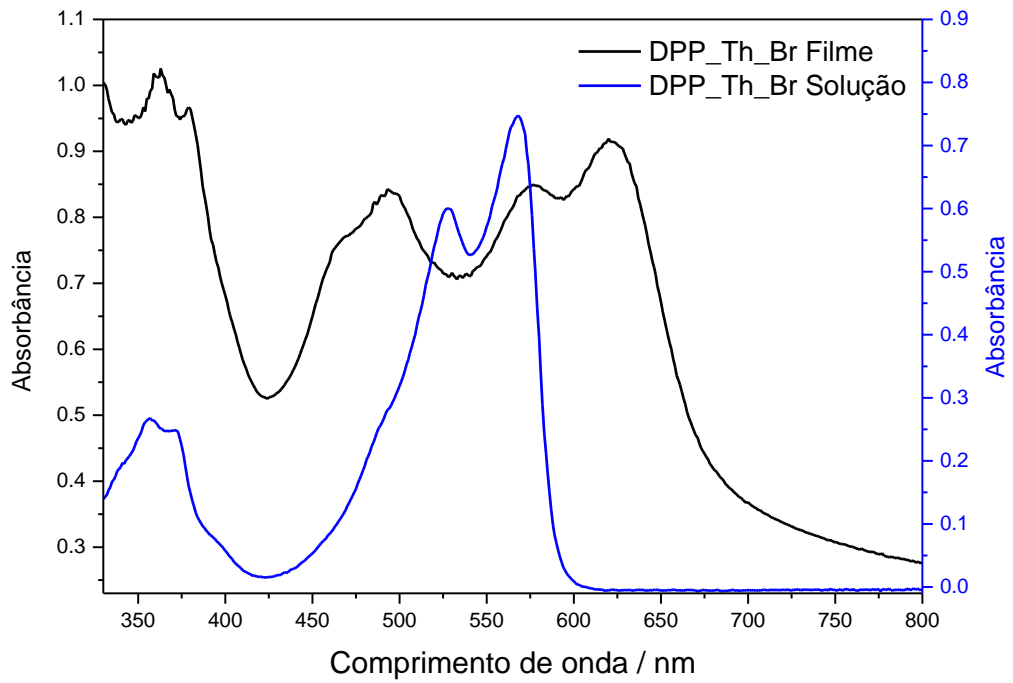
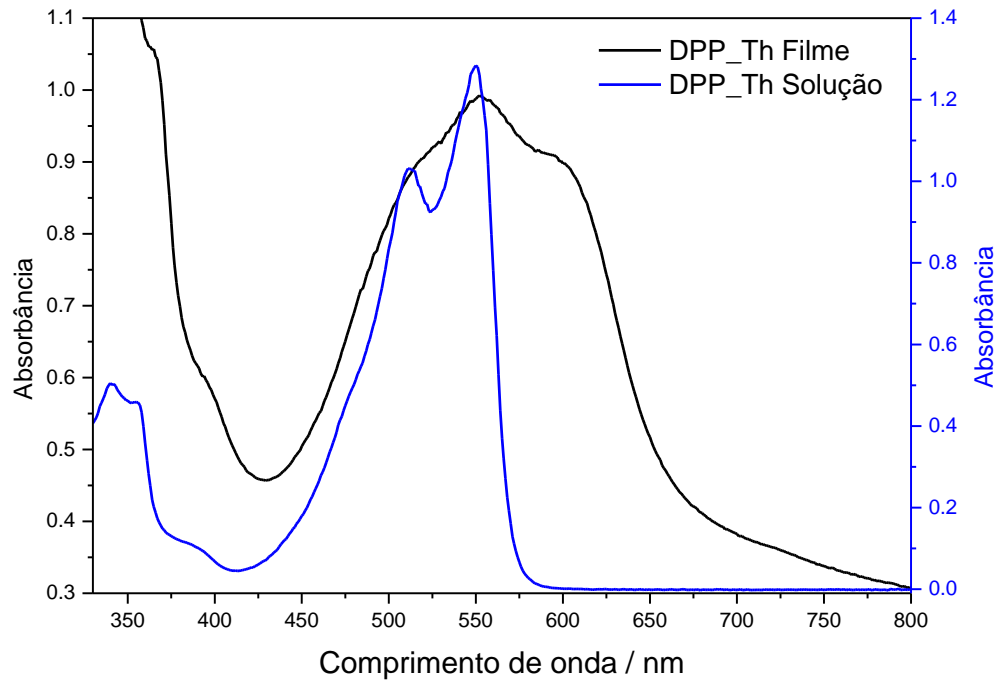


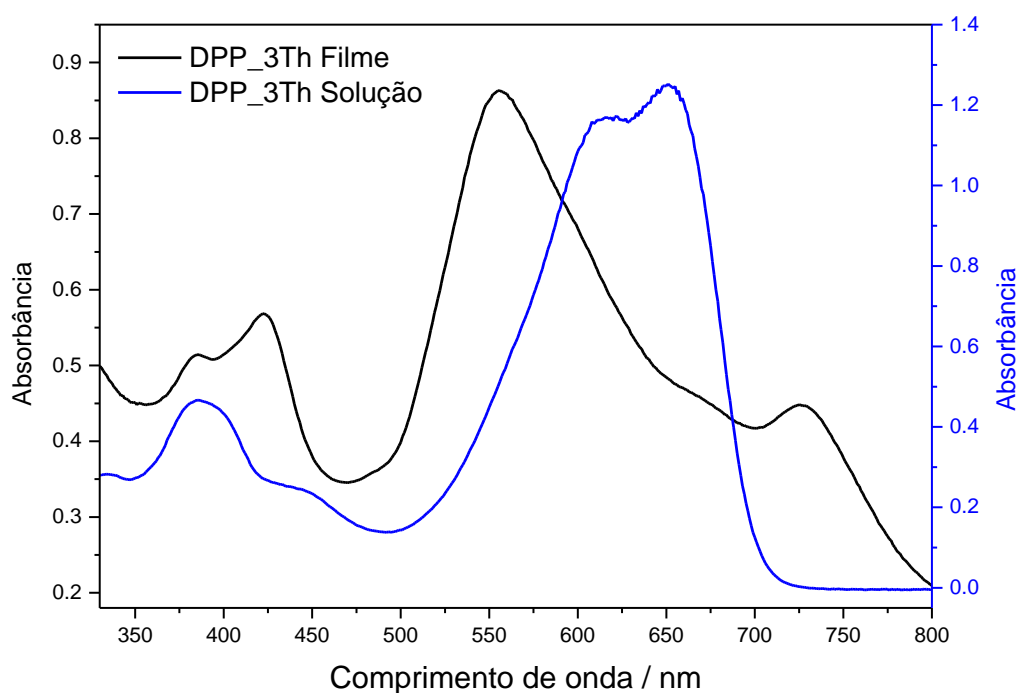
Fonte: O autor.

Observa-se que não há diferença entre os espectros da Figura 47, indicando que, possivelmente, não ocorre a formação de agregados quando a molécula está em solução.

Considerando-se que a formação de agregados é facilitada no estado sólido, filmes dos compostos sintetizados neste trabalho foram preparados através da técnica de “dip coating”, depositando filmes em substratos de vidro. Os espectros dos filmes (e para efeito de comparação, das soluções diluídas) estão apresentados na Figura 48.

Figura 48: Espectros de absorção no ultravioleta visível de filmes e soluções dos derivados do DPP.





Fonte: O autor.

Os espectros dos filmes, assim como os espectros em solução, podem ser divididos em duas regiões: entre 362 a 421 nm (transição $\pi\text{-}\pi^*$) e 493 a 724 nm (transferência interna de carga). Na região da ICT, há uma mudança significativa no espectro. Para todos os compostos observa-se um deslocamento batocrômico dos espectros em filme quando comparados com os em solução, indicando a ocorrência de interações intermoleculares entre a molécula e o solvente. (LO et al., 2018; SPANO, 2010) A Tabela 8 apresenta os valores de comprimento de onda da transição interna de carga para as amostras em solução e filme.

Tabela 8: Comparação dos comprimentos de onda da transição interna de carga nos espectros dos filmes e das soluções em clorofórmio (tetrahydrofurano para o polímero).

Composto	Solução	Filmes
	$\lambda_{ICT} / \text{nm}$	$\lambda_{ICT} / \text{nm}$
DPP_Th	475, 512, 549	519, 551, 596
DPP_Th_Br	487, 526, 568	493, 465 e 577, 619
DPP_3Th	564, 615, 650	554, 661 e 724
pDPP_3Th (THF)	578, 610	-

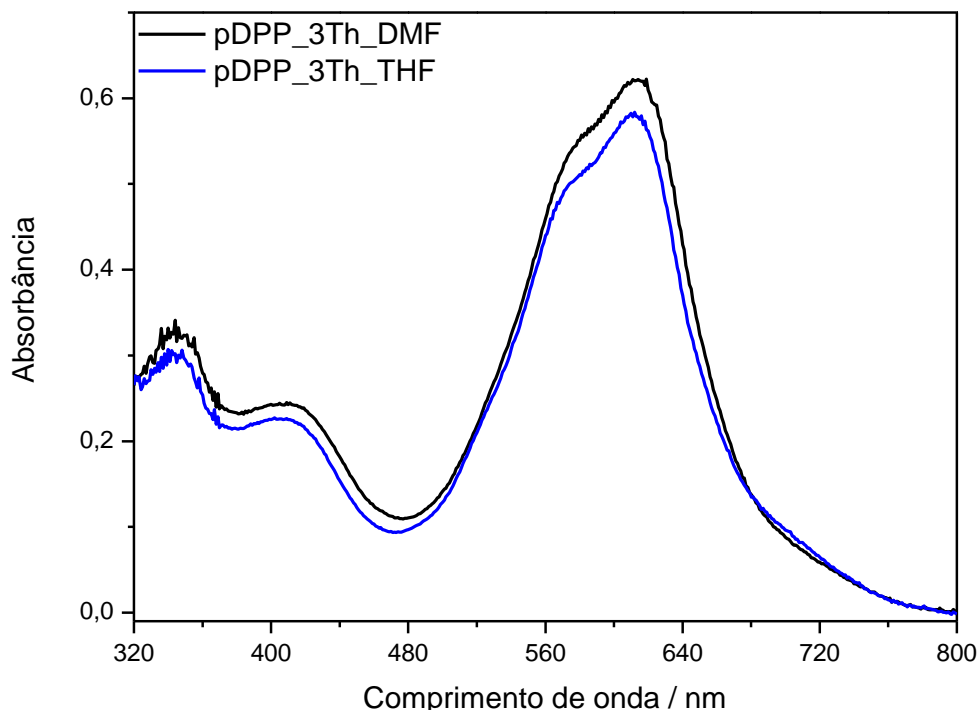
No caso dos compostos DPP_Th e DPP_Th_Br este deslocamento sugere a formação de agregados do tipo J, enquanto que no DPP_3Th, como além do deslocamento batocrômico (da transição 0-0), há um deslocamento hipsocrômico (da transição 0-1), acredita-se que no filme desse composto agregados H e J coexistem no sólido (OSTROVERKHOVA, 2016; YAMAGATA; SPANO, 2012).

Os agregados J e H são descritos por um modelo mecânico-quântico que considera as interações eletrostáticas entre os momentos dipolares das unidades monoméricas (HESTAND; SPANO, 2017; KASHA; RAWLS; EL-BAYOUMI, 1965; SPANO; SILVA, 2014). A orientação relativa dos vetores de transição das unidades no estado sólido influencia a energia da transição e a probabilidade de transição do estado fundamental para o estado excitado. Segundo o modelo, há a possibilidade da existência de dois tipos possíveis de agregados: tipo H (sandwich) ou tipo J (head-to-tail). Os agregados do tipo H são observados quando o ângulo (θ) entre a direção dos momentos dipolares e a linha que une os centros moleculares aproxima-se de 90° . A transição permitida nesse agregado leva ao aparecimento de uma banda de maior energia (deslocamento hipsocrômico). Nos agregados do tipo J, θ aproxima-se de 0° e a transição permitida produz um deslocamento na banda de absorção para regiões de menor energia (deslocamento batocrômico). Adicionalmente, quando os vetores de momento de transição não são paralelos, pode-se ter a presença simultânea de bandas H e J, como observado no espectro do DPP_3Th na forma de filme.

A fim de verificar o efeito da polimerização no comportamento óptico dos derivados do DPP foram realizadas análises envolvendo a espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do pDPP_3Th em dois solventes diferentes estão apresentados na Figura 49.

Analisando-se a Figura 49 nota-se que não há a influência do solvente no perfil do espectro de absorção do copolímero. Entre 320 e 475 nm ocorrem transições do tipo π - π^* e entre 480 a 800 nm a transição relacionada ao processo de transferência interna de carga é observada. A concentração real das soluções deste composto não pode ser definida com precisão, pois nos solventes utilizados, a solubilidade do copolímero foi inferior a $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$. Esta baixa solubilidade, quando comparada a solubilidade dos derivados do DPP apresentados anteriormente, deve-se a cadeias laterais de tamanho insuficiente para a solubilização do composto, o que acarreta em um aumento do π -stacking.

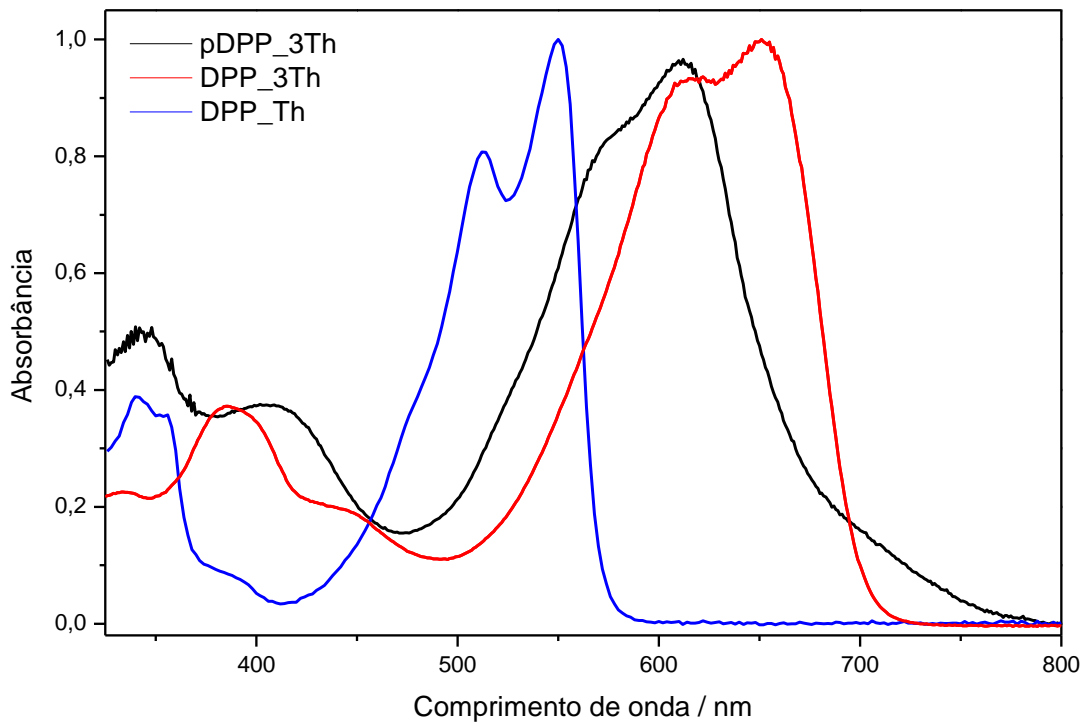
Figura 49: Espectros de absorção na região do ultravioleta visível do pDPP_3Th em solução. Ambos os espectros foram obtidos somente com a parte sobrenadante da solução.



Fonte: O autor.

Ao comparar os espectros do DPP_Th, DPP_3Th e pDPP_3Th, cujos resultados estão apresentados na Figura 50, observa-se que a banda de ICT do copolímero apresenta um deslocamento hipsocrômico quando comparada a banda do DPP_3Th com o pDPP_3Th. O comportamento esperado seria que, no caso do copolímero, a transição interna de carga sofresse um deslocamento batocrômico em relação aos demais derivados do DPP. Porém, foi obtido um comportamento intermediário, pois, considerando-se a posição da transição 0-0, observa-se um deslocamento batocrômico de 60 nm do pDPP_3Th em relação ao DPP-Th e um deslocamento hipsocrômico de 40 nm do pDPP_3Th em relação ao DPP-3Th. Uma possível explicação para esta observação é que no caso do DPP_3Th o ângulo de torção entre os anéis de tiofeno adjacentes seria menor que no copolímero, o que acaba causando uma diminuição da conjugação efetiva do material.

Figura 50: Comparação entre os espectros de absorção UV-Vis do DPP_Th, DPP_3Th e pDPP_3Th.



Fonte: O autor

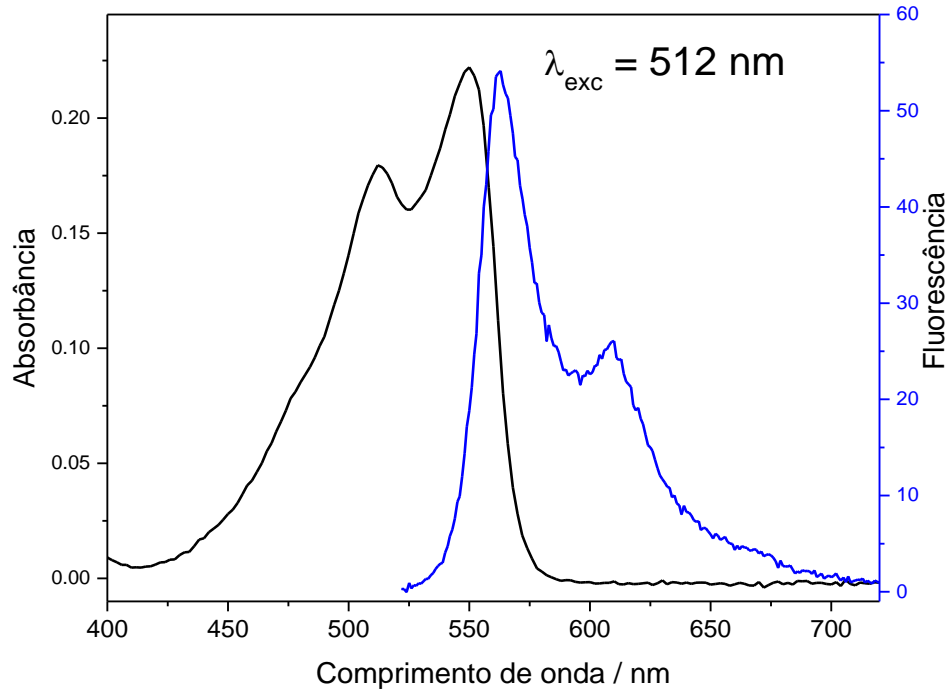
Através dos espectros de absorção em filme, o band-gap óptico dos compostos foi calculado utilizando o método de Tauc adaptado. Os valores encontrados foram de 2,18 eV para o DPP_Th e 1,77 eV para o DPP_3Th. A diminuição do band-gap óptico para o DPP_3Th está de acordo com o esperado para essa molécula, uma vez que há o aumento da conjugação. (GUO et al., 2018; LIU et al., 2013)

5.4. Espectroscopia de Emissão de Fluorescência

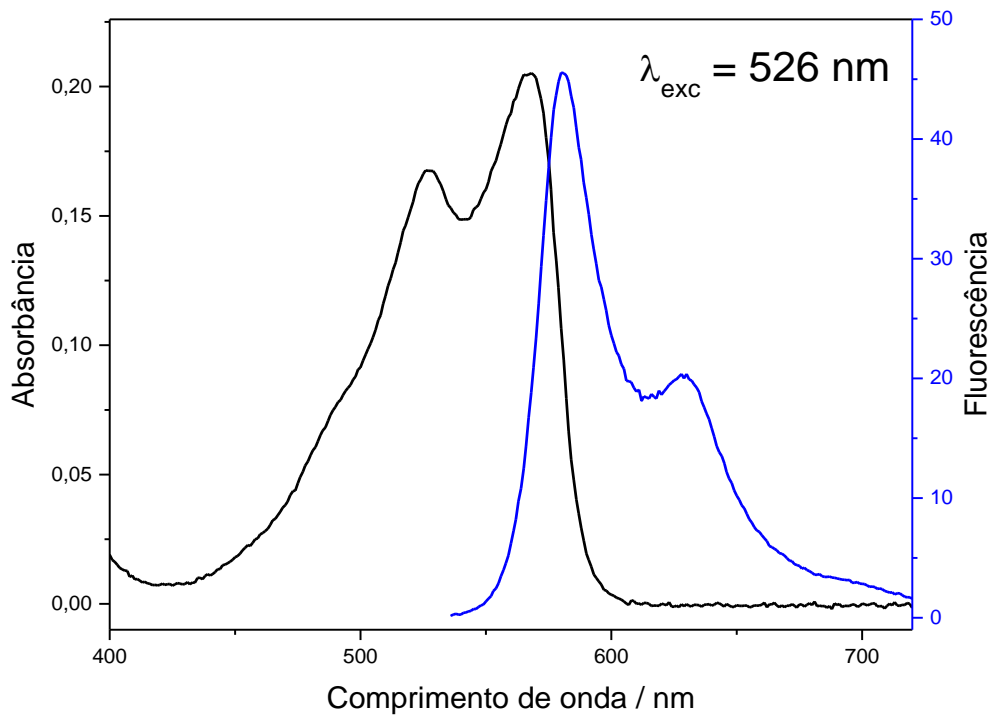
O estudo dos processos que envolvem o decaimento radiativo dos derivados de DPP é importante para a previsão de uma possível aplicação desses compostos em dispositivos optoeletrônicos. Desta forma, estudos utilizando a espectroscopia de emissão de fluorescência foram realizados em soluções com diversas concentrações.

Na Figura 51 são apresentados os espectros de emissão de fluorescência e absorção dos derivados de DPP sintetizados.

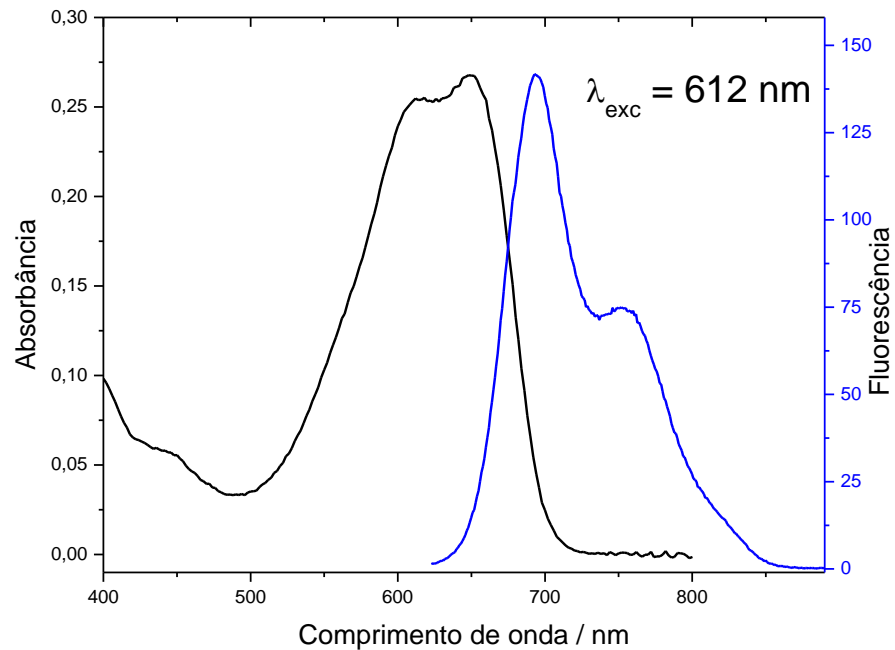
Figura 51: Espectros de emissão e absorção do DPP_Th (a), DPP_Th_Br (b) e DPP_3Th (c). (C=0,004 mg mL⁻¹).



(a)



(b)

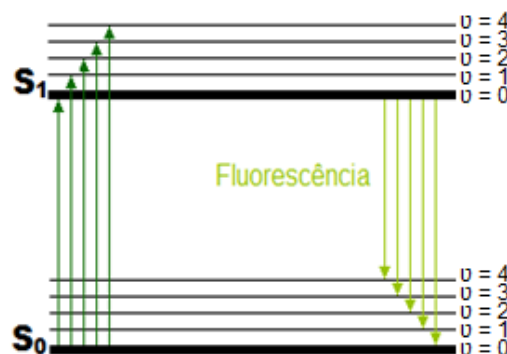


(c)

Fonte: O autor.

O fato dos espectros de absorção e emissão do DPP_Th e DPP_Th_Br serem imagens especulares uns dos outros indica que os processos de absorção e emissão acontecem a partir dos mesmos níveis energéticos. Um esquema das transições observadas e os respectivos comprimentos de onda estão apresentados na Figura 52 e na Tabela 9, respectivamente. Nos espectros da Figura 51 nota-se que a medida que o comprimento efetivo de conjugação da molécula é aumentado, há o aumento do comprimento de onda de emissão. (KUWABARA; YAMAGATA; KANBARA, 2010)

Figura 52: Esquema das transições envolvidas nos processos de absorção e emissão de fluorescência. S_n : nível eletrônico n ; v_n : nível vibracional n



Fonte: O autor

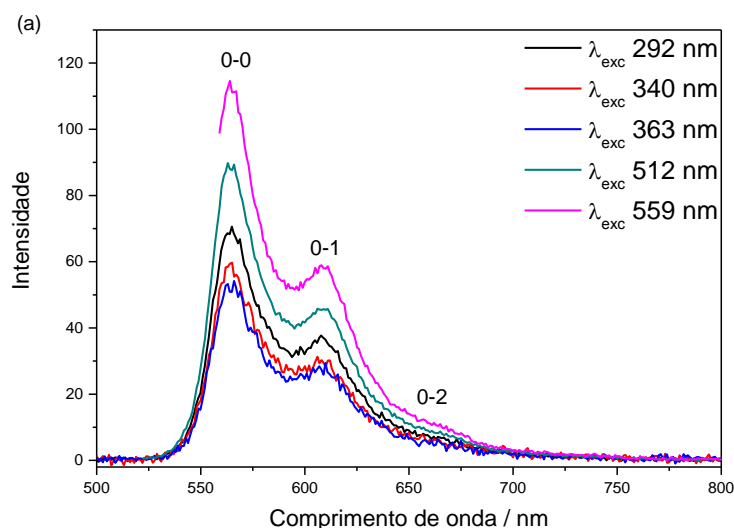
Tabela 9: Transições assinaladas a partir dos espectros de emissão de fluorescência dos compostos sintetizados.

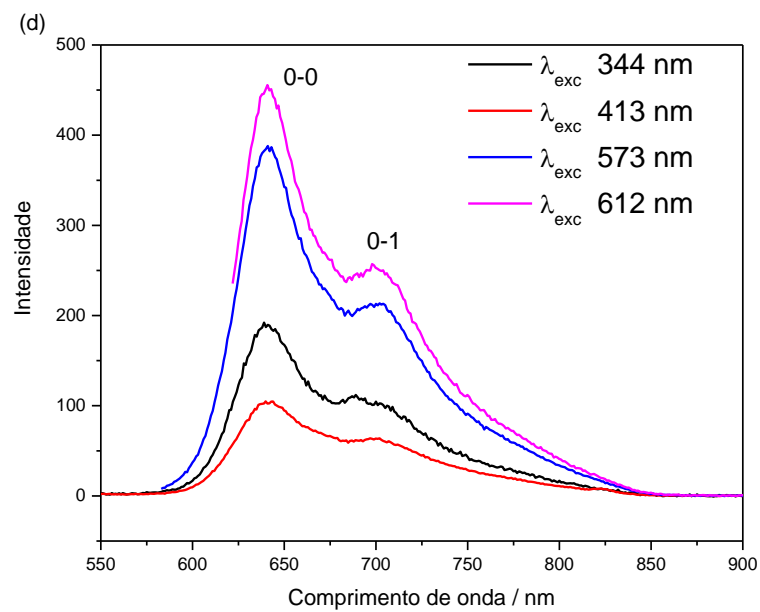
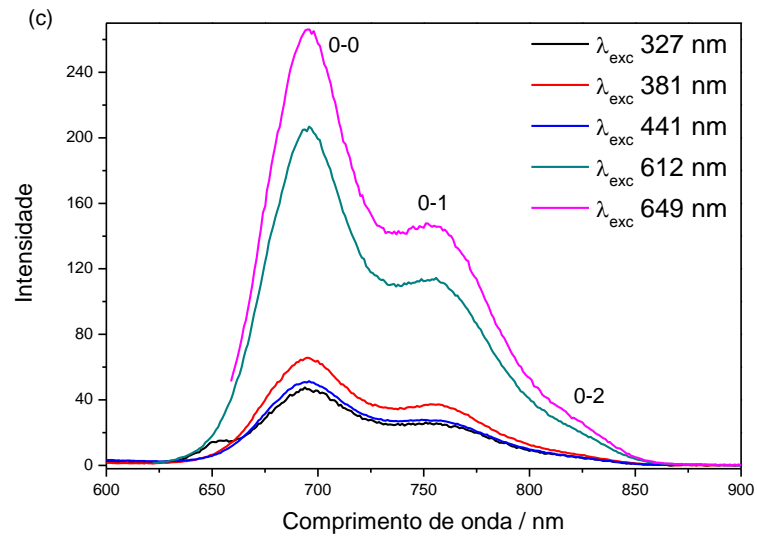
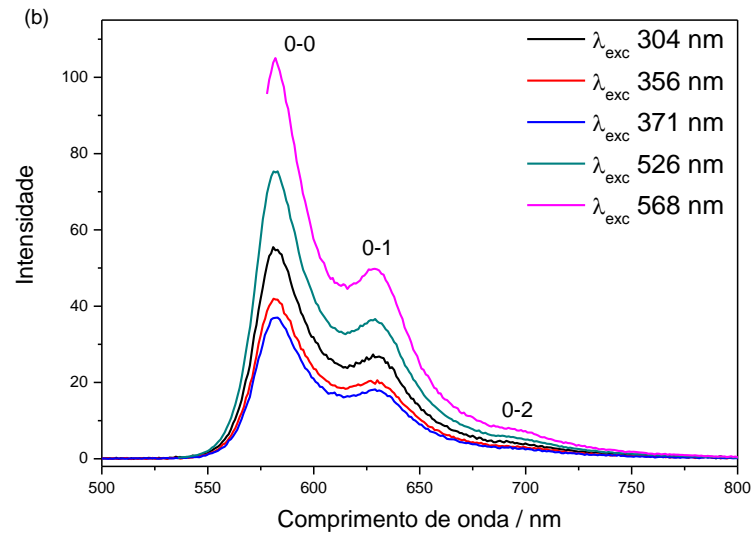
Transição	DPP_Th	DPP_Th_Br	DPP_3Th
0-0	564 nm	581 nm	697 nm
0-1	607 nm	628 nm	750 nm
0-2	659 nm	697 nm	812 nm
Deslocamento de Stokes	15 nm	14 nm	45 nm

O deslocamento de Stokes observado para o composto DPP_3Th é superior ao apresentado pelos demais compostos (Tabela 9), provavelmente devido a maior interação da molécula com o solvente (CHCl_3) no estado excitado, o que acaba acarretando em um maior deslocamento. Também, segundo Kirkus et al., isto se deve ao fato de que o aumento do número de anéis tiofeno fornece mais caminhos para o decaimento do estado S_1 para o estado S_0 (KIRKUS et al., 2012)

Com o intuito de verificar se o mesmo fluoróforo estava sendo excitado em diferentes comprimentos de onda, espectros de emissão de fluorescência utilizando diferentes energias de excitação, para soluções diluídas, foram registrados e os resultados desta análise estão apresentados na Figura 53.

Figura 53: Espectro de emissão com diferentes excitações para o DPP_Th* (a), DPP_Th_Br* (b), DPP_3Th* (c) e pDPP_3Th (d). *C = 0,0080 mg mL⁻¹.





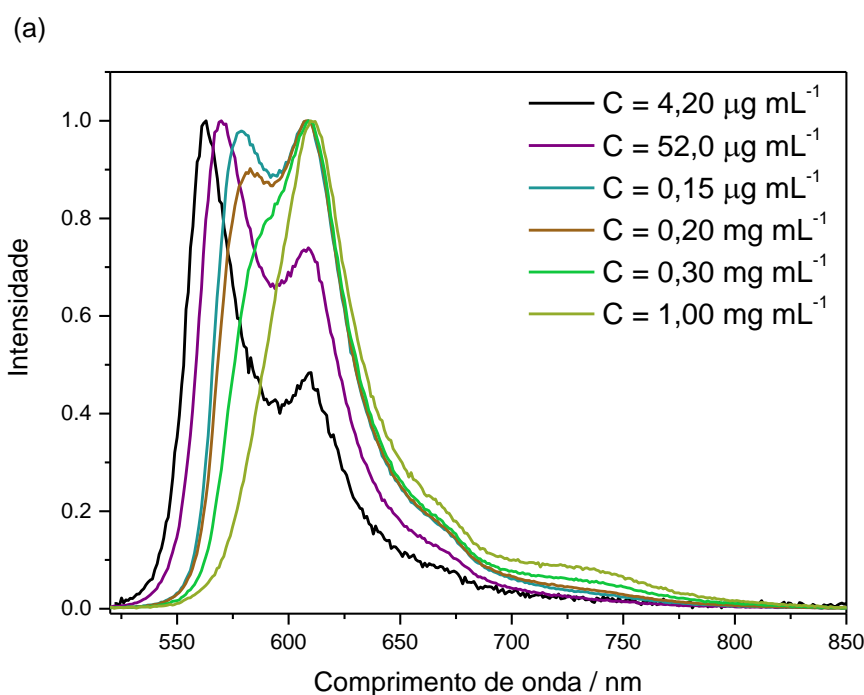
Fonte: O autor.

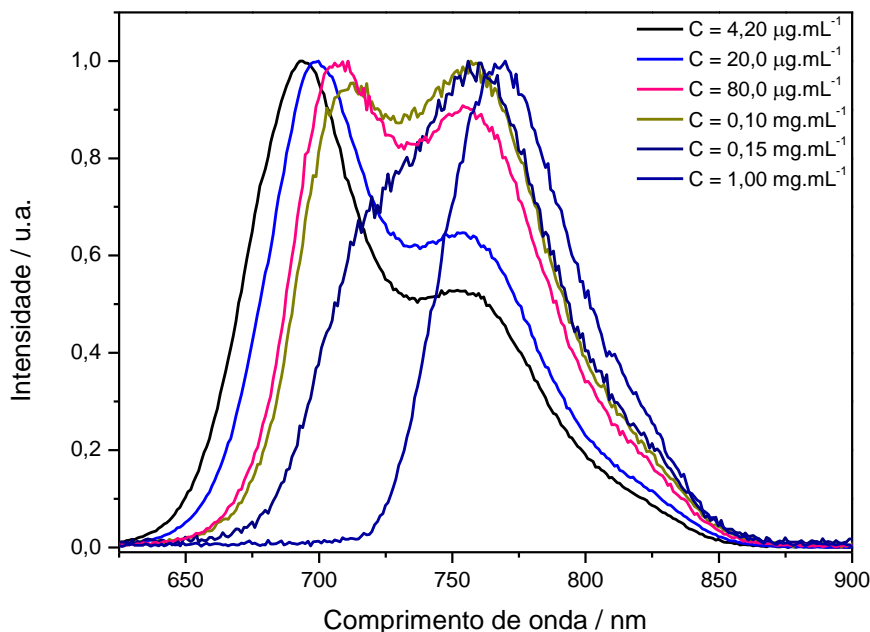
Analisando os resultados é possível observar que os espectros de cada composto são idênticos e que independem do comprimento de onda de excitação utilizado. Isto é um indicativo que o processo de decaimento radiativo ocorre sempre a partir do mesmo estado excitado, ou seja são transições 0-0, 0-1 e 0-2, conforme sugerido pelos resultados analisados.

O efeito da concentração na formação de agregados também foi estudado através da espectroscopia de emissão de fluorescência. Os resultados obtidos para o DPP_Th e DPP_3Th são apresentados na Figura 54.

No espectro do DPP_Th (Fig. 53, a) é possível notar que com o aumento da concentração ocorre um deslocamento das bandas e uma diminuição da intensidade da banda 0-0. Ao atingir a concentração de $1,00 \text{ mg mL}^{-1}$ a transição 0-0 não é detectada, registrando-se somente a transição 0-1. Esta observação pode estar associada a presença de agregados, os quais são formados nas soluções mais concentradas. O mesmo comportamento foi observado nos espectros do DPP_3Th (Fig. 53, b).

Figura 54: Efeito da concentração da solução no espectro de emissão de fluorescência dos derivados de DPP. DPP_Th (a); DPP_3Th (b). $\lambda_{exc} = 612 \text{ nm}$





Fonte: O Autor.

Inúmeras análises envolvendo o registro dos espectros de emissão de fluorescência dos derivados do DPP na forma de filme foram realizadas; porém, não foi possível obter resultados satisfatórios devido a fraca emissão de fluorescência apresentada pelos compostos na forma de filme.

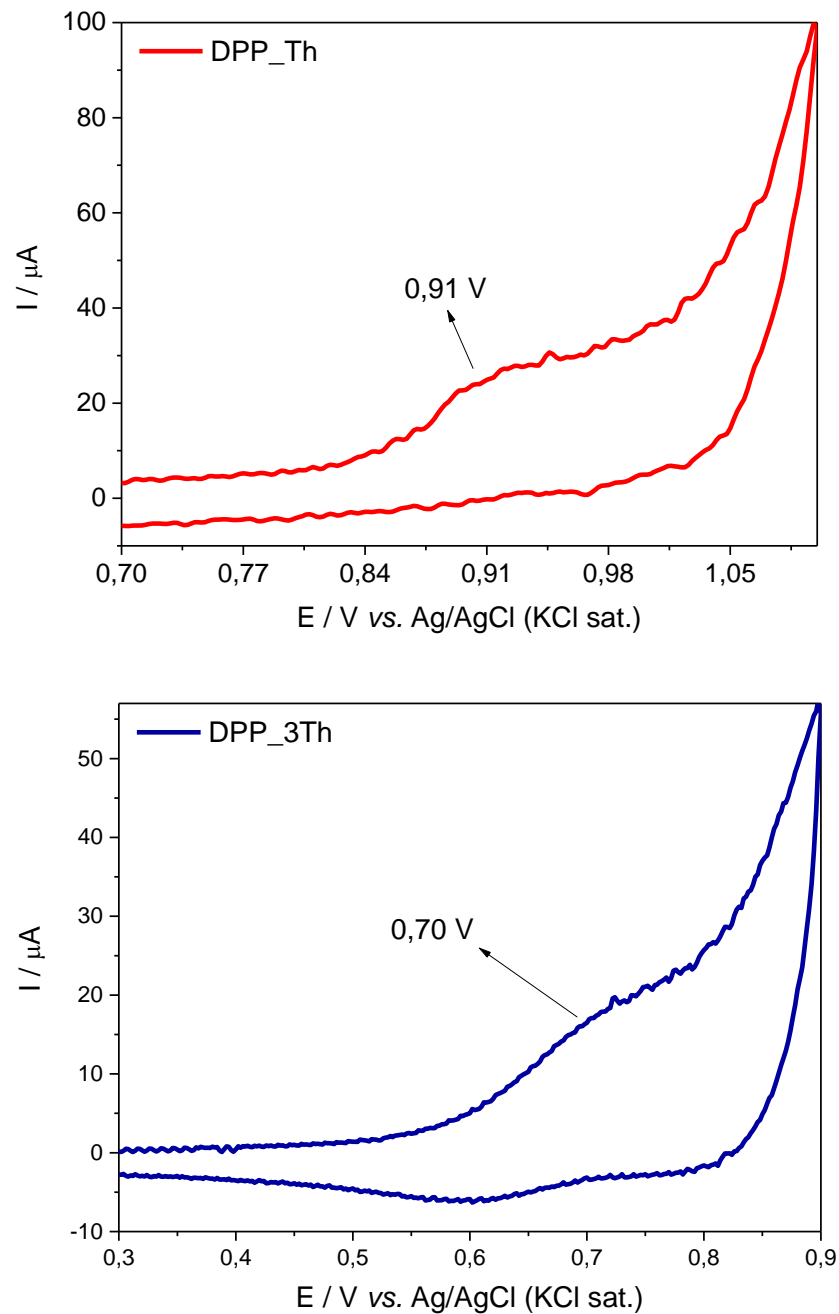
Não foi possível realizar o estudo da influência da concentração no espectro de emissão do pDPP_3Th devido à baixa solubilidade apresentada pelo copolímero.

5.5. Voltametria Cíclica

Estudos preliminares envolvendo a caracterização eletroquímica do DPP_Th e DPP_3Th foram realizados através da técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos dos filmes desses compostos sobre um eletrodo de platina estão representados na Figura 55. Observando-se a região de potenciais positivos, nota-se um processo de oxidação em 0,91 V para o DPP_Th e em 0,70 V para o DPP_3Th. Ao inverter o sentido da varredura, nenhum processo de redução foi

detectado, o que sugere que a oxidação desses compostos apresenta um caráter irreversível.

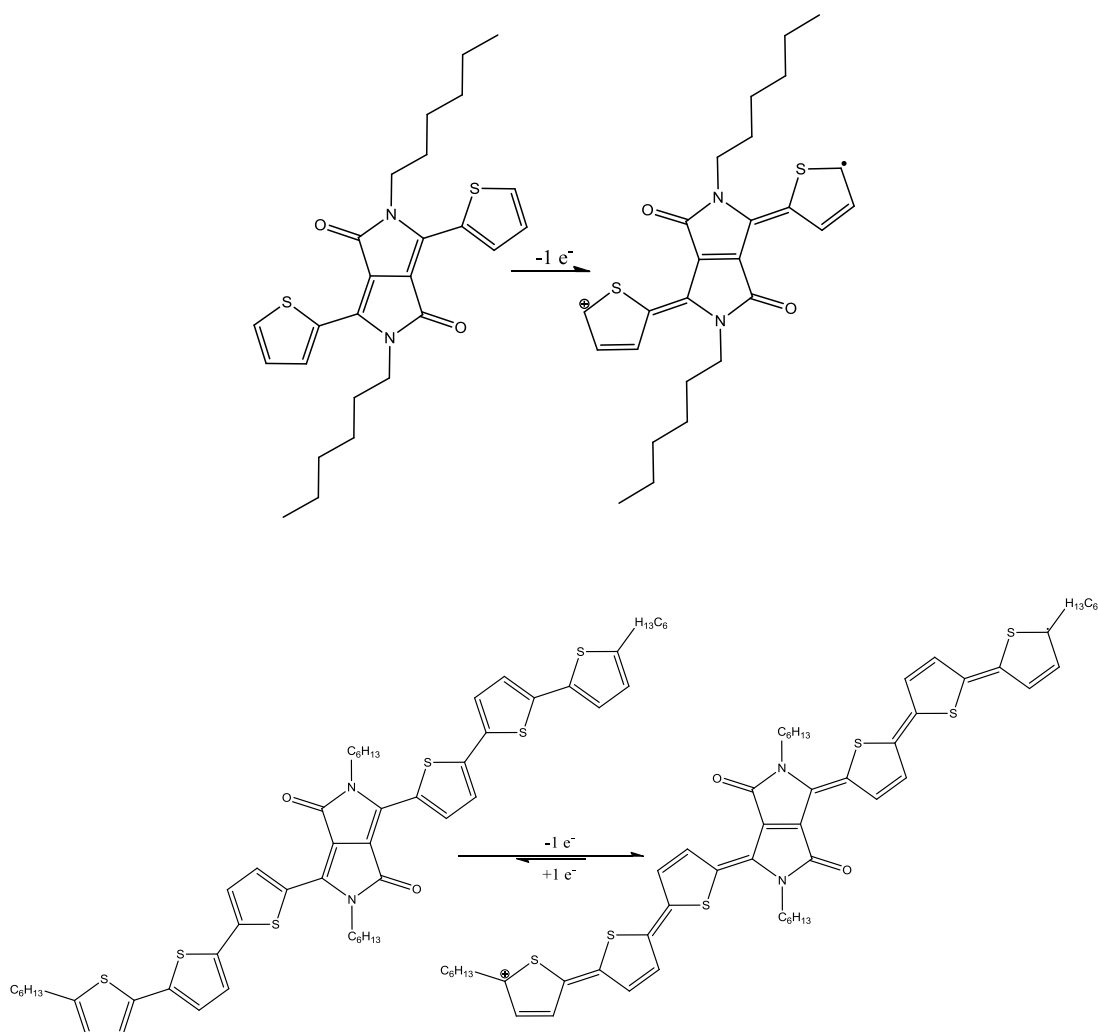
Figura 55: Voltamogramas cíclicos do DPP_Th e do DPP_3Th. Eletrólito de suporte: hexafluoroborato de tetrabutilamônio (NBu_4BF_6) 0,1 mol/L em acetonitrila. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: O autor

O processo de oxidação em polímeros conjugados (e moléculas conjugadas) pode levar a formação de pólarons. Os pólarons, do ponto de vista químico, são cátions radicais e o conhecimento sobre sua estabilidade é de grande importância. O mecanismo de formação dessa espécie está proposto na Figura 56.

Figura 56: Mecanismo proposto para a formação de pólarons no DPP_Th e no DPP_3Th.



Fonte: O autor

Devido ao caráter irreversível do processo de oxidação dos compostos estudados, não foi possível estudar a estabilidade eletroquímica dos pólarons formados nesses compostos.

Através dos dados do potencial de oxidação, o nível de energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO foram calculados através das equações 3 e 4 (PEI et al., 2011):

$$E_{HOMO}^{ec} = -e(E_{ox}^{tangente} + 4,73) \quad \text{Equação (3)}$$

$$E_{LUMO}^{opt} = E_{HOMO}^{ec} + E_g^{opt} \quad \text{Equação (4)}$$

Os valores encontrados para o DPP_Th e DPP_3Th estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Níveis de energia para dos orbitais de fronteira do DPP_Th e DPP_3Th.

Derivado	HOMO / eV	LUMO / eV	Eg^{opt} / eV
DPP_Th	-5,58	-3,71	1,87
DPP_3Th	-5,32	-3,76	1,56

Os valores encontrados neste trabalho são coerentes com os reportados para moléculas semelhantes. Por exemplo, Tang e colaboradores relataram um HOMO de -5,2 eV e um LUMO de -3,7 eV para uma molécula semelhante ao DPP_3Th. (TANG et al., 2017)

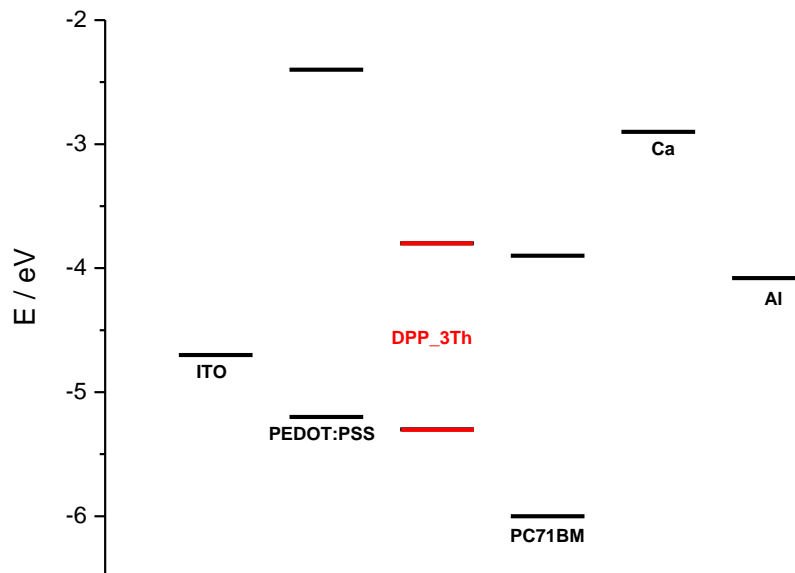
5.6. Células solares orgânicas

Em parceria com o Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC / USP) foram construídas células solares de bicamada e de heterojunção de volume com a molécula de DPP_3Th.

A eficiência de um dispositivo em converter energia solar em elétrica depende do potencial de circuito aberto (V_{oc}), da corrente de curto circuito (I_{sc}) e do fator de preenchimento (FF). Elevados valores destes três parâmetros sinalizam um alto fator de eficiência de conversão do dispositivo (η). A nível molecular, uma forma de se otimizar um dispositivo fotovoltaico é através da escolha de materiais que apresentem

níveis de energia adequados. A Figura 57 apresenta o diagrama de energia do dispositivo construído, onde é possível verificar que o DPP_3Th pode ser utilizado como camada ativa em uma célula solar de heterojunção volumétrica (ou bicamada) com a configuração ITO/PEDOT:PSS/DPP_3Th:PC₇₁BM/Ca/Al. Para célula com a arquitetura de bicamada, foi evaporado C₇₀ sobre o filme de DPP_3Th. Assim, a configuração do dispositivo bicamada era ITO/PEDOT:PSS/DPP_3Th:C₇₀/Al.

Figura 57: Representação esquemática do diagrama de energia do dispositivo construído na configuração de heterojunção volumétrica (no dispositivo bicamada foi utilizado C₇₀ no lugar do PC₇₁BM. C₇₀: HOMO = -6,2 eV e LUMO = -4,6 eV).



Fonte: O autor.

Na Figura 58 estão representadas as curvas J - V dos dispositivos no escuro e sob iluminação. Observa-se que no escuro não há passagem de corrente elétrica no circuito, visto que sem iluminação não há a geração do éxciton. Após a iluminação, gera-se o éxciton, o qual pode vir a sofrer um processo de dissociação na interface DPP_3TH/PC₇₁BM (ou C₇₀). Em seguida, os portadores fotogerados difundem na camada ativa, sendo possível a coleta dos portadores nos respectivos eletrodos. Os parâmetros obtidos através destes dados estão apresentados na Tabela 11.

Os resultados obtidos, apesar de apresentarem um baixo valor de eficiência, são promissores, visto que o potencial de circuito aberto apresentado pelo dispositivo

bicamada foi elevado ($V_{oc} = 0,72 \text{ V}$). Esse parâmetro reflete o alinhamento dos níveis de energia do DPP_3Th e do C₇₁, pois está relacionado com a diferença de energia entre o HOMO do derivado do DPP e o LUMO do C₇₁.

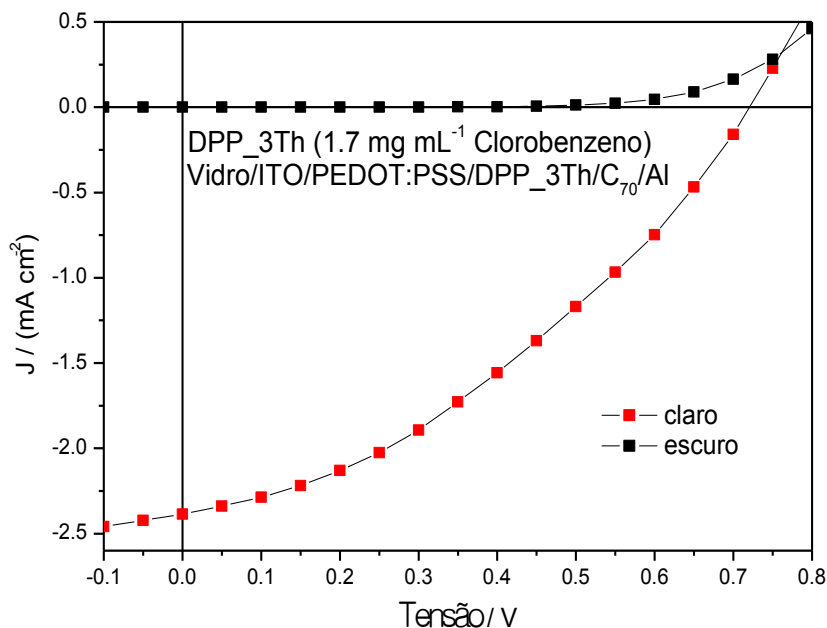
Em relação a corrente de curto circuito, como este parâmetro possui uma dependência com a morfologia da camada ativa, diferentes condições de processamento, levando em consideração a espessura do filme, razão polímero:PC₇₁BM (no caso da célula de heterojunção volumétrica) e uso de aditivos deverão ser analisadas a fim de aumentar o valor da corrente de curto-circuito.

Tabela 11: Parâmetros dos dispositivos construídos.

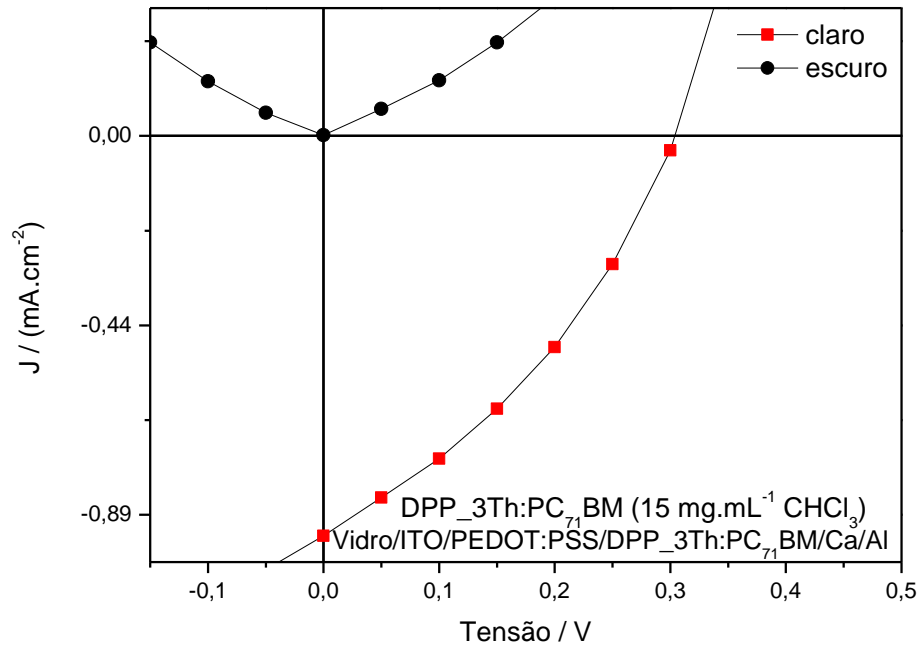
Configuração	$J_{sc} / (\text{mA cm}^{-2})$	V_{oc} / V	$\eta / \%$
ITO/PEDOT:PSS/DPP_3Th:C ₇₀ /Al	2,4	0,72	0,61
ITO/PEDOT:PSS/DPP_3Th:PC ₇₁ BM/Ca/Al	0,94	0,3	0,10

Figura 58: Curvas $J \times V$ dos dispositivos montados na geometria de bicamada (a) e heterojunção de volume (b).

(a)



(b)



Fonte: O autor.

6. CONCLUSÃO

A busca constante por novas matrizes energéticas, que sejam isentas de emissão de dióxido de carbono e tenham o mínimo de impacto ambiental coloca as pesquisas em energia renovável a frente do cenário científico. Entre estas fontes, a energia solar vem se destacando devido a possibilidade de obtenção de energia de uma fonte limpa e altamente disponível.

O escopo deste trabalho, que foi a síntese e caracterização de derivados do dicetopirrolpirrol (DPP), visando uma aplicação em dispositivos optoeletrônicos, foi atingido. Um dos compostos estudados, o DPP_3Th, apresentou valores de potencial de circuito aberto elevados ($V_{oc} = 0,72$ V), quando utilizado em uma célula solar na configuração de bicamada.

As reações de síntese dos compostos obtidos (DPP_Th, DPP_Th_Br e DPP_3Th) são reprodutíveis e proporcionam, após procedimentos de purificação, materiais com grau de pureza compatíveis com a aplicação desejada.

Os estudos envolvendo as técnicas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e de emissão de fluorescência indicaram que a adição dos anéis de tiofeno a molécula do DPP_Th levaram a um deslocamento batocrômico dos perfis de absorção e emissão, de cerca de 150 nm e 140 nm, respectivamente. Esses deslocamentos sugerem que no DPP_3Th o ângulo de torção entre os anéis de tiofeno adjacentes é pequeno, possibilitando uma sobreposição de orbitais maior a longo da molécula. Os espectros de absorção dos filmes dos derivados de DPP sugerem que, no estado sólido há a formação de agregados do tipo *J* no DPP_Th e DPP_Th_Br, e agregados do tipo *H* e *J* no filme de DPP_3Th. A presença desses agregados é benéfica do ponto de vista do transporte de carga, pois os agregados facilitam o transporte de carga intermolecular. Esses agregados também foram detectados nos espectros de emissão de fluorescência das soluções concentradas dos compostos.

O efeito do aumento do número de anéis de tiofeno no DPP também foi verificado através da técnica de voltametria cíclica. O aumento levou a uma diminuição da energia de banda proibida de 0,31 eV (de 1,87 eV para 1,56 eV). A adição dos anéis de tiofeno modificou a energia do HOMO (de -5,58 eV para -5,32 eV). Essas mudanças estão de acordo com o fato de que o tiofeno atua, quando ligado ao DPP, como um segmento doador de elétrons.

Os resultados preliminares obtidos para o copolímero foram insatisfatórios, devido à baixa solubilidade apresentada. Apesar desse resultado, pode-se afirmar que o objetivo do trabalho foi concluído, havendo a perspectiva de utilização dos compostos em trabalhos futuros.

7. TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados ao longo deste trabalho de Dissertação de Mestrado, propõem-se os seguintes estudos:

- Síntese de um derivado de tiofeno com diferentes grupos alquílicos (ou alcóxido) na posição 3, visando sua utilização na reação de copolimerização com o DPP;
- Determinação de parâmetros cristalográficos do DPP_3Th;
- Estabilidade eletroquímica dos derivados sintetizados;
- Otimização dos parâmetros envolvidos na confecção de uma célula solar.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, S. et al. Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 14932–14944, 12 set. 2012.

ASHRAF, R. S. et al. Chalcogenophene comonomer comparison in small band gap diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers for high-performing field-effect transistors and organic solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 3, p. 1314–1321, 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [s.l.] Bookman, 2012.

BARTESAGHI, D. et al. Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 7083, 7 dez. 2015.

BERGQVIST, J. et al. Asymmetric photocurrent extraction in semitransparent laminated flexible organic solar cells. **npj Flexible Electronics**, n. October 2017, 2018.

BIJLEVELD, J. C. et al. Efficient Solar Cells Based on an Easily Accessible Diketopyrrolopyrrole Polymer. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. E242–E246, 15 set. 2010.

BLOM, P. W. M. et al. Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 12, p. 1551–1566, 2007.

BRABEC, C. J. et al. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 22, n. 34, p. 3839–3856, 8 set. 2010.

BUJAK, P. et al. Polymers for electronics and spintronics. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 23, p. 8895–8999, 2013.

BURA, T.; BLASKOVITS, J. T.; LECLERC, M. Direct (Hetero)arylation Polymerization: Trends and Perspectives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 32, p. 10056–10071, 17 ago. 2016.

CARSTEN, B. et al. Examining the Effect of the Dipole Moment on Charge Separation in Donor–Acceptor Polymers for Organic Photovoltaic Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 50, p. 20468–20475, 21 dez. 2011.

CHANDRAN, D.; LEE, K.-S. Diketopyrrolopyrrole: A versatile building block for organic photovoltaic materials. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 3, p. 272–283, 7 mar. 2013.

CHENG, Y.-J.; YANG, S.-H.; HSU, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)**, v. 109, n. 11,

p. 5868–5923, 2009.

CHIECHI, R. C. et al. Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling. **Biochemical Pharmacology**, v. 16, n. 7–8, p. 281–289, 2013.

CHOI, H. et al. Small-bandgap polymer solar cells with unprecedented short-circuit current density and high fill factor. **Advanced Materials**, v. 27, n. 21, p. 3318–3324, 2015.

COUTINHO, D. J. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 18 jun. 2015.

DOU, L. et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 180–185, 12 mar. 2012a.

DOU, L. et al. Systematic Investigation of Benzodithiophene- and Diketopyrrolopyrrole-Based Low-Bandgap Polymers Designed for Single Junction and Tandem Polymer Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 24, p. 10071–10079, 20 jun. 2012b.

GŁOWACKI, E. D. et al. Hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole (DPP) pigments as organic semiconductors. **Organic Electronics**, v. 15, n. 12, p. 3521–3528, dez. 2014.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, 2007.

GUO, X. et al. Thieno[3,4- c]pyrrole-4,6-dione-based donor - Acceptor conjugated polymers for solar cells. **Macromolecules**, v. 44, n. 2, p. 269–277, 2011.

GUO, Z. et al. Exploring photophysical processes in a ternary-blended polymer solar cell. **Polymer**, v. 153, p. 398–407, 2018.

H: SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, CK. CHIANG, A. H. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.

HE, Z. et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. **Nature Photonics**, v. 6, n. 9, p. 591–595, 19 set. 2012.

HEEGER, ALAN J. ; MACDIARMID, ALAN G. ; SHIRAKAWA, H. Conductive polymers. **The Nobel Prize in Chemistry 2000**, p. 1–16, 1974.

HENDRIKS, K. H. et al. High-molecular-weight regular alternating diketopyrrolopyrrole-based terpolymers for efficient organic solar cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 32, p. 8341–8344, 2013.

HESTAND, N. J.; SPANO, F. C. Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 2, p. 341–350, 2017.

HEUVEL, R. et al. The effect of side-chain substitution on the aggregation and photovoltaic performance of diketopyrrolopyrrole-alt-dicarboxylic ester bithiophene polymers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 42, p. 20904–20915, 2018.

HU, Z. et al. Towards a bright future: polymer solar cells with power conversion efficiencies over 10%. **Science China Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 571–582, 1 maio 2017.

INGANÄS, O. et al. Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 79, n. 1, p. 31–35, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Electricity generation from renewables by source**. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Renewables&indicator=RenewGenBySource&mode=chart&dataTable=RENEWABLES>>. Acesso em: 6 mar. 2019.

JIA, J. et al. N-Type Self-Doped Water/Alcohol-Soluble Conjugated Polymers with Tailored Energy Levels for High-Performance Polymer Solar Cells. **Macromolecules**, v. 51, n. 6, p. 2195–2202, 2018.

KANIMOZHI, C. et al. Synthesis of Diketopyrrolopyrrole-containing Copolymers: A Study of Their Optical and Photovoltaic Properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 9, p. 3095–3103, 2010.

KARSTEN, B. P.; JANSSEN, R. A. J. Chain length dependence in diketopyrrolopyrrole/thiophene oligomers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 5, p. 515–520, 2011.

KASHA, M.; RAWLS, H. R.; EL-BAYOUMI, M. A. The exciton model in molecular spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 11, n. 3–4, p. 371–392, 1965.

KETTLE, J. et al. Solar Energy Materials & Solar Cells Optimisation of PCPDTBT solar cells using polymer synthesis with Suzuki coupling. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2186–2193, 2011.

KIPPELEN, B.; BRÉDAS, J.-L. Organic photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 3, p. 251, 2009.

KIRKUS, M. et al. Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: Joint J- and H-type aggregation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 30, p. 7927–7936, 2012.

KUWABARA, J.; YAMAGATA, T.; KANBARA, T. Solid-state structure and optical properties of highly fluorescent diketopyrrolopyrrole derivatives synthesized by cross-coupling reaction. **Tetrahedron**, v. 66, n. 21, p. 3736–3741, 2010.

KWON, J. et al. Utilization of simply alkylated diketopyrrolopyrrole derivative as a p - channel semiconductor for organic devices. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 240–246, 2015.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2nd. ed. Baltimore, Maryland: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

LI, G.; CHANG, W. H.; YANG, Y. Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 8, p. 1–13, 2017.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 153–161, 1 mar. 2012.

LI, W. et al. Wide band gap diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers incorporating biphenyl units applied in polymer solar cells. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 6, p. 679–681, 2014.

LI, W. et al. Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. **Accounts of Chemical Research**, v. 49, n. 1, p. 78–85, 2016.

LIU, S. Y. et al. C-H activation: Making diketopyrrolopyrrole derivatives easily accessible. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 8, p. 2795–2805, 2013.

LO, C. K. et al. Langmuir–Blodgett Thin Films of Diketopyrrolopyrrole-Based Amphiphiles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 14, p. 11995–12004, 11 abr. 2018.

LUCARELLI, J. et al. “N-alkyl diketopyrrolopyrrole-based fluorophores for luminescent solar concentrators: Effect of the alkyl chain on dye efficiency”. **Dyes and Pigments**, v. 135, p. 154–162, 2016.

MENG, L. et al. SI_Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. **Science**, 2018.

MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.

NAIK, M. A. et al. Influence of side-chain on structural order and photophysical properties in thiophene based diketopyrrolopyrroles: A systematic study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 50, p. 26128–26137, 2012.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. **Best Research-Cell Efficiency Chart**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 6 mar. 2019.

OSTROVERKHOVA, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 23 nov. 2016.

PEI, J. et al. A low band gap donor-acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: Synthesis and photovoltaic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 385–393, 2011.

PONNAPPA, S. P. et al. Investigation of thiophene flanked diketopyrrolopyrrole monomers with straight and branched alkyl chains and their electropolymerization

study. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 14, p. 2707–2718, 2017.

RODRIGUES, P. C. et al. Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene–Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 12 abr. 2012.

ROSALES CARREÓN, J.; WORRELL, E. Urban energy systems within the transition to sustainable development. A research agenda for urban metabolism. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 132, n. May 2016, p. 258–266, 2018.

SAHU, D. et al. Synthesis and applications of novel low bandgap star-burst molecules containing a triphenylamine core and dialkylated diketopyrrolopyrrole arms for organic photovoltaics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 7945, 2012.

SHIN, J. et al. Bis(thienothiophenyl) diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers with various branched alkyl side chains and their applications in thin-film transistors and polymer solar cells. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 5, p. 3280–3288, 2015.

SMITH, B. C. **INFRARED SPECTRAL INTERPRETATION: A Systematic Approach**. 1ª Edição ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.

SPANO, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 3, p. 429–439, 16 mar. 2010.

SPANO, F. C.; SILVA, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 477–500, 2014.

SU, Y.-W.; LAN, S.-C.; WEI, K.-H. Organic photovoltaics. **Materials Today**, v. 15, n. 12, p. 554–562, dez. 2012.

SUZUKI, A. Carbon-carbon bonding made easy. **Chemical Communications**, n. 38, p. 4759–4763, 2005.

SWAGER, T. M. 50th Anniversary Perspective: Conducting/Semiconducting Conjugated Polymers. A Personal Perspective on the Past and the Future. **Macromolecules**, v. 50, n. 13, p. 4867–4886, 11 jul. 2017.

TANG, A. et al. Design of Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Small Molecules for Organic-Solar-Cell Applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 2, 2017.

VAK, D. et al. Reverse gravure coating for roll-to-roll production of organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 149, p. 154–161, 2016.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. segunda ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

WANG, P. et al. Air-stable ambipolar organic field-effect transistors based on naphthalenediimide–diketopyrrolopyrrole copolymers. **RSC Advances**, v. 5, n. 25, p. 19520–19527, 2015.

WAWRZINEK, R. et al. Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 678–685, 2017.

WIOSNA-SALYGA, G. et al. Diketopyrrolopyrroles disubstituted with alkylated thiophenes: effect of the donor unit size and solubilizing substituents on their redox, photo- and electroluminescence properties. **RSC Adv.**, v. 5, n. 73, p. 59616–59629, 2015.

YAMAGATA, H.; SPANO, F. C. Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies: The HJ-aggregate model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 18, p. 184901, 14 maio 2012.

YAN, C. et al. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. **Nature Publishing Group**, v. 3, p. 1–19, 2018.

YOU, J. et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. **Nature Communications**, v. 4, n. 1, p. 1446, 5 dez. 2013.

YU, H. et al. Effect of the alkyl spacer length on the electrical performance of diketopyrrolopyrrole-thiophene vinylene thiophene polymer semiconductors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 44, p. 11697–11704, 2015.

YUE, W. et al. Novel NIR-absorbing conjugated polymers for efficient polymer solar cells: Effect of alkyl chain length on device performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 15, p. 2199–2206, 2009.

ZHANG, Z. G.; WANG, J. Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4178–4187, 2012.

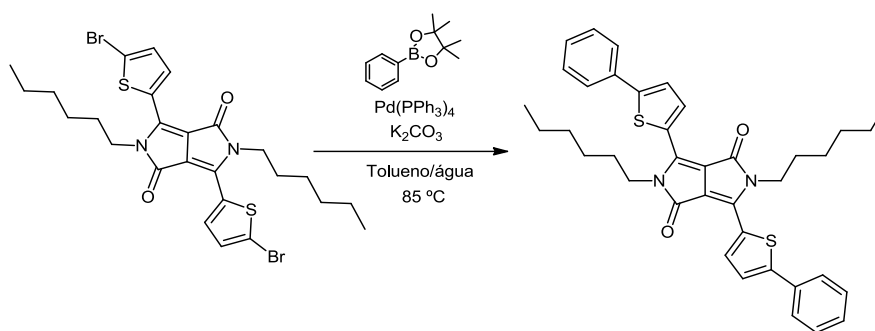
ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 607–632, 2012.

ZHOU, Y. et al. Diketopyrrolopyrrole assembly into J-aggregates. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 29, n. 12, p. 689–699, 2016.

ANEXO 1 – Procedimentos e Resultados para o DPP_Th_Br

Síntese do 2,5-dihexil-3,6-bis(4-feniltiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_Th_Ph)

Figura 1 do anexo 1: Síntese do DPP_Th_Ph.



Fonte: O autor

A síntese do 2,5-dihexil-3,6-bis(4-feniltiofen-2-il)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP_Th_Ph) foi realizada de acordo com o procedimento descrito a seguir: em um balão de fundo redondo, 0,10 g (0,16 mmol) de DPP_Th_Br e 0,1054 g (0,38 mmol) de 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-1,3,2-dioxaborolano foram adicionados, selados com septo de borracha e sofreram três ciclos de troca de atmosfera, alternando vácuo e injeções de nitrogênio de pureza 4.6. Após isto foi realizada em um tubo de ensaio uma mistura de 2 mL de solução de K₂CO₃ 2 mol.L⁻¹ (4 mmol), 2 mL de tolueno e 3 gotas de Aliquat 336, que foram posteriormente adicionados ao ambiente reacional com seringa. O sistema foi deixado então, sob circulação de nitrogênio, durante 30 minutos.

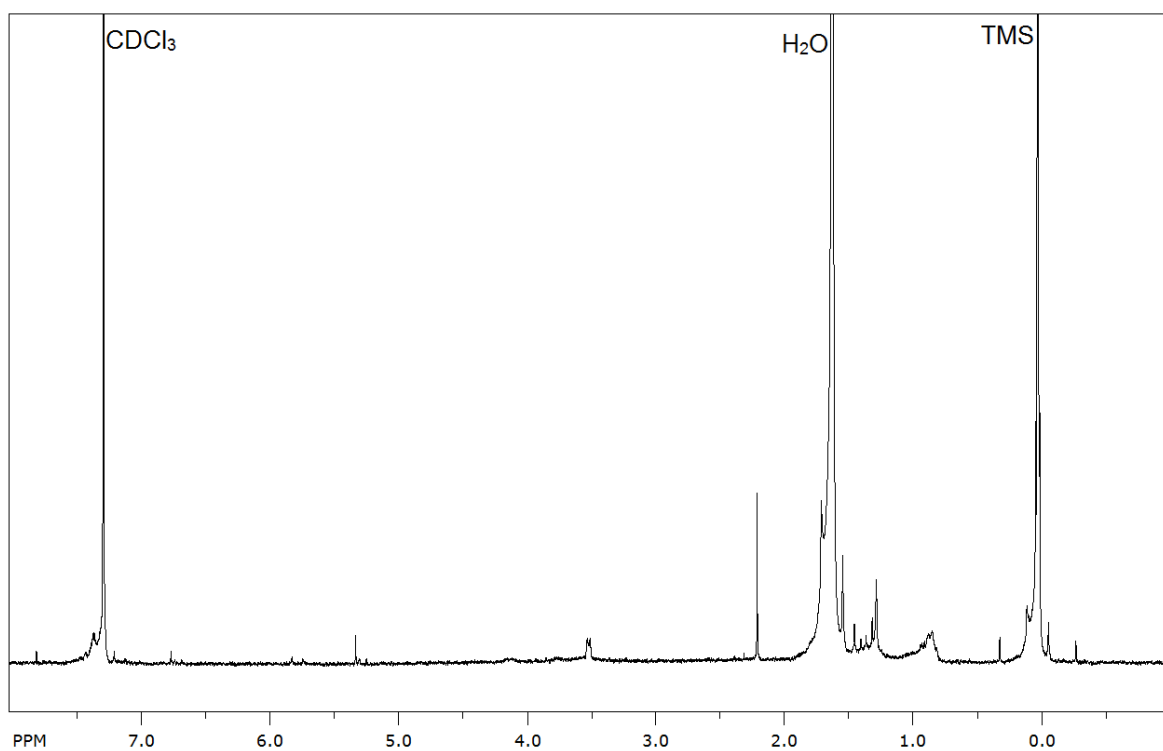
Após este tempo foram pesados 0,02g (0,0212 mmol) de Tetraquis Trifenilfosfina paládio 0 (Pd(PPh₃)₄) que foi solubilizado em 1 mL de tolueno e adicionado com seringa. A temperatura foi então elevada a 85 °C e o sistema foi mantido sob agitação por 24 horas. Após este período o balão foi resfriado a temperatura ambiente e os compostos obtidos foram recristalizados com metanol, filtrados, secos e seguiram para cromatografia em coluna. A cromatografia foi

realizada 3 vezes, utilizando primeiramente sílica gel Sigma-Aldrich de 230-400 mesh, com uma fase móvel de 3/7 diclorometano/hexano, em seguida fase móvel de diclorometano/hexano em fração 2/8 e por ultimo com clorofórmio puro. Após a purificação foi obtido um sólido roxo escuro, que em solução se torna uma fração rosa, com fluorescência no vermelho.

ANEXO 2 - Resultado de RMN obtido para o pDPP_3Th

A análise de espectroscopia de RMN para o pDPP_3Th não apresentou os picos correspondentes aos tiofenos e ao DPP, que deveriam surgir entre 7 e 9 ppm. Isto ocorre devido à baixa solubilidade do composto em clorofórmio, fazendo com que a análise abaixo, mesmo com 256 scans, não apresente os picos característicos do polímero.

Figura 1 do anexo 2: Espectro de RMN para o pDPP_3Th



Fonte: O autor